



HAL
open science

Confinement nanométrique unidimensionnel d'électrolytes au sein de nanotubes de carbone : des batteries “ Tout-Solide ” Lithium-Métal-Polymère à température ambiante

Camille Pinchart

► **To cite this version:**

Camille Pinchart. Confinement nanométrique unidimensionnel d'électrolytes au sein de nanotubes de carbone : des batteries “ Tout-Solide ” Lithium-Métal-Polymère à température ambiante. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY097 . tel-04086857

HAL Id: tel-04086857

<https://theses.hal.science/tel-04086857v1>

Submitted on 2 May 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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : PHYS - Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Unité de recherche : Laboratoire Léon Brillouin

Confinement nanométrique unidimensionnel d'électrolytes au sein de nanotubes de carbone : des batteries « Tout-Solide » Lithium-Métal-Polymère à température ambiante

One-dimensional nanoscale confinement of electrolytes within carbon nanotubes: Lithium-Metal-Polymer 'All-Solid' batteries at room temperature

Présentée par :

Camille PINCHART

Direction de thèse :

Jean-Marc ZANOTTI
CEA

Directeur de thèse

Raphael RAMOS
chercheur, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Quentin BERROD
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

ARNAUD DESMEDT
Directeur de recherche, CNRS DELEGATION AQUITAINE

JEAN LE BIDEAU
Professeur des Universités, UNIVERSITE DE NANTES

Thèse soutenue publiquement le **20 décembre 2022**, devant le jury composé de :

ARNAUD DESMEDT
Directeur de recherche, CNRS DELEGATION AQUITAINE

Rapporteur

JEAN LE BIDEAU
Professeur des Universités, UNIVERSITE DE NANTES

Rapporteur

FANNIE ALLOIN
Directeur de recherche, CNRS DELEGATION ALPES

Examinatrice

MARGAUD LECUYER
Ingénieur docteur, BLUE SOLUTIONS

Examinatrice

OLIVIER ISNARD
Professeur des Universités, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Président



Remerciements

Je tiens à remercier mes encadrants qui ont été présents durant cette aventure scientifique. Tout d'abord, le Dr. Jean-Marc ZANOTTI, Directeur de recherche au laboratoire Léon Brillouin - CEA Paris-Saclay, qui m'a fait confiance pour ces trois ans de thèse. Il m'a fait découvrir le monde merveilleux des neutrons et des grands instruments.

Je remercie le Dr. Raphael RAMOS, Chercheur au sein du LITEN – CEA Grenoble, co-directeur de cette thèse, il m'a permis de réaliser des croissances de NTC-VA alors que l'activité était déjà sur la fin au CEA de Grenoble. Nous étions dans les derniers utilisateurs, et j'espère que cette technologie ne disparaîtra pas totalement du CEA de Grenoble car pour moi, elle dispose d'un potentiel technologique très important.

J'adresse tous mes remerciements au Dr. Quentin BERROD, chargé de recherche au CNRS travaillant à l'IRIG au sein de l'équipe SYMMES au CEA Grenoble, co-encadrant de cette thèse. J'ai beaucoup appris à tes côtés durant ces trois années, je te remercie pour ta disponibilité, ta vivacité, ta curiosité, tes conseils et ta volonté de faire avancer les choses. J'ai pu découvrir à quoi peut ressembler une vie de jeune chercheur, qui s'occupe en même temps de deux jeunes enfants, et cela semblait parfois être plus qu'épuisant (je ne parle pas forcément de Nino et moi).

J'exprime ma gratitude à l'ensemble des membres du jury. Au Dr. Arnaud DESMEDT, Directeur de recherche au CNRS à l'ISM de Bordeaux et au Pr. Jean LE BIDEAU, Professeur des Universités, à l'Institut Jean Rouxel de Nantes qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie le Dr. Fannie ALLOIN, Directeur de recherche au CNRS, LEPMI de Grenoble, le Dr. Margaud LECUYER, Responsable Innovation Electrochimie à Blue Solutions à Quimper et le Pr. Olivier ISNARD, Professeur des Universités à l'UGA, Grenoble. La discussion scientifique lors de la soutenance fut très intéressante et enrichissante, je vous en remercie. Enfin, je remercie les Drs. Marie PLAZANET et Etienne QUESNEL, membres du comité de suivi de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens à remercier aussi tous les collaborateurs avec lesquels j'ai pu travailler durant ces trois ans de thèse. Le Dr. Patrick JUDENSTEIN pour ces nombreuses expériences en RMN (plus que complexes !), sa disponibilité et sa joie de vivre rendaient nos expériences neutrons toujours captivantes. Le Dr. Didier LAIREZ, sans qui il n'aurait pas été possible de réaliser les mesures de transport ionique de grandes précisions. Le Dr. Alexis CHENEVIER, avec qui j'ai pu réaliser la synthèse d'AAO.

J'exprime ma gratitude aux différents laboratoires qui m'ont accueilli au cours de cette thèse. Le laboratoire Léon Brillouin duquel je dépendais au CEA de Saclay. L'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (IRIG) et son équipe SYMMES au sein de laquelle j'ai effectué la majorité de mes travaux. Je remercie les différents chercheurs de l'Institut Lau

Langevin qui m'ont apporté leurs connaissances et leurs aides durant les différentes expériences réalisées.

Merci aux différents chercheurs, permanents et non permanents de l'équipe du SYMMES ou d'ailleurs, notamment le Dr. Sandrine LYONNARD, le Dr. Claire VILLEVIELLE, le Dr. Quentin JACQUET et encore plein d'autres qui sont des chercheurs motivés, captivants et inspirants.

Je tiens aussi à remercier mes collègues doctorants, ceux qui ont déjà soutenu ou ceux qui sont en bonne voie. Un grand merci au Dr. Nino MODESTO, véritable compagnon de thèse. Nous avons réalisé ensemble, pendant ces trois années, une grande partie des travaux en collaboration, travaux de recherche avec de beaux résultats, d'expériences et de moments de vie qui nous ont permis à tous les deux de devenir docteurs. Je te souhaite de la réussite pour la suite de tes aventures, à vélo, en science ou encore dans l'œnologie !

Merci à tous les amis rencontrés au cours de mes années universitaires. Tout particulièrement à mes collègues de l'IUT de Chimie de Grenoble : Thomas, Neven, Anthony, Adrien, Arthur, Léo, Raphael, Pierre et Ludo. Nous avançons ensemble dans le domaine de la science et dans la vie depuis maintenant quelques années.

Un grand merci à toute ma famille. A mes parents qui m'ont soutenu durant ce doctorat et qui ont pris le temps de relire attentivement ce manuscrit. Merci à mes grands-parents, Jacqueline et Henri, qui ont toujours été présents. Merci à mon frère Nicolas qui ressemble de plus en plus à un scientifique, qui sait peut-être un jour soutiendra-t-il aussi une thèse ?

Et enfin, plein de tendresse pour Sophia qui a toujours été là au cours de ces années de thèse dans les meilleurs moments comme dans les moins bons...

Liste des abréviations :

AAO : Oxyde d'aluminium anodique (Anodic Aluminium Oxide)

ALD : Dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition)

B-V : Bruce et Vincent

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

DNPA : Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Dt : Densité de tubes

DW : Dreamweaver Gold

EDX : Spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

FIB : Sonde ionique focalisée (Focused Ions Beam)

HF-CVD : Dépôt chimique en phase vapeur assistée par filaments chauds (Hot Filaments assisted CVD)

IFWS : Inelastic Fixed Window Scan

LI : Liquide Ionique

LMP : Lithium Métal Polymère

M_c : Masse critique d'enchevêtrement

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en Transmission

MSD : Déplacement carré moyen (Mean-Square Displacement)

M_w : Poids moléculaire

NTC : NanoTubes de Carbone

NTC-VA : NanoTubes de Carbone Verticalement Alignés

OCV : Tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage)

OE : Oxyde d'éthylène

POE : Poly(Oxyde d'Éthylène)

PS : Polystyrène

QENS : Diffusion quasi-élastique des neutrons (Quasi Elastic Neutrons Scattering)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEI : Interface de l'électrolyte solide (Solid Electrolyte Interphase)

SOI : Silicium sur isolant (Silicon On Insulator)

T_g : Température de transition vitreuse (Glass transition temperature)

T_M : Température de fusion (Melting Temperature)

VTF : Vogel-Tammann-Fulcher

Table des matières

Introduction Générale	1
I. Etat de l'art et positionnement de ce travail	7
A. Différents types d'accumulateurs	7
1. Batteries au plomb.....	7
2. Batteries à base de nickel	8
3. Batteries Lithium Ion.....	8
4. D'autres système de stockage d'énergie	10
a) Batteries à flux.....	10
b) Supercondensateurs.....	10
B. Batteries <i>Tout-Solide</i> Lithium Métal	11
1. Principe de fonctionnement et structure	12
2. Différents types de séparateurs/électrolytes dans les batteries lithium métal....	13
a) Séparateurs/électrolytes polymères solides.....	13
b) Séparateurs/électrolytes solides inorganiques.....	16
c) Séparateurs/électrolytes solides composites	18
C. Un séparateur à une dimension composé de nanotubes de carbone ...	23
1. Nanotubes de carbone – confinement général	23
2. Différentes utilisations des nanotubes de carbone	24
3. Effets du confinement dans les nanotubes de carbone	25
4. Electrolytes et confinement.....	26
a) Poly(oxyde d'éthylène).....	26
b) Liquides ioniques (LI).....	30
D. Apport de la thèse aux systèmes déjà existants	33
II. Un séparateur à base de nanotubes de carbone	37
A. Croissance des nanotubes de carbone verticalement alignés.....	37
1. Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone	37
2. Deux mécanismes de croissance : <i>tip-growth</i> et <i>base-growth</i> ¹⁰⁷	38
3. Croissance de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés	39
4. Procédés CVD pour l'obtention de tapis de nanotubes de carbone alignés	40
5. Croissance de NTC-VA par dépôt chimique en phase vapeur assistée par filaments chauds (<i>Hot Filaments assisted CVD – HF-CVD</i>).....	41

a)	Dispositif expérimental pour croissance par HF-CVD	42
b)	Conditions de croissance.....	43
c)	Mesure TEM du diamètre des tubes.....	47
d)	Estimation de la densité des nanotubes dans les tapis de NTC.....	48
B.	D'un tapis de NTC-VA à un séparateur composite unidimensionnel.....	50
C.	Propriétés de surface de la membrane – Mesure angle de goutte	54
1.	Mouillage	54
a)	Etats de mouillage	54
b)	Etats de mouillage composites ¹³⁴	55
c)	Mécanisme d'empalement ¹³⁵	55
2.	Présentation de l'expérience	56
3.	Résultats obtenus	57
4.	Analyse des résultats	59
5.	Conclusion.....	60
D.	Remplissage des nanotubes de carbone	61
1.	Prise de masse.....	61
2.	Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) ¹³⁶	63
a)	Principe.....	63
b)	Modélisation du système : facteur de forme.....	65
c)	Modélisation du système : facteur de structure.....	66
d)	DNPA : Morphologie d'un tapis de NTC	66
e)	Modélisation du signal DNPA d'une membrane	68
f)	Contrôle de l'imbibition totale au cœur <i>des pores</i> : « <i>Matching</i> »	69
3.	Imagerie Neutronique.....	72
a)	Principe.....	72
b)	Principe pour l'étude du séparateur en Polystyrène et NTC	73
c)	Résultats obtenus.....	74
4.	Préparation d'échantillons en cryo-ultramicrotomie pour spectroscopie Raman et Microscope Electronique à Balayage	76
a)	Découpe de la membrane en cryo-ultramicrotomie	77
b)	Résultats obtenus au Microscope Electronique en Transmission (MET).....	78
c)	Etude de la tranche de la membrane par MEB/EDX	79
d)	Etude de la tranche de la membrane par spectroscopie Raman.....	83

E.	De la croissance de tapis de NTC-VA à la formation d'une membrane remplie d'électrolyte liquide - Conclusion	85
III.	Dynamique multi-échelle	89
A.	Dynamique rapide - <i>Quasi Elastic Neutron Scattering</i>	89
1.	Principe	89
a)	Spectromètres utilisés	92
2.	Dynamique rapide	94
3.	Etude en température	97
a)	Inelastic Fixed Window Scan (IFWS)	97
b)	Résultats POE <i>bulk</i> et confiné - Déplacement carré moyen	99
B.	Dynamique à l'échelle micrométrique par Résonance Magnétique Nucléaire	103
1.	RMN à gradient de champ pulsé - <i>Pulse field Gradient PFG</i>	103
2.	Mesures de diffusion en <i>bulk</i>	104
3.	Mesures de diffusion sous confinement nanométrique	106
C.	Conclusion de l'étude multi-échelle	109
IV.	Electrochimie et approche nanométrique	111
A.	Etude du système global	111
1.	Théorie – Spectroscopie d'impédance complexe	111
2.	Système étudié	114
a)	Swagelok – Cellule de mesure étanche	115
b)	Stratégie de mesures	116
3.	Mesures POE <i>bulk</i> et confiné en température	117
a)	Détermination de la résistance par impédance complexe	118
b)	Comparaison des différents systèmes	120
4.	Mesure du nombre de transport	123
a)	Mesure du nombre de transport dans les <i>DW</i>	124
b)	Mesure du nombre de transport dans la membrane NTC-VA	127
c)	Conclusion nombre de transport	130
5.	Mesures de cyclage	130
6.	Conclusion électrochimie du système entier	133
B.	Stratégie et préparation d'un matériau à pore unique	135

1.	Principe	135
2.	Présentation du FIB.....	136
3.	Conception d'un matériau single pore	137
a)	Premier matériau : Silicium sur isolant – SOI (Silicon On Insulator)	137
b)	Alumine poreuse – Anodic Aluminium Oxide (AAO).....	139
c)	Membrane NTC-VA avec dépôt d'argent.....	143
C.	Approche nanométrique	145
1.	Principe	145
2.	Densité spectrale de puissance.....	146
3.	Mesures expérimentales.....	148
a)	OMIM TFSI : un liquide ionique.....	148
b)	Mesures avec un liquide ionique : OMIM TFSI à 1M de LiTFSI	151
c)	Mesures avec le POE 500 g.mol ⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25.....	158
4.	Limite de l'étude single pore	160
5.	Conclusion et perspectives	160
V.	Conclusion générale et perspectives.....	162
VI.	Bibliographie	166
Annexes	179	
ABSTRACT	182	
RÉSUMÉ	183	

Introduction Générale

La limitation du réchauffement climatique via la décarbonation des activités humaines est un enjeu sociétal actuel majeur.

Le quart des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) qui participent à l'effet de serre à l'origine des changements climatiques est, à lui seul, imputable aux transports : trafic aérien, circulation de poids lourds et de véhicules légers (voitures, moto, scooter).

Le développement des moyens de transport dits "alternatifs", "doux" ou "à faible émission" (vélo, métro, tramway, ferroviaire) devient ainsi une voie incontournable pour tendre vers les objectifs de l'accord de Paris qui visent une évolution des modes de vie pour maintenir le réchauffement climatique de + 1,5 à 2°C. Cet enjeu de long terme est doublé par la nécessité de limiter la pollution au sein des grandes métropoles.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet de thèse.

Deux grandes familles de solutions techniques visant des motorisations sans dégagement de polluants ou de CO₂ sont au centre d'un effort international de recherche appliquée mais aussi fondamentale : les piles à combustibles et les systèmes de stockage électrochimiques.

Nous nous concentrerons sur ce dernier type de technologie et en particulier les batteries au lithium.

La technologie lithium-ion est une technologie mature et largement répandue. Elle est basée sur l'utilisation d'électrolytes liquides permettant l'échange réversible d'ions lithium au niveau des électrodes. Elle présente une limite cependant : des densités d'énergie relativement modestes, véritable frein technologique pour une application étendue dans le domaine des transports.

Il est également important de souligner deux risques majeurs en termes de sécurité : un phénomène de croissance dendritique du lithium qui peut entraîner une mise en court-circuit des deux électrodes. L'élévation importante de température qui en résulte peut alors induire une combustion spontanée et/ou une explosion du dispositif. D'autre part, un risque environnemental existe: en cas d'accident ou de choc violent, une perte d'intégrité de l'assemblage peut entraîner une fuite de l'électrolyte liquide. Dans un environnement humide, se forme alors l'hydroxyde de lithium, un composant très corrosif dangereux pour l'Homme et la vie aquatique, s'il atteint un cours d'eau.

Les batteries *tout-solide* offrent une alternative aux batteries lithium-ion. Ici, l'électrolyte liquide est remplacé par un électrolyte solide. Cette technologie offre la possibilité d'utiliser des anodes en lithium pur. Ce matériau métallique allie excellente conduction électrique et faible densité (0,53 g.cm⁻³) ce qui permet d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 4000 mAh.g⁻¹.

Le développement de ces équipements est actuellement au centre d'une compétition internationale. Les pays européens, devancés par la supériorité asiatique dans le domaine des

batteries lithium-ion depuis ces dernières décennies, se lancent avec force dans cette compétition, espérant conquérir leur place de leader.

Les aspects purement technologiques sont récemment doublés d'enjeux économiques de réindustrialisation mais aussi géopolitiques pour l'indépendance industrielle apparue comme vitale au cours de la pandémie de Covid-19 et pour l'indépendance énergétique à la suite de la guerre en Ukraine.

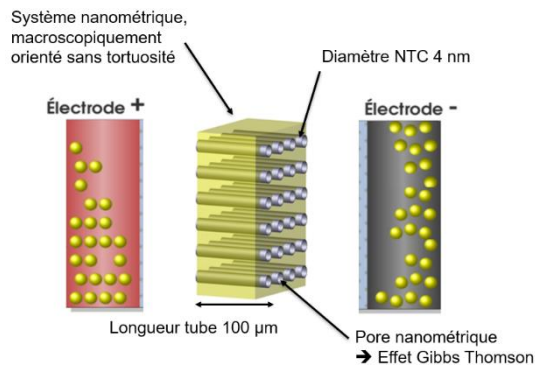
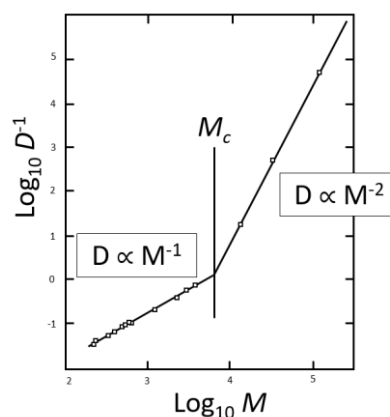


Figure 1 : Schéma du séparateur de batterie tout-solide proposé dans ce travail. Le diamètre nanométrique des NTC permet d'espérer atteindre un abaissement du point de fusion du POE afin de permettre un fonctionnement à des températures plus basses que celles nécessaires aux LMP actuellement en service.

Les dispositifs électrochimiques de type batterie conçues pour les véhicules électriques doivent à la fois offrir une grande capacité de stockage d'énergie (au-delà de 150 Wh.kg^{-1}) et être capable de la délivrer en un temps court, gage de hautes densités de puissance (au-delà de 10 kW.kg^{-1}). Les batteries lithium *tout-solide* sont donc un enjeu majeur pour l'industrie automobile.

Un acteur français a été précurseur dans ce domaine : Blue Solutions (groupe Bolloré). Il a développé et industrialisé une batterie entièrement solide, dans laquelle les deux électrodes, dont une en lithium-métal, sont séparées par une couche de POE (Poly(Oxyde d'Éthylène) dopée par des sels de lithium. On parle de batteries « Lithium-Métal-Polymère » (LMP). La conductivité ionique de l'électrolyte est étroitement liée à la dynamique des chaînes de polymères, qui jouent le rôle de solvant solide.

Figure 2 : A une température donnée, le coefficient de diffusion translationnel d'un polymère suit des lois de puissance dont l'exposant dépend de la position par rapport à la masse d'enchevêtrement critique M_c . D'après Ferry, J. D. et al. ¹



Cette technologie fait face à une contrainte physique forte. Pour de bonnes performances en conduction, il est nécessaire de maintenir l'accumulateur à 80°C , température supérieure au point de fusion du POE en volume (*bulk*) (60°C). Cette température est critique puisque si l'assemblage passe en dessous de 60°C , la batterie ne redémarre pas.

Dans ce travail, nous proposons une solution originale pour s'affranchir de cette limitation : mettre à profit le confinement nanométrique pour modifier les propriétés physico-chimiques des liquides moléculaires. En particulier, la capacité qu'a ce confinement de décaler le T_M , point de fusion d'un matériau cristallin vers les basses températures : $\Delta T_M \propto 1/d$ où d est le diamètre du pore (effet Gibbs-Thomson). Dans une application pour batteries, ce matériau de confinement devra permettre un transport direct et rapide des ions lithium d'une électrode à l'autre, gage de puissance du dispositif.

Des membranes composites polymères poreuses à base de tapis de NanoTubes de Carbone (NTC) nous semblent à même de remplir cet ambitieux cahier des charges. Les pores (l'âme des NTC) sont cylindriques (diamètre 4-5 nm, longueur 10-300 μm) et présentent la particularité d'être tous macroscopiquement orientés et parallèles (Figure 1).

Nous proposons également une évolution au niveau de l'électrolyte. Les LMP utilisent des POE de poids moléculaire, M_w , de l'ordre de 30 à 100 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces masses excédant significativement la masse critique d'enchevêtrement, M_c , les longues chaînes de polymère s'entremêlent et évoluent dans le domaine de reptation. Même à des températures au-delà de $T_M = 60^\circ\text{C}$, la viscosité du système atteint plusieurs centaines de centipoises. Les coefficients de diffusion translationnel sont inversement proportionnels à la viscosité du solvant (loi de Stokes-Einstein). Ainsi, l'atout qu'offre un POE de très haut poids moléculaire en termes de tenue mécanique de l'assemblage (une nécessité évoquée plus haut) devient un facteur très limitant au niveau des propriétés de transport.

Certaines propriétés macroscopiques des polymères, par exemple la dépendance au poids moléculaire de la viscosité et donc du coefficient de diffusion translationnel, suivent des lois de puissance universelles¹. A une température donnée, la viscosité d'un polymère suit une évolution en M_w^2 au-dessus de la masse d'enchevêtrement critique (Figure 2).

Afin de maximiser les propriétés de transport, nous proposons donc d'étudier les performances en conductivité d'un POE de poids moléculaire significativement plus basse que M_c . Ce système a déjà été caractérisé sur le plan physicochimique par le groupe de Scrosati et al.², nous avons choisi un POE de 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour ne faire varier qu'un paramètre par rapport aux études sur les performances des électrolytes de LMP à hauts poids moléculaire, nous nous placerons dans un cas classique de 1 M en LiTFSI (Bis(trifluorométhylsulfonyl)amine). Ceci correspond à 25 atomes de lithium par monomère de POE : $[\text{OE}]:[\text{Li}]=25$.

Notre ambition étant de rendre possible l'utilisation de batteries à température ambiante, nous avons donc étendu ce travail sur le confinement au sein de membranes de NTC à l'étude d'électrolytes de type liquides ioniques. Il s'agit de sels liquides à température ambiante dont les propriétés physico-chimiques, notamment leur faible tension de vapeur saturante et leur stabilité chimique, pourraient être des atouts en termes de sécurité. Cette partie du travail est encore exploratoire : à température ambiante, elle offre un point de comparaison, avec les performances du POE 1 M LiTFSI et pourrait ouvrir des perspectives intéressantes.

Bien qu'en apparence simples, les batteries sont des dispositifs complexes mettant en jeu de nombreux phénomènes physiques (propriétés de transport), physico-chimiques (processus de lithiation aux électrodes) et électrochimiques (réactivité des espèces, formation de SEI¹). Nous nous sommes focalisés sur l'élément qui maintient l'électrolyte entre les deux électrodes : le séparateur.

Ce travail est une « Thèse CEA phare », amont-aval du CEA entre la Direction de la Recherche Fondamentale et la Direction de la Recherche Technologique LITEN. Il a été mené selon une approche de recherche fondamentale, et nous proposerons en conclusion des perspectives importantes pour une valorisation technologique et industrielle de cette étude.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres.

Le chapitre 1 décrit l'état de l'art dans le domaine des batteries au lithium. Nous nous intéresserons aux différents types de séparateurs utilisés dans les batteries *tout-solide* et rappellerons l'utilisation de nanotubes de carbone dans des systèmes de stockage d'énergie, et enfin des effets de confinement sur le POE et un électrolyte complémentaire.

Le chapitre 2 présente la synthèse des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (NTC-VA) et leurs caractéristiques. Nous décrivons la méthode d'obtention de la membrane. Le remplissage des tubes étant un point déterminant pour l'application visée, nous consacrerons une grande partie de ce chapitre à mettre en évidence la présence d'électrolyte dans l'âme des NTC. Des expériences d'angle de contact, d'imagerie neutron, de caractérisation à l'aide de microscope électronique à transmission et à balayage couplé à de la Spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), de spectroscopie Raman et de diffusion de neutrons aux petits angles permettront de contrôler la présence de l'électrolyte au sein des pores nanométriques des NTC-VA à de l'échelle macrométrique à l'échelle nanométrique.

Le chapitre 3 se concentre sur les dynamiques moléculaires sous confinement du POE 500 g.mol⁻¹ au sein des NTC-VA à l'aide de différentes spectroscopies : des expériences de diffusion de neutrons et des mesures de RMN en champs pulsés en *bulk*.

Le chapitre 4 se concentre sur la caractérisation électrochimique du séparateur. Une première partie abordera une étude en Swagelok sur l'ensemble du séparateur, à l'aide de mesure par Spectroscopie d'Impédance Complexe (EIS). Nous montrerons que la caractérisation d'un tel système peut s'avérer complexe en raison de nombreuses interfaces. Aussi, dans une seconde partie nous chercherons à nous affranchir de ces interfaces en utilisant une méthode alternative : les mesures en cellule électrochimique sur une membrane dont seule une faible

¹ Soumis à des tensions de plusieurs volts, les électrolytes sont généralement thermodynamiquement instables à l'interface des cathodes ou des anodes carbonées lithiées. La SEI (Solid Electrolyte Interphase) est une couche de passivation des électrodes due aux dépôts insolubles de produits de décomposition de l'électrolyte.

fraction des NTC est rendue débouchante par une attaque d'un faisceau d'ion lourd (FIB - *Focused Ion Beam*).

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale et des perspectives issues de ces travaux.

I. Etat de l'art et positionnement de ce travail

A. Différents types d'accumulateurs

Depuis une vingtaine d'années et l'avènement des smartphones, tablettes et ordinateurs portables, les batteries au lithium font partie de notre environnement quotidien. Cet immense succès technologique, qui a significativement modifié les modes de vie, a été couronné par le prix Nobel de chimie 2019 décerné aux trois scientifiques, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino, pour leurs travaux des années 1990 sur le développement des batteries lithium-ion. La transition énergétique nécessaire pour limiter le réchauffement climatique amène actuellement les systèmes de stockage électrochimique à une omniprésence dans des domaines où leur utilisation était encore limitée: les transports, les systèmes de production d'énergie intermittents (solaire ou éoliens) où ils viennent en appui pour le stockage de l'énergie produite en attente de son utilisation finale. Ces usages nouveaux conduisent à une intense activité scientifique et technique visant à maximiser les densités d'énergie et de puissance mais également à promouvoir des progrès en termes de sécurité.

Dans ce chapitre, nous commençons par une revue des différents systèmes de stockages que sont les accumulateurs. Classés en fonction de leurs contributions sur le marché des batteries, ils sont présentés de façon non exhaustive.

Globalement, les batteries peuvent être classées en batterie dite primaire (non rechargeable, à usage unique, comme les batteries lithium métal et alcalines) ou secondaire (rechargeable, telle que les batteries lithium ions, les batteries au plomb, les nickel métal hydrure (NiMH), etc...).

1. Batteries au plomb

La première batterie rechargeable à avoir connu un succès commercial est l'accumulateur au plomb inventé par le physicien français Gaston Planté en 1859. Malgré un rapport énergie/poids et un rapport énergie/volume très faibles, sa capacité à fournir des courants de surtension élevés ainsi que son faible coût, la rend intéressante pour une utilisation dans de nombreux domaines. L'une des principales applications des batteries au plomb est l'industrie automobile, où elles sont principalement utilisées comme batteries pour le démarrage, l'éclairage et l'allumage³.

Le large éventail d'applications des batteries au plomb résulte de ses grandes plages de tension, de ses différentes formes et tailles, de son faible coût et de sa maintenance relativement facile. Par rapport à d'autres technologies de batteries secondaires, la batterie au plomb est l'option la moins coûteuse pour toutes applications et offre de très bonnes performances.

Malgré des avantages remarquables, les accumulateurs au plomb présentent plusieurs limites, telles qu'une toxicité pour l'Homme et l'environnement, une courte durée de vie allant de 300 à 500 cycles, et un faible taux de charge. Le principal inconvénient des accumulateurs au plomb est leur faible densité d'énergie d'environ 40 Wh.kg^{-1} . Ce type d'accumulateur a la plus faible capacité spécifique de stockage d'énergie parmi les batteries Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion, et est généralement lourd et de grande taille.

2. Batteries à base de nickel

Les batteries nickel-cadmium (NiCd), le nickel-fer (NiFe) et le nickel-métal-hydrure (NiMH) sont les dispositifs à base de nickel les plus connues. Elles ont une très longue durée de vie et sont très fiables et robustes. Les batteries NiCd et les batteries NiMH sont deux systèmes de batterie similaires. Un des principaux inconvénients des accumulateurs Ni-Cd est leur effet mémoire : leur charge maximale est progressivement perdue lorsqu'elles ne sont pas entièrement déchargées avant d'être rechargées ou lorsqu'elles ne sont pas utilisées^{4,5}. De plus, en raison de problèmes de toxicité du cadmium pour l'environnement et pour la santé (cancers des poumons et des dommages aux reins⁶), les batteries NiCd sont désormais limitées à des applications spécialisées et sont remplacées par des technologies de batteries NiMH.

Les batteries NiMH ont l'avantage de conserver l'électrolyte alcalin (KOH) ainsi que l'électrode positive d'hydroxyde de nickel (développé pour les accumulateurs Ni-Cd), tout en permettant un gain important d'énergie volumique passant de 120 Wh.L^{-1} pour Ni-Cd à 240 Wh.L^{-1} ⁷. De plus en remplacement du cadmium, un alliage métallique absorbant l'hydrogène est utilisé à la cathode.

Le plus grand inconvénient des batteries Ni-MH est leur taux d'autodécharge significatif, qui est jusqu'à trois fois plus élevé que celui des batteries Ni-Cd et va jusqu'à dépasser celui des batteries Li-ion et des batteries au plomb⁸. Un autre problème est l'alliage métallique qui compose la cathode qui peut contenir des éléments de terres rares tel que du Ce, La, Pr, ou encore du Nd⁹. Ces lanthanides sont de moins en moins présents dans la croûte terrestre et uniquement dans certains pays (Chine et Australie notamment) ce qui pose un problème d'indépendance technologique et énergétique. Ils demandent aussi des procédés de recyclage coûteux en énergie et encore peu maîtrisés¹⁰.

3. Batteries Lithium Ion

Ce type de batterie est l'une des formes de stockage d'énergie la plus utilisée dans le monde, représentant 85,6 % des systèmes de stockage d'énergie électrochimique déployés en 2015³.

Les batteries Li-ion sont constituées d'oxydes métalliques de lithium au niveau de l'électrode positive et de carbone au niveau de l'électrode négative, où les ions lithium pourront être stockés. L'électrolyte utilisé est constitué de sels de lithium dissous dans des carbonates organiques. Les réactions électrochimiques dans les batteries Li-ion sont basées sur l'intercalation et la désintercalation des ions lithium : ils passent de l'anode à la cathode

pendant le processus de décharge et dans le sens inverse durant le processus de charge¹¹. La Figure 3 représente une batterie lithium ion en charge et en décharge.

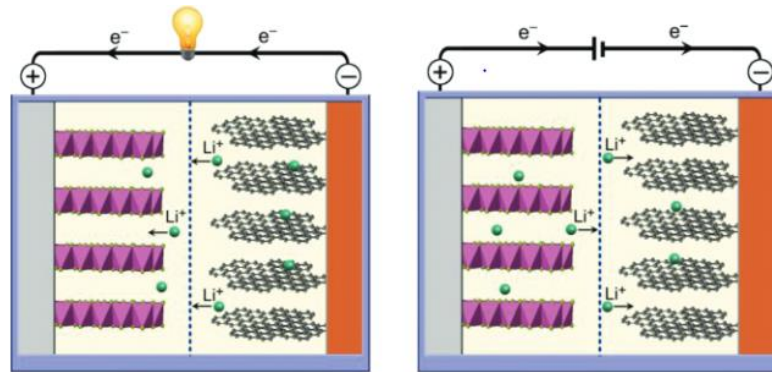


Figure 3 : Schéma représentant une batterie lithium, (a) Batterie en fonctionnement (décharge), (b) batterie en charge. (d'après Liang et al.)¹²

L'anode est constituée de matériaux carbonés, comme du graphite. Tandis qu'à la cathode nous pouvons retrouver comme composants principaux des oxydes mixtes de cobalt et de lithium (LiCoO_2), des phosphates de fer de lithium (FeLiO_4P) ou encore les oxydes de manganèse de lithium (LiMnO)¹³. Il existe aussi un grand nombre d'électrolytes pouvant être utilisés pour ces batteries. Les électrolytes ont un impact sur la conductivité des ions lithium et aussi sur leur stabilité. Les sels les plus utilisés sont les perchlorates de lithium (LiPF_6), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB) ou encore le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4). Les liquides ioniques font aussi l'objet d'études approfondies en tant que nouveaux électrolytes dans les batteries au lithium en raison de leurs larges fenêtres électrochimiques et de leur sécurité d'utilisation¹⁴. La gamme étendue de températures de travail des liquides ioniques allant de -81 à 280°C en fait aussi un électrolyte intéressant pour des conditions extrêmes¹⁵.

En plus de cet avantage de poids, les batteries Li-ion présentent de nombreux avantages tels que : une densité d'énergie plus élevée que les autres piles rechargeables, un taux de perte de charge plus faible, un plus grand nombre de cycles de charge et de décharge. Elles n'ont pas besoin d'être totalement déchargées (en raison de l'absence d'effet mémoire) et fonctionnent à une tension plus élevée que les autres piles¹⁶. La Figure 4 représentant les densités d'énergie volumiques et massiques récapitule les différents accumulateurs présentés.

Cependant ces batteries Li-ion très prometteuses ont aussi certains inconvénients par rapport aux autres batteries : un risque de déflagration, un prix de revient peu compétitif, une grande sensibilité aux températures élevées (se dégradent très rapidement si elles sont exposées à la chaleur)^{17,18} et une décharge complète endommage la batterie.

Passons maintenant à d'autres types de stockage d'énergie avant de présenter la batterie *tout-solide* qui est le type de batterie d'intérêt dans cette thèse.

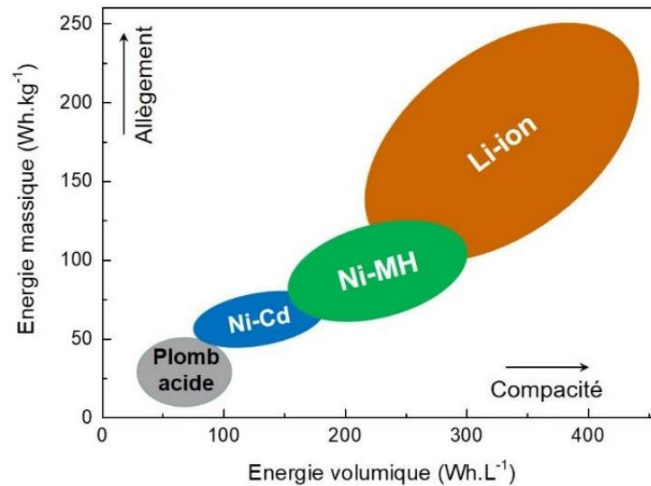


Figure 4 : Densités d'énergie volumiques et massiques des principales familles de batteries à électrolytes aqueux et organique. (d'après Monnier et al.)⁷

4. D'autres système de stockage d'énergie

Il existe un très grand nombre d'autres systèmes de stockage de l'énergie. Ici nous décrivons deux autres types de systèmes de stockage, les batteries à flux et les supercondensateurs.

a) Batteries à flux

Contrairement aux autres systèmes précédemment présentés, les batteries à flux sont composées de réservoir liquide et une des électrodes est composée d'une solution électroactive. L'énergie est générée et stockée lorsque les espèces redox traversent la chambre anodique et cathodique de la cellule électrochimique séparées par une membrane échangeuse d'ions.

Le volume et la concentration du catholyte/anolyte déterminent la capacité de stockage d'énergie de la batterie. La puissance des batteries à flux dépend de la conception du système (le nombre de cellules individuelles et la taille des électrodes en série ou en parallèle¹⁹). Cette capacité à ajuster indépendamment la puissance et la capacité de stockage rend ces dispositifs particulièrement adaptés aux applications à grande échelle.

Cette technologie est plus récente par rapport aux batteries vues précédemment. Bien qu'elles présentent des avantages tels que l'absence de réaction chimique par les électrodes, en raison de leur faible densité énergétique, les batteries à flux ne sont pas envisagées pour des applications mobiles. Cette technologie de batterie dispose d'une bonne durabilité et stabilité dans le temps, elles ont aussi la capacité de se décharger et se charger en même temps sans affecter la durée de vie.

b) Supercondensateurs

Un autre dispositif de stockage d'énergie intéressant à aborder sont les supercondensateurs ou *supercapacitors* en anglais. C'est un dispositif capable de supporter des puissances très élevées par rapport aux batteries. Les supercondensateurs peuvent fournir d'une centaine à

plusieurs milliers de fois plus de puissance, mais ne permettent de stocker globalement de 3 à 30 fois moins de quantité de charge que les batteries²⁰. Ils présentent ainsi une très grande densité de puissance mais une très faible énergie spécifique. Ils sont généralement utilisés pour des constantes de temps inférieures à quelques centaines de millisecondes. Contrairement aux batteries, ils peuvent travailler à des taux de charge et de décharge élevés sur un nombre presque illimité de cycles et permettent la récupération d'énergie dans des systèmes plus lourds.

Ces caractéristiques sont dues à leur principe de fonctionnement qui est différent d'une batterie classique. Leur principe est basé sur le stockage de l'énergie par une répartition des ions de l'électrolyte à proximité de la surface des électrodes. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes, une zone de charge est créée aux interfaces électrode/électrolyte. Cette zone est appelée la double couche électrique. Du fait de l'absence de réaction électrochimique Le stockage de l'énergie n'est pas faradique comme dans le cas des batteries mais électrostatique ²¹.

Un supercondensateur dispose d'une anode et d'une cathode toutes les deux composées de carbone actif, permettant une grande surface active. Ce dispositif peut potentiellement être un stockage d'appoint complémentaires aux batteries. Suivant l'utilisation en série ou parallèle il est possible d'atteindre des tensions et des courants de sortie très élevés.

B. Batteries *Tout-Solide* Lithium Métal

Les batteries aux ions lithium ont été utilisées comme source d'énergie dans les appareils électroniques portables au cours des dernières décennies. Elles se sont imposées comme une technologie clé. Leur utilisation est possible dans un grand nombre de cas en raison de leur densité de puissance élevée et de leurs excellentes performances de cyclage. De plus, avec les besoins croissants de stockage de l'énergie et la volonté de réduire les émissions de carbone, l'utilisation de ce type de batterie pour les véhicules électriques est envisagée. Dans ce domaine, il est cependant nécessaire de disposer de systèmes ayant une densité de puissance encore plus importante, un niveau de sécurité plus élevé, une durée de vie plus longue et des coûts de production plus faibles. Un des principaux inconvénients pour l'utilisation des batteries aux ions lithium est la sécurité. Les électrolytes utilisés dans ces batteries sont des liquides organiques inflammables. Leur fuite à des tensions ou température élevée peut entraîner des phénomènes de combustion^{22,23} et une pollution de l'environnement²⁴.

Une des solutions potentielles consiste à remplacer les électrolytes organiques classiques par des électrolytes solides. Ils sont ininflammables et offrent de meilleures propriétés mécaniques que les électrolytes liquides²⁵. Les batteries *tout-solide* peuvent alors disposer d'une meilleure capacité de compactage car elles dépassent les limites structurales des Li-ion.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux batteries *tout-solide* Li métal, en abordant leur principe de fonctionnement classique. Les différents types de séparateurs jouant le rôle

d'électrolyte solide seront détaillés en s'intéressant notamment aux différents matériaux utilisés.

1. Principe de fonctionnement et structure

En phase d'utilisation les ions de lithium se déplacent de la cathode, puis traversent la structure qui forme le séparateur, et se déplacent ensuite entre le séparateur lui-même et le contact électrique de l'anode, formant ainsi une couche solide de lithium pur. De cette façon, l'anode est formée uniquement de lithium et présente un volume inférieur à celui d'une anode de la technologie lithium-ion, qui contient la structure de graphite²⁶.

La structure interne de la batterie lithium métal ou batterie *tout-solide* est différente des batteries précédemment présentées car les parties la constituant sont toutes solides :

- La cathode (ou électrode positive), peut être fabriquée avec les mêmes composés qu'une batterie lithium-ion²⁷.
- Le séparateur, peut être en céramique ou en polymère solide et fait également office d'électrolyte solide.
- L'anode est en lithium métal (lithium pur).

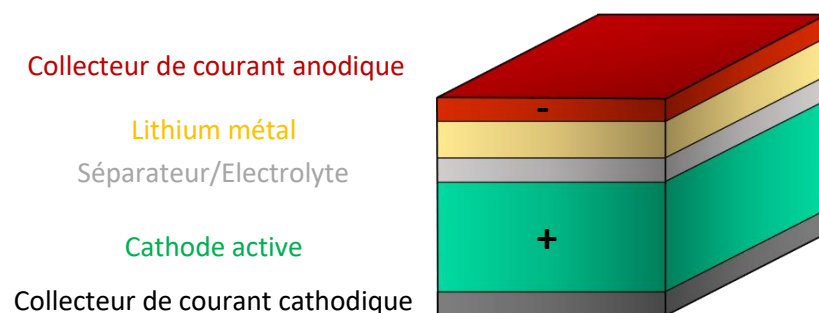


Figure 5 : Schéma d'une batterie lithium tout-solide.

La couche centrale grise sur la Figure 5 correspond au séparateur à l'état solide qui agit à la fois comme séparateur entre l'anode et la cathode et comme électrolyte. Il est le milieu dans lequel se déplacent les ions et possède également des propriétés d'isolant électrique et de séparateur mécanique entre l'anode et la cathode. Il présente plusieurs avantages tels que : une amélioration de la résistance mécanique de la batterie, une résistance à de hautes températures d'utilisation ce qui, en s'exemptant d'un électrolyte liquide, rend globalement la batterie plus fiable.

Dans une batterie, si le lithium ne se déplace pas de façon uniforme, il a tendance à se regrouper et à former des arborescences appelées dendrites. Ces dernières grandissent au court de l'utilisation de la batterie ce qui peut entraîner à terme le « perçage » du séparateur et en résulte un court-circuit. Grâce à son épaisseur et ses propriétés mécaniques, le séparateur solide est plus résistant face à la formation et la croissance des dendrites ce qui évite d'éventuels court-circuits et la détérioration progressive de la cellule²⁸. Cette grande résistance à la formation de dendrites est un net avantage en termes de sécurité.

Actuellement, plusieurs équipes de scientifiques cherchent une solution à ce problème de croissance dendritique pour ces batteries *tout-solide* en se concentrant essentiellement sur le séparateur. Il existe différentes familles de séparateur/électrolyte envisagées, elles seront présentées dans la partie suivante.

Un séparateur idéal doit présenter les propriétés suivantes : une bonne stabilité chimique/électrochimique, une conductivité ionique élevée, une bonne stabilité thermique, une structure poreuse appropriée, une stabilité mécanique élevée et un bon contact avec l'anode ou la cathode²⁹.

Les autres composants de la batterie *tout-solide* ne seront pas abordés ici car ils ne concernent pas directement notre étude.

2. Différents types de séparateurs/électrolytes dans les batteries lithium métal

Grâce aux recherches récentes sur les batteries lithium métal, des progrès ont été réalisés en matière de conductivité ionique, de stabilité interfaciale, de croissance des dendrites, de courants et de capacités de fonctionnement. Il reste encore des défis pour permettre l'utilisation des batteries *tout-solide*. Les électrolytes solides jouent un rôle clé en particulier pour l'utilisation avec l'anode en lithium métal et les matériaux cathodiques à haute capacité ou haute tension. Ces électrolytes solides sont très divers et très largement étudiés au cours des dernières décennies³⁰. Il existe actuellement principalement trois types d'électrolytes solides : les électrolytes polymères solides, les électrolytes solides inorganiques et les électrolytes polymères composites.

a) Séparateurs/électrolytes polymères solides

Ces électrolytes polymères solides sont préparés en dissolvant des sels de lithium dans une matrice de polymère. La matrice agit comme un support pour la diffusion des ions lithiums à travers les chaînes de polymères. La diffusion se produit principalement dans la phase amorphe. Cette classe de séparateurs solides présente différents avantages tels que sa flexibilité, son poids léger, un faible coût, ou encore une bonne compatibilité interfaciale³¹.

Il existe différents types de sels de Li qui peuvent être utilisés tels que LiClO_4 , LiPF_6 , LiTFSI ... ces sels sont solvatés dans différents types de matrices de polymères³⁰.

La conductivité ionique des électrolytes polymères solides est généralement modélisée par les équations de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) avec une relation non linéaire due à une conduction ionique impliquant des sauts d'ions associés au mouvement des chaînes polymères³². Ces sauts se font d'un site de coordination à l'autre. La mobilité des ions lithium quant à elle est exprimée à partir du nombre de transport correspondant à la fraction d'ions lithium mobiles par rapport au nombre total d'ions mobiles. Afin d'être utilisable comme électrolyte, le nombre de transport doit se rapprocher un maximum de 1. Actuellement, le nombre de transport du lithium dans les électrolytes polymères solides sont proches voire inférieurs à 0,5 limitant la démocratisation de tels électrolytes. Ici différents types de

polymères utilisés comme matrice seront abordés puis des solutions pour améliorer leurs performances seront discutées.

(1) Différents polymères électrolytes utilisés comme matrice

Le Poly(oxyde d'éthylène) (POE) est un des premiers polymères utilisés comme matrice pour solvater les sels de lithium. Il a été montré que ce dernier permet de dissoudre facilement les sels de lithium. Cependant, le POE dispose d'une très faible conductivité à température ambiante ($10^{-7} - 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$)³³. Elle est due au faible degré de mobilité des chaînes de POE en raison de son important domaine cristallin. Son état semi-cristallin existant jusqu'à 60°C impose, une température de fonctionnement se situant aux alentours de 70 – 80°C, pour atteindre une conductivité utilisable. De plus, la batterie doit être chauffée en continu afin de limiter l'apparition de la phase semi-cristalline du polymère. Une manière de supprimer en partie la cristallinité est d'utiliser des POE réticulés, cela va provoquer une augmentation du domaine amorphe et augmente ainsi sa conductivité. Cependant, la réticulation ne permet pas de s'affranchir de la croissance dendritique du lithium.

Comparés aux polymères électrolytes à base de POE, les électrolytes solides à base de poly(éthylène carbonate) (PEC) avec un groupe carbonate (-O-(C=O)-O-) possèdent une capacité de transfert de lithium plus élevée. Cette propriété est due aux faibles interactions entre les groupe carbonate et le lithium³⁴. Cependant, les performances de ce polymère électrolyte solide sont limitées par sa faible conductivité ionique. L'ajout d'additifs liquides ou de particules de céramiques inorganiques peut être une stratégie efficace pour améliorer cette conductivité. Ces additifs permettent aussi de stabiliser l'interface électrode/électrolyte.

Le poly(fluorure de vinylidène) PVDF est également un bon matériau pour les électrolytes polymères solides. Il présente une bonne résistance mécanique, une stabilité thermique ainsi que des propriétés chimiques très avantageuses. Utilisé seul, il ne possède pas de performances de conductivité satisfaisantes. Les poly(nitriles) comme le poly(acrylonitrile) ou le PAN, présentent une très grande instabilité par rapport au lithium métallique. Ils ne peuvent pas être utilisés seuls dans des batteries *tout-solide*³⁵.

Globalement, pour qu'un électrolyte polymère solide soit pertinent, il faut que ce dernier présente des chaînes de groupes polaires (tel que C-O, C-N, -Si-O-, -N-, -P- et S-O), permettant de former des complexes sel de lithium-polymères³⁶. Les ions lithium sont dissociés et forment des liaisons de coordination avec les groupes donneurs fixes sur les chaînes de polymères. Le transport ionique sera toujours le même avec des mécanismes de saut de sites en sites. Cependant, un polymère seul ne sera en général pas suffisant pour obtenir les différentes caractéristiques recherchées. Les principales voies d'améliorations des électrolytes polymères solides portent sur leur conductivité ionique relativement limitée à température ambiante, leurs stabilités thermiques et électrochimiques faibles, leurs modestes fenêtres de tension d'utilisation et leurs comportements par rapport à la croissance des dendrites de lithium. Il existe plusieurs stratégies possibles pour améliorer ces différentes propriétés.

(2) Différentes solutions pour améliorer la conductivité

Il existe globalement trois stratégies pour améliorer la conduction ionique des électrolytes polymères solides : l'augmentation de la fraction de la phase amorphe ou du volume libre des polymères, l'augmentation du transport ionique du lithium et la délocalisation des charges négatives.

Un point important est d'adapter la matrice de polymère et le sel de lithium approprié pour permettre un nombre d'ions libres assez élevé, tout en maintenant une bonne flexibilité des chaînes polymères. La délocalisation des charges a un impact important sur la solvation et la dissociation des paires d'ions. En utilisant par exemple des sels de grands rayons anioniques, la dissociation des paires d'ions peut être améliorée³⁷. La copolymérisation des sels de lithium avec le polymère formant la matrice s'avère être une stratégie directe et rapide³⁸. La délocalisation des charges négatives des groupements anioniques, couplée à la régulation de la morphologie de micro domaine par copolymérisation à blocs et d'agents de réticulation permet de former des canaux de transport nanométrique pour l'ion lithium. Cela engendre une conductivité ionique efficace avec le blocage du mouvement des charges négatives³⁹. La copolymérisation à blocs ou par mélange de POE avec un autre polymère peut être aussi envisagée.

L'augmentation des phases amorphes ou du volume libre des polymères est une solution possible. Le mécanisme de transport des ions lithium pour ces polymères électrolytes solides est principalement soumis à la mobilité des chaînes de polymères. La stratégie pour augmenter la conductivité ionique du lithium est d'augmenter la fraction de phase amorphe du polymère⁴⁰. Pour cela, il faut réduire la température de transition vitreuse et le degré de cristallinité du polymère. Une possibilité est de ramifier le polymère principal de la matrice par un polymère dont la température de transition vitreuse est plus basse. Il existe un grand nombre d'exemples dans la littérature où la combinaison de différents polymères permet d'obtenir un polymère électrolyte solide avec de bonnes propriétés de conduction et mécanique^{34,41}. Ces stratégies permettent d'inhiber efficacement la séparation de phase des polymères, d'empêcher la formation d'une structure ordonnée de la matrice polymère, et ainsi d'abaisser voire supprimer les phases cristallines des polymères.

La dernière caractéristique à améliorer est le nombre de transport ionique du lithium. Dans la majorité des cas au sein des électrolytes polymères solides les ions lithium et les anions sont tous les deux mobiles. Les ions lithium sont globalement moins mobiles que les anions, ce qui entraîne un nombre de transport pour ces types de polymères assez bas (généralement inférieur à 0,5)⁴². Ces diffusions de directions opposées durant le cycle de charge et de décharge conduisent à une accumulation et un épuisement en sel lithium aux deux électrodes. Ce phénomène génère ainsi une polarisation de la cellule et limite la puissance maximale et réduit la stabilité à long terme³⁹. Les stratégies envisagées pour augmenter le nombre de transport sont globalement les mêmes que celles précédemment présentées : tenter de fixer les anions pour les rendre immobiles et faire en sorte que seul l'ion lithium diffuse.

b) Séparateurs/électrolytes solides inorganiques

Les séparateurs/électrolytes solides inorganiques sont classés en deux grandes familles : les électrolytes à base d'oxyde et ceux à base de sulfure. Les électrolytes à base d'oxyde offrent de bonnes résistances thermiques et stabilité électrochimique mais également une grande stabilité à l'air ambiant. La fabrication de ce type de matériau est considérée comme la plus réaliste pour la mise à l'échelle des applications industrielles^{43,44}. Cependant, ces derniers disposent d'une conductivité ionique et d'une résistance mécanique assez faibles. Les électrolytes solides à base de sulfure, quant à eux, peuvent réagir avec le lithium métal, ce qui pose un problème de sécurité⁴⁵. Ils montrent un comportement mécanique plus intéressant que les électrolytes à base d'oxyde. La polarisabilité des électrolytes à base de sulfure est supérieure à celle des électrolytes à base d'oxyde permettant ainsi une attraction entre les ions lithium et la structure en sulfure plus faible comparée au structure d'oxyde. La mobilité des électrolytes à base de sulfure est alors supérieure à celle des oxydes⁴⁴.

La diffusion des ions lithium au sein de ces matériaux est différente de celle des électrolytes polymères solides. Ici la diffusion est possible le long de canaux de migration favorables que l'on peut visualiser comme des sauts d'ions entre des sites stables ou métastables de la structure constituée d'anions. Les sites et leurs énergies sont caractérisés par leurs coordinations ioniques locales, autrement dit l'environnement de la liaison. Pour ces composés cristallins, ces sites peuvent être tétraédriques ou octaédriques. Le chemin de migration est alors défini en fonction de la disponibilité et de la connexion entre les différents sites déterminés par la disposition des anions^{44,46}.

Il existe de nombreuses études sur ces différents électrolytes solides inorganiques que nous présentons ici avec leur avantages et inconvénients.

(1) Différents électrolytes solides inorganiques

(a) Pérovskites

Les pérovskites sont des conducteurs du lithium ion. La stratégie d'optimisation de ce matériau est de réaliser des substitutions aliovalentes en dopant par un élément équivalent. Elles sont généralement de formule ABO_3 où les sites A disposent d'une coordination de 12 et les sites B d'une coordination de 6. Le lithium est introduit au niveau du site A, des canaux de conduction pour les ions lithium sont ainsi formés. Ils permettent un transport à longue distance par sauts consécutifs entre sites voisins. Une des pérovskites les plus étudiée est $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO). Sa conductivité en *bulk* à température ambiante est assez élevée $1 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ pour une valeur de $x=0,1$ ⁴⁷. La conduction d'un tel matériau dépend très fortement de cette valeur de x ⁴⁸. Ce matériau présente des inconvénients qui limitent son utilisation : au niveau des joints de grains sa résistance est élevée abaissant la conductivité à environ $1 \times 10^{-5} S.cm^{-1}$ et une instabilité au niveau du lithium métal⁴⁹. Des recherches autour de la substitution aliovalente visent actuellement à augmenter sa conductivité en ajoutant par exemple du néodyme⁵⁰.

(b) Grenats $A_3B_2(XO_4)_3$

La structure idéale pour ce matériau cristallin est $A_3B_2(XO_4)_3$ où A= Ca, Mg, Y, La ou un terre rare ; B= Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni ; et X= Al, As, Fe ou Si. La première découverte d'un électrolyte au lithium de type grenat a été le $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Nb et Ta) par Thangadurai⁵¹. Ces électrolytes solides de type grenat présentent une stabilité exceptionnelle vis-à-vis des anodes de lithium métal, avec une stabilité électrochimique supérieure à 6 V par rapport à Li^+/Li à température ambiante. Il a notamment été démontré que le $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) est stable vis-à-vis du lithium métallique fondu et présente une conductivité ionique de $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C ⁵². En raison de la grande stabilité et de la conductivité ionique prometteuse du LLZO, de nombreux travaux ont été réalisés sur le dopage afin d'améliorer ses performances en termes de conductivité ionique, de réduction de la température de frittage et de l'énergie d'activation.

(c) LISICONS

Les structures de type LISICON (*lithium super ionic conductor*) sont composées de motifs tétraédriques à base de XO_4 (X = Al, S, Si, Ge, Ti et P), et des polyèdres Li-O. Le premier électrolyte de type LISICON a été découvert par H. Hong et *al.*. La structure générale est $Li_{16-2x}D_x(TO_4)_4$, où D = Mg^{2+} ou Zn^{2+} , et T = Si^{4+} ou Ge^{4+} . Une conductivité ionique de $1,3 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ a été obtenue à 300°C avec la composition suivante $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ ⁵³. Cependant à température ambiante les LISICON présentent généralement une conductivité ionique d'environ $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, les situant ainsi dans la gamme inférieure des électrolytes solides oxydés. Ils présentent une grande stabilité, à l'air humide, ce qui facilite leur fabrication et leur manipulation. Cependant, leur stabilité vis-à-vis du lithium métal est relativement faible. Un LISICON avec une conductivité ionique élevée de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ avec un très haut nombre de transport a été découvert par Kamaya *et al*⁵⁴.

(d) LiPON

Ces matériaux sont composés de nitrure d'oxyde de phosphore de lithium. Il s'agit d'un électrolyte solide ayant une phase amorphe. Le premier électrolyte de ce type a été élaboré par pulvérisation à l'aide d'un courant direct (un procédé de dépôt en phase vapeur de couches minces) sur une cible composée de Li_3PO_4 sous azote ce qui permet d'obtenir un composé $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$. La conductivité ionique de ces matériaux est de $3,3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. En raison de sa grande stabilité vis-à-vis du lithium métal jusqu'à 5,5 V, il a été un électrolyte solide recherché⁵⁵. Cependant, sa conductivité limitée rend son utilisation peu intéressante. Du fait de son élaboration par dépôt de couche mince dont il est possible de contrôler l'épaisseur, il peut être utilisé dans certains cas comme couche de protection⁵⁶.

(e) Electrolytes solides sulfurés

Les électrolytes solides sulfurés présentent une conduction assez élevée, comme par exemple le $Li_{10}GeP_2S_{12}$ qui atteint $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante⁵⁴. Ce gain de conductivité par rapport aux autres électrolytes d'oxyde est dû à, comparé à l'oxygène, l'électronégativité plus faible des atomes de soufre. Le lithium se lie de façon moins forte avec le soufre qu'avec l'oxygène, améliorant ainsi la conductivité. Le principal inconvénient des électrolytes sulfurés

est leur instabilité chimique, notamment leur sensibilité à l'humidité et à l'oxygène. Cette faiblesse conduit à leur manipulation sous un environnement de gaz inerte et limite leur production. Ainsi, en raison des complications et des limites de production des électrolytes solides à base de sulfure, la plupart des recherches sur les électrolytes solides inorganiques/polymères se concentrent sur les électrolytes solides à base d'oxyde⁵⁷.

c) Séparateurs/électrolytes solides composites

Cette famille de séparateurs solides composites est constituée d'éléments des deux autres types précédemment présentés. Plusieurs points importants tels qu'une bonne conductivité du lithium, une résistance mécanique importante, une bonne interface avec l'anode, ou encore la flexibilité doivent être atteints pour rendre ces électrolytes viables. En couplant les avantages des polymères électrolytes solides et des électrolytes inorganiques, il est possible de profiter des différentes propriétés afin d'obtenir un électrolyte composite performant.

Les électrolytes solides composites peuvent être classés en différentes catégories :

- ajout de charges inorganiques dans la matrice de polymère,
- structures hétérogènes en couches,
- structures tridimensionnelles inorganiques avec ajout de polymère.

Nous abordons ci-dessous ces différentes catégories en présentant un ou plusieurs électrolytes composites solides performants. Pour chacun, nous abordons des stratégies d'optimisation.

(1) Ajout de charges inorganiques dans une matrice de polymères

Les charges inorganiques ajoutées à la matrice de polymères peuvent être différenciées en 2 classes. Les charges passives sont facilement utilisables, peu coûteuses, faciles à préparer mais présentent une conductivité plus faible. Les charges actives quant à elles disposent d'une très bonne conductivité ionique et d'un nombre de transport élevé. Cependant, leurs utilisations sont limitées du fait de leurs synthèses complexes, de leurs interactions avec la matrice de polymères et de leurs sensibilités à l'humidité et au dioxyde de carbone.

(a) Charges passives

La concentration des nanoparticules est un paramètre à maîtriser. Une concentration qui dépasse un point critique peut entraîner des agrégations non souhaitées de nanoparticules qui peuvent entraîner une diminution de la conductivité. La taille et la surface des nanoparticules jouent aussi un rôle important dans l'accroissement de la conductivité. La

chimie de surface des nanoparticules a un impact sur un possible phénomène d'agrégation⁵⁸. Le Tableau 1 récapitule les différentes charges passives majoritairement utilisées.

Les charges passives	Types de charges	Améliorations
0 Dimension – Nanoparticules	Charges d'oxyde métallique : Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ et ZnO sont les charges les plus utilisés	Améliore la résistance mécanique et la conductivité. Al ₂ O ₃ et TiO ₂ peuvent agir comme un plastifiant permettant de limiter la cristallisation du POE. Des nanoparticules de SiO ₂ avec POE, évite l'agglomération de charge et diminue aussi la cristallinité ⁵⁹ .
	Charges non métalliques Particules de carbone, fullerène, zéolites/matériaux nanoporeux, montmorillonite (MMT)	Le carbone en quantité <i>ad-hoc</i> permet d'améliorer les performances, G Appetecchi et <i>al.</i> ont montré qu'une faible quantité (<1,5%) avec du POE/LiCF ₃ SO ₂ , permet d'obtenir un gain de conductivité et une meilleure stabilité interfaciale ⁶⁰ . Les zéolites tel que ZSM-5 ont été assez étudiées. Elles permettent d'améliorer la conductivité ionique du POE, le nombre de transport et la stabilité électrochimique ⁶¹ . Les montmorillonites, correspondant à de l'argile stratifiée, permettent une bonne capacité d'échange cationique, participent aux processus d'intercalation et de gonflement, facilitant sa dispersion dans la matrice polymère ⁶² .
1 Dimension – Nanofibres distribuées aléatoirement ou alignées	Nanofibres de TiO ₂	Les nanofibres de TiO ₂ avec du LiTFSI et du Polypropylène carbonate (PPC) montrent une amélioration de la conductivité, une fenêtre de tension assez large attribuée à l'augmentation de surface de contact, augmentant ainsi la dissociation des sels de lithium et formant un canal de transport continu pour les ions lithium ⁶³ .
2 Dimensions	Graphene	La forme oxydée du graphène permet <i>via</i> ses groupements fonctionnels de réduire la cristallinité du polymère et ainsi augmente sa conductivité. Il permet aussi d'améliorer les propriétés mécaniques ⁶⁴ .

Tableau 1 : Exemples de différentes charges passives.

(b) Charges actives

Contrairement aux charges passives, les charges actives disposent d'une conduction ionique plus élevée. De la même manière que les charges passives, la quantité de charges induit un impact prépondérant sur les améliorations physiques et sur la conductivité ionique. Il est aussi possible de déterminer des rapports entre charges passives et charges actives permettant d'améliorer grandement les propriétés de conductivité tout en évitant les agrégations. Enfin, l'interaction entre la charge et le polymère est un paramètre important.

Les recherches sur les charges actives sont encore assez récentes. J. Zhang et *al.* ont étudiés l'impact de la taille des charges actives en s'intéressant à des particules de grenat de lithium ($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, LLZTO) et du POE sans sel de lithium. Ici, le POE est isolant et limite ainsi la croissance dendritique du fait de l'effet de percolation (fusion des petits clusters de LLZTO pour former un chemin tout connecté)⁶⁵. Cette étude suggère que la combinaison de nanoparticules conductrices de lithium et d'un polymère isolant constitue une solution prometteuse pour produire des électrolytes solides puissants destinés à des batteries solides au lithium. Des modifications de surface permettent aussi d'augmenter les propriétés interfaciales. Il est alors possible d'augmenter la quantité de charges actives et ainsi d'augmenter la conductivité ionique. Une étude s'intéresse à différentes quantités de LLZTO dans une matrice de polymère. Pour des concentration faible (10% en masse) les nanoparticules de LLZTO permettent de réduire la phase cristalline de la matrice de polymère. En augmentant la quantité (20% en masse), les ions lithium actif ne proviennent plus uniquement des sels de lithium mais aussi des particules de LLZTO⁶⁶. Si la quantité dépasse 50% en masse, il est même possible de s'affranchir des sels de lithium. Cependant, comme pour les charges passives, dépasser une concentration critique entraîne une diminution de la mobilité des ions.

(2) Ajouts de structure hétérogène en couche

L'avantage de ces ajouts est de profiter de la combinaison des structures et des propriétés des différentes couches, tout en essayant de s'affranchir de leurs inconvénients respectifs. Par exemple, l'ajout d'une couche inorganique à une couche organique permet d'améliorer les propriétés mécaniques. L'ajout d'une couche supplémentaire permet d'augmenter les propriétés de contact avec les électrodes, ou encore d'inhiber les processus dendritiques. Il est possible de différencier plusieurs types de structures : des structures dites double couche ou les structures de types sandwich⁶⁷.

(a) Structure à double couches

Un polymère est utilisé au niveau de l'interface entre l'électrolyte inorganique et le lithium métal situé à l'anode. L'ajout d'un polymère à ce niveau augmente la conductivité au niveau de l'interface en améliorant le contact et peut aussi inhiber le phénomène de croissance dendritique. Une étude montre qu'il est possible d'utiliser un électrolyte de type grenat qui recouvert d'un film de polymère conducteur fin offre un nombre de transport élevé ($\sim 0,9$). Ce matériau composite est constitué de LLZTO et de deux types de polymère, PAS

(poly(acrylamide-2-méthyl-1-propane-sulfonate) avec du lithium et du POE. Il en résulte un gel, qui séché, constitue une membrane d'environ 150-200 μm . Ainsi, il est possible de profiter des différentes propriétés des composants. Il est aussi possible d'envisager une couche supplémentaire afin d'augmenter encore plus la polyvalence du matériau composite⁶⁷.

(b) Structure en « Sandwich »

La structure de type sandwich, comme son nom l'indique, est composée de plusieurs couches de matériaux, pouvant être symétriques ou asymétriques. Comme présenté dans la partie ci-dessus, l'ajout de couches permet de renforcer les différentes interfaces. Ces couches peuvent être réparties de façon polymère|électrolyte inorganique|polymère. Une équipe a fait des recherches sur POE avec des sels du lithium LiTFSI entourant une LLZTO⁶⁸. Ils ont montré que cette structure en sandwich permet d'augmenter la fenêtre de stabilité et une bonne stabilité dans le temps sans croissance dendritique. Ces deux gains sont principalement dus à l'ajout du polymère conducteur qui améliore les contacts au niveau des électrodes. Dans ce cas, il s'agit d'une structure de type sandwich symétrique. Il existe des cas où le sandwich est dit asymétrique.

(3) Structures tridimensionnelles inorganiques avec ajout de polymère

Comme il a été vu précédemment, il est possible d'ajouter des éléments inorganiques à une matrice de polymères afin d'augmenter ses propriétés de conductivité. Il est possible d'imaginer l'inverse : des structures inorganiques organisées qui seraient remplies d'un polymère. Il existe différentes familles de ce type d'électrolyte, les structures réseau 3D interconnectées, les structures 3D continues et les structures 3D verticalement alignées. Ces différentes structures permettent d'améliorer les propriétés de conductivité mais aussi la résistance mécanique et la stabilité à long terme.

(a) Structures réseau 3D interconnectées

Un grand nombre de ces structures s'inspirent des recherches qui ont été effectuées sur l'ajout de charges passives de type inorganique. L'utilisation d'un réseau à une dimension de nanofibres interconnectées rempli de polymère (contenant du sel de lithium) permet d'obtenir des séparateurs composites. Des équipes de recherche proposent d'utiliser un réseau inorganique composé de fibres de LLZO qui permet d'obtenir des canaux de transport de lithium⁶⁹. Ce réseau de nanofibres interconnectées est obtenu par électrospinning de polyvinylpyrrolidone (PVP) contenant du LLZO. Une étape de calcination permet de conserver uniquement les nanofibres de LLZO. Le réseau est ensuite rempli par du POE chargé en sels de LiTFSI. Les nanofibres de LLZO sont interconnectées formant un réseau réticulé. Ce réseau offre une voie de conduction ionique continue à longue distance des ions lithium. La matrice de polymère participe aussi à la conduction ionique du fait du grand volume libre entre les nanofibres qui facilite l'insertion des sels de lithium pour former une membrane composite. Cet électrolyte flexible et solide dispose d'une conductivité ionique de $2,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. De plus, cette membrane bloque aussi la formation de dendrites⁶⁹.

(b) Structures réseau 3D continues

Contrairement à la structure interconnectée précédemment qui est principalement obtenue par électrospinning puis calcination du matériau composite polymère/grenat, la structure réseau 3D continue peut être obtenue par différents types de synthèse tel que l'utilisation de gel de polymère. Zhuo Li et *al* proposent une synthèse de type « éponge polymérique », c'est-à-dire l'imprégnation d'un gel polymère par des suspensions de grenat (ici encore des LLZO). En raison de son faible coût et de sa simplicité, cette méthode est considérée comme la plus efficace pour la préparation de structures de réseau 3D. Cette structure 3D continue de LLZO est ensuite imbibée de POE et de sels de LiTFSI. Le matériau composite obtenu fournit des canaux interconnectés et continus pour la conduction ionique, la conductivité ionique est ainsi améliorée. En complément la structure céramique 3D permet une concentration élevée en grenat, ce qui se traduit par une meilleure stabilité électrochimique, thermique et mécanique, et une bonne compatibilité avec le lithium métallique⁷⁰. Les électrolytes composites 3D à base de grenat sont un bon candidat pour la prochaine génération de batterie lithium-métal.

(c) Structures 3D verticalement alignées

Comparée au deux autres structures précédemment présentées, cette dernière dispose d'une organisation supérieure du fait de son alignement vertical. Une étude compare différentes orientations de nanofibres de LLTO⁷¹. Elle montre que si l'orientation est verticale et sans tortuosité la conductivité est meilleure comparée à des structures de type nanoparticules ou encore des fibres non organisées. Le gain de conductivité est d'un ordre de grandeur, la conduction ionique rapide est ainsi permise par la surface des nanofibres et l'absence de jonctions entre ces dernières. La stabilité à long terme de la matrice de polymère est aussi améliorée⁷¹. La conductivité de ce système reste cependant modeste : $5,05 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C.

Une autre équipe de recherche propose l'utilisation d'un film fin de polyimide (PI) nanoporeux de 8,6 µm d'épaisseur rempli lui aussi de POE/LiTFSI. Les propriétés de ce film ultrafin, flexible, mécaniquement solide, ininflammable et poreux font que ce matériau composite dispose d'une conductivité augmentée et d'une plus longue durée de vie sous les mêmes contraintes de densité de courant qu'un système composé avec uniquement le séparateur d'électrolytes polymères à base de sels de lithium et de POE⁷²

La dernière structure 3D verticalement alignée sont les alumines poreuses. Ce matériau hautement organisé est composé de canaux verticalement alignés pouvant être remplis par un polymère conducteur. D'après le travail de recherche de Xiaokun Zhang et *al*⁷³. il est possible de remplir les canaux d'une alumine poreuse de 200 nm de diamètre et de 10 µm de long par du POE de haute masse molaire (300 kg.mol^{-1}) avec le sel de lithium LiTFSI. Afin de faire pénétrer le polymère dans les canaux, ce dernier est fondu à la surface de l'alumine poreuse et tiré sous vide. D'après cette étude il y a deux modes de transport dans les alumines, le premier correspond au polymère et au sel conducteur présent en *bulk au sein de l'alumine*. Le second est surfacique, entre le polymère/sel de lithium et la surface intérieure de l'alumine. Ce deuxième mode de transport serait d'après eux le plus performant. Cependant les alumines sont des matériaux très cassant et rend l'industrialisation d'un tel système difficile.

Ce dernier matériau est celui qui se rapproche le plus de notre système étudié. Il sera de nouveau abordé dans la partie s'intéressant à l'étude du pore unique.

C. Un séparateur à une dimension composé de nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur un matériau à une dimension qui peut entraîner des effets de confinement : les nanotubes de carbone (NTC). Ces effets de confinement sont principalement dus à la taille du pore de ce matériau et aux interactions avec la surface intérieure. Nous commencerons par présenter les nanotubes de carbone, puis nous aborderons les effets du confinement dans ces nanotubes pour différents électrolytes.

1. Nanotubes de carbone – confinement général

Révélés au grand public en 1991 par Iijima⁷⁴, les nanotubes de carbone sont composés uniquement d'atomes de carbone triplement coordonnés de types sp^2 qui forment 3 liaisons σ dans le plan et une liaison π perpendiculaire à celui-ci. Cette organisation forme alors un réseau atomique composé de cycles aromatiques, appelés feuillets de graphène. C'est l'enroulement de ce feuillet de carbone qui forme les NTC. Ils disposent de nombreuses particularités telles que : un diamètre nanométrique, une longueur pouvant atteindre quelques centimètres, et une extrémité de tubes parfois ouverte ou fermée selon le mode de synthèse.

Du fait de leur structure, de leur organisation, et de leur composition, les NTC peuvent présenter des propriétés très intéressantes d'un point de vue mécanique, thermique ou électrique. Cependant, un défaut structural (comme la formation de pentagone ou d'heptagone au lieu d'hexagone) peut altérer ses différentes performances.

Il existe deux familles de nanotubes de carbone (Figure 6) :

- les monofeuillets ou monoparois (en anglais *Single Wall Carbon Nanotubes*, SWCNT) constitués d'un unique feuillet de graphène,
- les multifeuillets ou multiparois (en anglais *Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWCNT).

Les différents type d'enroulement des feuillets de graphène sont à l'origine des structures variables des nanotubes. Des changements d'hélicité peuvent conduire à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone : chiral, zig-zag ou encore fauteuil.

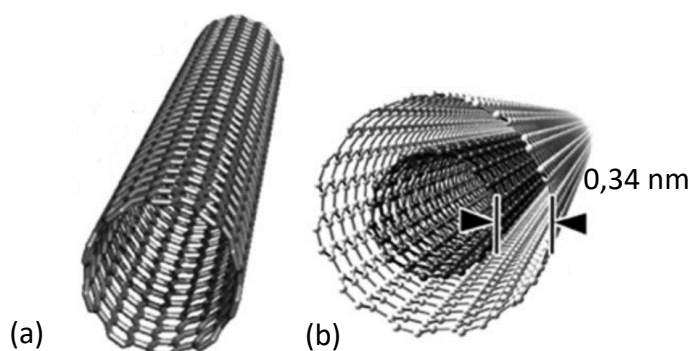


Figure 6 : Schéma représentant (a) un nanotube de carbone monoparois (b) un nanotube multiparois.

2. Différentes utilisations des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont considérés comme un matériau à une dimension en raison du rapport longueur/diamètre important. Leurs différentes caractéristiques telles que : une grande surface spécifique, une très bonne conductivité thermique, une mobilité des électrons et une résistance mécanique exceptionnellement élevée en font un matériau de choix pour de nombreuses utilisations dans le domaine du stockage de l'énergie.

La structure des nanomatériaux est à l'origine de leurs propriétés physiques, elles sont nombreuses mais les propriétés et les applications du nanotube de carbone n'ont pas encore été toutes découvertes.

L'utilisation de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (NTC-VA) dans les batteries lithium soufre⁷⁵ fait l'objet de recherche au sein du CEA LITEN depuis plusieurs années. Ces travaux s'intéressent à l'utilisation des NTC-VA comme collecteur de courant 3D. La croissance des NTC-VA est réalisée sur des feuilles d'aluminium permettant d'obtenir un collecteur de courant qui présente une surface spécifique élevée. Ces NTC-VA sont utilisés en configuration semi-liquide NTC-VA/Polysulfures/Li. Ces travaux de recherche se concentrent notamment sur un paramètre clé: la hauteur des NTC-VA. En augmentant la hauteur, la capacité, et donc la quantité de matière active, augmente. La modification de la hauteur des NTC-VA permet d'optimiser le rapport S/C dans l'électrode positive, et améliore ainsi la quantité utilisable de soufre dans la cellule, sans ajouter de poids inutile de carbone à l'électrode⁷⁶.

Les travaux de la start-up du CEA Nawatechnologies utilisent aussi des NTC-VA comme électrodes pour une utilisation en supercondensateur. Ce type d'électrode NAWACap[®] offre une densité de puissance 12 fois supérieure à celle des supercondensateurs à base de charbon actif et 3 fois supérieure à celle des supercondensateurs à base de graphène. Cette ancienne start-up est actuellement sur le point de finaliser une levée de fonds pour construire une usine de fabrication en série de ces supercondensateurs NAWACap^{®2}.

Récemment, plusieurs groupes de recherche ont étudié des nanostructures hybrides composés de NTC et de graphène dans des matériaux composites pour les utiliser comme matériaux d'électrode. Ces matériaux hybrides améliorent la conductivité et l'intégrité mécanique des anodes et des cathodes pour les batteries au lithium⁷⁷. Le mécanisme de stockage est attribué au remplissage par les ions lithium dans l'espace intérieur des NTC. Le remplissage des nanotubes de carbone par un électrolyte a été étudié par une équipe en allemande⁷⁸ qui s'intéresse à ce phénomène afin d'utiliser ce matériau à l'anode. Ils ont réussi à montrer qu'il était possible de remplir des nanotubes de carbone par du Mn_3O_4 , $CoFe_2O_4$, ou du Fe_xO_y . Ils en concluent que les nanotubes offrent une voie prometteuse vers de

² <http://www.nawatechnologies.com/nawa-finalise-serie-c-de-183-me-passe-mode-industriel/>

nouveaux matériaux d'anode nanocomposites à haute performance pour les batteries lithium ion.

Une équipe de chercheurs chinois⁷⁹ s'est intéressée à l'encapsulation de nanoparticules de silicium à l'intérieur de NTC. Le silicium est un matériau disposant d'une importante capacité théorique de stockage, considéré comme un candidat prometteur pour des applications à l'anode de batteries lithium-ion. Un des problèmes récurrents de ce matériau est son expansion volumique lors de la lithiation qui après plusieurs cycles de charge/décharge rend le matériau friable et la pile moins performante. En confinant ces nanoparticules de silicium à l'intérieur de NTC, il a été possible de réduire cette expansion volumique. En tant qu'anode, les NTC confinant des nanoparticules de silicium présentent une grande capacité de stockage réversible du lithium, une bonne stabilité de cycle et une capacité supérieure.

Cet espace à l'intérieur des tubes est la zone d'intérêt de notre étude. Contrairement aux différents travaux visant à utiliser les nanotubes de carbone comme matériau à l'anode ou à la cathode dans les batteries lithium ion, nous proposons de les utiliser comme séparateur et support pour l'électrolyte. Ainsi la propriété recherchée ici est le confinement nanométrique à une dimension d'un électrolyte liquide à l'intérieur de nanotubes de 4 nm de diamètre.

3. Effets du confinement dans les nanotubes de carbone

D'après les recherches de L. Bocquet (Ecole Normale Supérieure, Paris), il est possible de définir le terme « *nanofluidics* » qui correspond aux effets particuliers liés au transport d'un fluide au sein de canaux de taille nanométrique. Afin de comprendre ce phénomène, des études sur l'eau ont été réalisées et ont montré que la viscosité de l'eau est impactée à partir de diamètres de 1 à 2 nm. Cette taille a un impact important sur les phénomènes de transport confinés. Plusieurs raisons physiques entraînent ces changements de propriété des liquides au sein des nanopores. La taille du pore et son état de surface sont deux paramètres majeurs. Différents effets de surface sont liés à la taille du pore, tel que la longueur de *Debye*, la longueur de *Dukhin*, toutes deux typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La longueur de *Debye* définit l'épaisseur de la double couche électrique correspondant à la couche diffuse d'ions qui apparaît vis-à-vis d'une surface chargée. La longueur de *Dukhin* caractérise la taille du canal en dessous de laquelle la conduction de surface domine la conduction de masse. Cette longueur joue un rôle important pour la conductance dans les nanocanaux. La longueur de glissement caractérise le frottement du fluide à l'interface liquide-solide. Une grande longueur de glissement correspondra à une faible friction liquide-solide. Dans le cas des NTC, elle peut atteindre plusieurs micromètres. Cela suggère que des effets spécifiques apparaîtront lorsque ces longueurs et la taille caractéristiques du pore seront comparables^{80,81}.

En fonction du couplage complexe qui s'établit entre l'écoulement, le transport ionique, l'électrostatique, ou encore la dynamique de surface, des phénomènes de transport spécifiques apparaissent.

Pour L. Bocquet les nanotubes de carbone apparaissent comme un matériau unique dans le domaine nanofluidique en partie du fait du déplacement très rapide de l'eau à travers ces derniers en raison d'interface pratiquement sans frottement⁸². D'après une étude publiée par Nature sur un seul nanotube de carbone il a été possible de montrer un glissement de surface étonnamment important et dépendant du rayon des nanotubes de carbone⁸³.

Dans ce travail de thèse, nous recherchons les effets physiques du confinement 1D du poly(oxyde d'éthylène) (POE) chargé en sels de lithium au sein de NTC-VA. Nous allons rappeler ces phénomènes de diffusion ionique classique au sein du POE. Ainsi que les propriétés d'un liquide ionique du fait de son organisation particulière au sein des NTC.

4. Electrolytes et confinement

Deux électrolytes d'intérêts sont abordés : le poly(oxyde d'éthylène) et le 1-Methyl-3-octylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (OMIM TFSI). Leurs caractéristiques physico-chimiques ainsi que leurs avantages comme électrolyte pour les batteries au lithium sont discutés et le confinement de ces électrolytes dans les nanotubes de carbone est présenté. Les possibles organisations ou les améliorations des caractéristiques sous confinement justifient l'utilisation de ces électrolytes pour ce travail de thèse.

a) Poly(oxyde d'éthylène)

Le poly(oxyde d'éthylène) POE est un électrolyte largement utilisé dans les batteries lithium. Il se présente encore aujourd'hui comme un candidat de choix pour l'utilisation comme électrolyte solide pour des batteries à haute densité d'énergie. Il dispose de plusieurs avantages spécifiques tels qu'une faible toxicité, une fabrication facile et un faible coût. Il montre une excellente compatibilité avec les sels de lithium ce qui permet une haute densité d'énergie. Il offre également une bonne stabilité électrochimique. Cependant, il est caractérisé par une cristallinité élevée des chaînes d'oxyde d'éthylène. Cela entraîne une baisse de la conduction ionique en raison de la structure rigide, en particulier à basse température. Ainsi, à température ambiante, le POE linéaire classique ne répond pas aux exigences nécessaires pour en faire un électrolyte de batterie compétitif. De nombreuses équipes de recherche ont exploré différentes pistes pour diminuer la cristallinité et donc améliorer sa conductivité⁸⁴.

(1) Propriétés physiques et chimique du POE

Le POE est un polyéther de formule chimique $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$. Il est aussi appelé polyéthylène glycol en fonction de son poids moléculaire. En général, le POE est un polymère d'un poids moléculaire supérieur à $20\ 000\ g\cdot mol^{-1}$. Pour ces travaux de thèse, le poly(oxyde d'éthylène) est abrégé POE quel que soit son poids moléculaire.

La conduction des ions est basée sur deux phénomènes :

- les sauts d'ions Li^+ assistés par les oxygènes de la liaison éther du monomère,

- la dynamique des chaînes du polymère (changements conformationnels⁸⁵ et diffusion) ;

Le POE réalise des complexes avec les sels de lithium pour former un électrolyte polymère. Ses unités d'oxyde d'éthylène ont un nombre de site donneurs élevés, une flexibilité de chaînes importantes qui favorise ainsi le transport des ions. Le mécanisme de transport des ions lithium au sein des chaînes de POE est un mécanisme par saut. Le lithium navigue de site en site, avec des processus de rupture/formation des liaisons lithium-oxygène de faible énergie. Ce transport peut se faire à l'intérieur d'une même chaîne de POE et aussi entre différentes chaînes (Figure 7). Ainsi, du fait du réarrangement continu des chaînes de polymères, les ions lithium peuvent diffuser sur de longues distances.

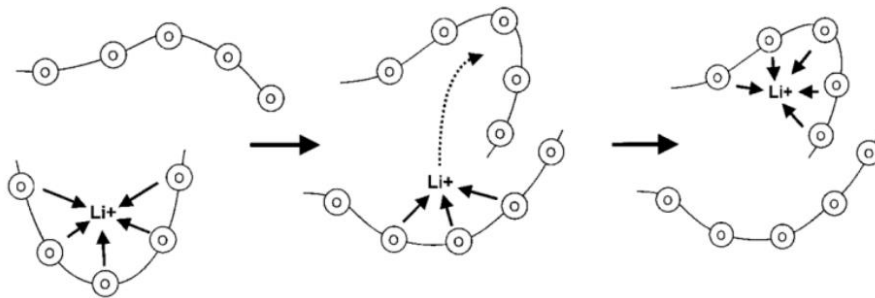


Figure 7 : Mécanisme de diffusion assistée par les oxygènes des ions lithium dans le POE.

Le POE est un polymère semi-cristallin, c'est la phase amorphe comportant des segments de chaîne activé (au-dessus de T_g) qui facilite le transport des ions. La conduction ionique se produit principalement dans les phases amorphes, les ions lithium étant associés à des relaxations structurales locales liées à la transition vitreuse. L'état semi-cristallin existe jusqu'à des températures de 60°C pour un POE de 35 kg.mol⁻¹. Ainsi afin d'éliminer la phase semi-cristallin du polymère pour permettre une bonne conductivité et rendre le POE utilisable dans une batterie, cette dernière doit être chauffée en continu à 70-80°C.

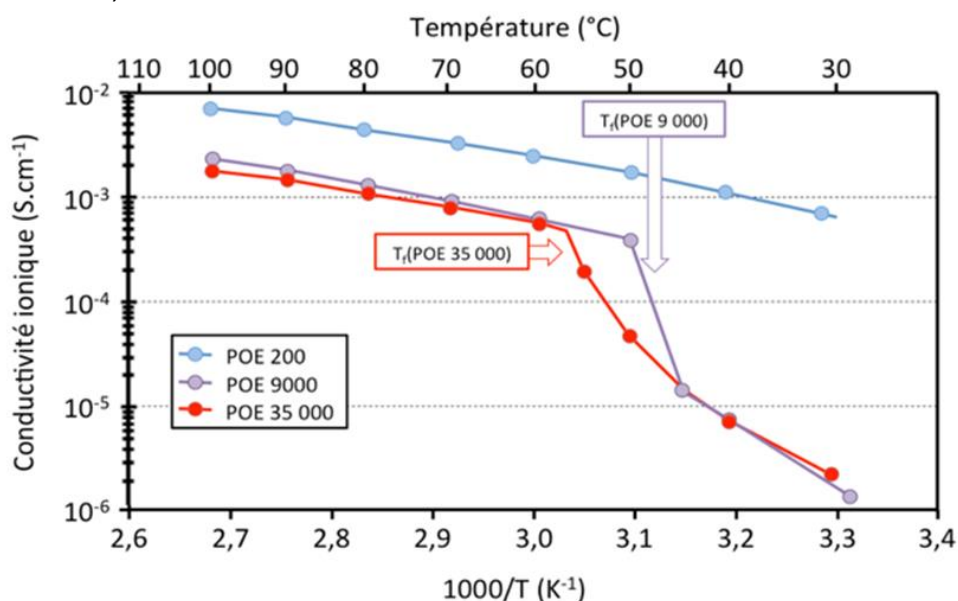


Figure 8 : Conductivité ionique en fonction de la température pour des complexes POE/LiTFSI ([OE]:[Li]=25) pour différentes masses molaires de 200, 9000 et 35 000 g.mol⁻¹. (d'après la thèse de Adèle FERRAND)⁸⁶

En fonction de la masse molaire du POE utilisé, le degré de cristallinité et la température de fusion varient, influençant ainsi l'évolution de la conductivité ionique avec la température. La Figure 8 montre la conductivité de trois POE de différentes masses molaires allant de 200 à 35 000 g.mol⁻¹. Les POE dopés avec le sel LiTFSI ([OE]:[Li]=25) présentent des comportements de conductivité ionique différents entre 30 et 100°C. Le POE de 200 g.mol⁻¹ étant totalement amorphe, aucune rupture de pente de conductivité en fonction de la température n'est mise en évidence. Cependant, pour des masses molaires plus élevées, de l'ordre de 9000 g.mol⁻¹ et plus, une forte diminution de la conductivité est observée à la température correspondant à la transition de l'état fondu à l'état semi-cristallin. La conductivité ionique entre 60°C et 100°C diminue avec l'augmentation de la masse molaire du POE. Les chaînes de masse molaire importante disposent d'une mobilité plus faible et ne permettent qu'une migration des ions plus lente.

Une étude a mis en évidence l'existence d'une masse molaire critique au-delà de laquelle la mobilité du cation ne dépend plus de la masse molaire du polymère. Pour le POE la masse critique est déterminée à 3 200 g.mol⁻¹⁸⁷. Cette masse correspond à la masse critique d'enchevêtrement des chaînes de polymères (M_c) à partir de laquelle les chaînes s'entremêlent et entrent dans le régime de reptation⁸⁸.

Pour $M_w < M_c$, les ions migrent par sauts permis par les changements conformationnels⁸⁵ et diffusifs des chaînes de POE. Le mécanisme de conductivité ionique est lié à une résultante de la dynamique local des chaînes de polymères à l'échelle de quelques nanomètres et peut se décrire par le modèle de Rouse⁸⁹.

Pour $M_w > M_c$, le modèle expliquant le mécanisme dynamique d'une chaîne a été établi par de Gennes⁹⁰ et développé par Doi et Edwards⁸⁸. Ce modèle, appelé modèle de reptation, est basé sur le concept de tube introduit par Edwards⁹¹ : la présence d'enchevêtrements associée aux forces d'interactions inter-chaînes conduit au mécanisme de reptation où le mouvement d'une chaîne est limité à l'intérieur d'un tube constitué par les chaînes voisines. Le mouvement diffusif de la chaîne n'est plus isotrope lorsqu'il est observé à une échelle suffisamment petite : le coefficient de diffusion est nul lorsqu'il est observé dans la direction perpendiculaire au tube et obéit au modèle de Rouse dans la direction parallèle.

Le POE dopé en sel peut être un très bon conducteur ionique, notamment à haute température ou lorsqu'il est de faible masse molaire. Cependant, dans ces conditions, le POE présente des propriétés mécaniques insuffisantes pour contrer la croissance dendritique. C'est en partie pour cette raison que le confinement dans un matériau nanométrique à une dimension, au centre de ce projet, peut répondre à ces limitations d'utilisation à température ambiante s'il dispose d'un renfort mécanique supplémentaire.

(2) Confinement du POE renfort mécanique et effet Gibbs-Thomson

Le confinement affecte grandement les propriétés de la matière condensée, en particulier les phénomènes collectifs induisant la cristallisation. Le confinement du polymère est une voie

alternative possible à l'utilisation du POE à température ambiante. L'idée initiale était de rechercher un abaissement important de la température du point de fusion pour conserver l'électrolyte liquide (forte conductivité ionique) à une température où il est habituellement solide (sans conductivité ionique).

Des études se sont intéressées au confinement de POE dans des alumines poreuses de diamètre nanométrique. L'expérience consistait à faire pénétrer un POE de 35 kg.mol⁻¹ à l'intérieur d'une alumine poreuse d'un diamètre de 25 nm. Il a été possible de montrer un abaissement de la température de fusion par diffusion quasi-élastique des neutrons en observant le déplacement quadratique moyen des protons du polymère en fonction de la température. Ces résultats montrent que le POE confiné dispose d'une température de fusion d'environ 15°C inférieure à celle du POE en *bulk*⁹². L'effet permettant un tel abaissement de la température est appelé l'effet Gibbs-Thomson^{93,94}.

L'abaissement de la température de fusion est dû à deux effets : la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation de l'aire des interfaces, généralement bien décrit à l'aide de l'équation de Gibbs-Thompson^{93,94} :

$$\Delta T_M = \frac{4\sigma_{sl}}{\Delta H_{fv}} \frac{T_M}{d}$$

Équation 1

Avec :

- ΔT_M la différence de température de fusion produite par l'effet du confinement
- σ_{sl} l'énergie libre de l'interface cristallite-*bulk*
- ΔH_{fv} l'enthalpie de fusion
- d le diamètre du pore
- T_M la température de fusion du polymère

Toutefois, dans notre travail, un POE de 500 g.mol⁻¹ a été utilisé en majorité pour les différentes expériences, ce dernier ne nécessite pas d'abaissement de sa température de fusion pour obtenir une conductivité ionique utilisable. Un effet Gibbs-Thomson additif, serait cependant appréciable.

L'utilisation du confinement nanométrique à une dimension pour le POE 500 g.mol⁻¹ confère une résistance mécanique supplémentaire à cet électrolyte liquide à température ambiante. Le confinement dans des nanotubes de carbone verticalement alignés servant de support mécanique, permettrait d'obtenir un système résistant, tout en disposant d'une conductivité importante. Ce système pourrait aussi avoir une certaine flexibilité suivant le polymère utilisé pour maintenir les tubes ensemble. De par l'utilisation des NTC-VA comme séparateur, il est aussi possible de profiter de l'absence de tortuosité, apportant alors une seule dimension de transport. Cette directionnalité induit directement un gain d'un facteur 3 sur les valeurs des coefficients de diffusion et donc sur la conductivité.

b) Liquides ioniques (LI)

Un autre électrolyte liquide est aussi présenté, un liquide ionique le 1-Méthyl-3-octylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (OMIM TFSI) dont la formule chimique est détaillée sur la Figure 9. Ce dernier a aussi été utilisé durant ces travaux de thèse, il dispose d'une organisation spécifique en *bulk* mais aussi sous confinement nanométrique.

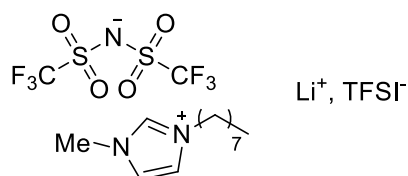


Figure 9 : Formule chimique de OMIM TFSI avec des sels de LiTFSI

Les liquides ioniques (LI) sont définis comme des sels liquides à une température inférieure à 100°C. Ils sont considérés comme des sels car ils sont uniquement constitués d'un cation et d'un anion. Ils apparaissent comme une solution alternative pour les dispositifs de stockage de l'énergie à haute performance. Ils sont pourvus de propriétés physico-chimiques et thermiques uniques telles qu'une inflammabilité et une volatilité très faible, une large fenêtre électrochimique^{95,96}, et une bonne conductivité ionique. Du fait de ces propriétés qui offrent de multiples avantages en termes de performances électrochimiques et de sécurité d'utilisation, les liquides ioniques sont de plus en plus utilisés comme électrolyte liquide.

Les LI sont constitués de groupements polaires et apolaires. Grâce à un fort moment dipolaire porté par le cation, ce sont de bons solvants. L'anion est lui un bon accepteur de liaisons hydrogènes⁹⁷. Du fait de ces nombreuses interactions présentes au sein des LI, ils disposent d'une organisation tridimensionnelle supramoléculaire spontanée et transitoire, une propriété originale pour un liquide pur. Les ions peuvent ainsi s'organiser en agrégats supramoléculaire dont la structure émane d'équilibres entre les interactions de Van der Waals et électrostatiques⁹⁸.

(1) Propriétés des liquides ioniques en *bulk*

Ils disposent de domaines hétérogènes à l'échelle nanométrique. Ces domaines ont pu être observés à l'aide de mesure de diffraction. Des expériences aux rayons-X ont permis de mettre en évidence un pré-pic entre 0,2 et 0,5 Å⁻¹ pour des LI de type alkyl-imidazolium⁹⁹. Ce pré-pic est attribué à l'organisation nanométrique des liquides ioniques. La taille caractéristique de ces hétérogénéités structurelles est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle, ce qui suggère que ces nano-domaines sont constitués par l'agrégation de chaînes d'alkyle neutres entourées de charges dont la distribution spatiale uniforme est déterminée par de fortes interactions électrostatiques. D'autres équipes se sont intéressées à la dynamique des liquides ioniques à l'échelle moléculaire à l'aide de techniques QENS-NSE (*Quasi Elastic Neutrons Scattering – Neutron Spin Echo*). La distance mise en évidence précédemment par les R-X a aussi été démontrée lors de la caractérisation de la dynamique à l'échelle moléculaire. Cette étude a permis de montrer qu'il existe deux processus de diffusion: une diffusion localisée au

sein des agrégats, et une diffusion par translation à longue distance entre les agrégats comme illustrée sur la Figure 10 par une représentation extraite de l'article de Ferdeghini *et al*¹⁰⁰.

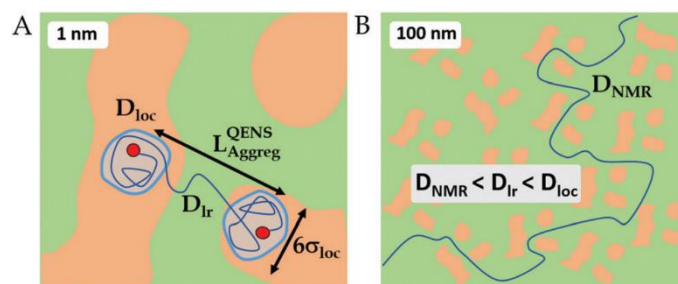


Figure 10 : Représentation simplifiée des processus de diffusion au sein d'un LI imidazolium. Les fluctuations de densité à l'échelle locale/moléculaire (A) dues à la coexistence des domaines denses (orange) avec les régions non agrégées moins denses du liquide (vert) induisent des fluctuations de viscosité à l'échelle microscopique (B). A l'échelle locale, le cation subit deux processus diffusifs distincts : (i) la diffusion au sein des agrégats nanométriques de taille caractéristique $6\sigma_{loc}$ avec un coefficient de diffusion D_{loc} et (ii) un processus plus lent consistant en une diffusion entre agrégats avec un coefficient d'auto-diffusion à longue distance D_{ir} . À l'échelle plus grande sondée par PFG-NMR, D_{NMR} est le coefficient de diffusion d'une molécule LI qui a emprunté, dans la région de faible densité du liquide, le chemin tortueux entre les agrégats denses¹⁰⁰.

En raison de cette organisation particulière en *bulk*, la diffusion à longue distance au sein des liquides ioniques est amoindrie par la tortuosité qui en résulte. La conductivité est plus faible que dans des liquides moins ou non organisés. Cependant, des études ont montré que les LI peuvent avoir une organisation particulière lorsqu'ils sont confinés, ce qui peut permettre d'améliorer la diffusion à longue distance et ainsi la conductivité ionique.

(2) Liquides ioniques sous confinement nanométrique

D'après les modélisations réalisées par Pensado *et al.*¹⁰¹, il a été montré que les liquides ioniques peuvent s'organiser de manière particulière au sein de nanotubes de carbone de différents diamètres. L'étude montre à l'aide de simulation que suivant la taille du pore (10, 15 ou 20 nm de diamètre) les molécules vont s'organiser de manière cylindrique. Sur la Figure 11, le liquide ionique confiné est représenté à l'intérieur d'un nanotube de carbone suivant une coupe perpendiculaire au nanotube. Cette représentation permet de montrer une organisation en couches circulaires disposant de différentes propriétés. Pour de grands diamètres les couches sont présentes au niveau des parois des tubes, avec au centre une zone similaire à l'organisation en *bulk*. En diminuant le diamètre, le liquide ionique s'organise uniquement en deux zones, une à l'interface avec le carbone, très dense relativement statique (apparaissant en sombre sur la figure), et une autre zone moins dense (apparaissant de façon plus claire sur la figure).

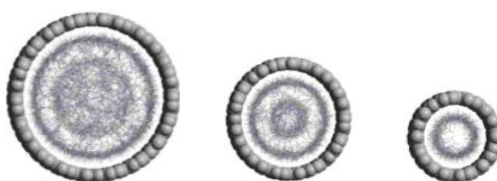


Figure 11 : Profil de densité numérique d'atomes au sein de tube de (a) 20 nm ; (b) 15 nm et (c) 10 nm de diamètre. Le liquide ionique utilisé est l'ethylmethylimidazolium thiocyanate [EMIm][SCN]⁻¹⁰¹.

Cette organisation laisse penser qu'il existe deux coefficients de diffusion pour les LI confinés, avec un domaine pouvant être considéré comme une « autoroute unidimensionnelle » à ions. En plus de cette organisation, confiner les liquides ioniques dans une telle structure permet de ne plus avoir à faire face à la tortuosité imposée, en *bulk*, par la présence d'agrégats, améliorant ainsi les propriétés de diffusion et de conductivité ionique. De plus, lors de ces simulations les liquides ioniques modélisés disposent de chaînes alkyles assez courtes. Il est envisageable d'imaginer qu'en augmentant la taille de ces chaînes, la ségrégation entre domaines de forte et faible densité soit encore plus accentuée.

D'autres travaux se sont concentrés sur l'étude du coefficient de diffusion en confinant des liquides ioniques dans des nanotubes de carbone verticalement alignés¹⁰². Des expériences de résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé (*PGF-NMR* en anglais) ont permis de montrer une dynamique sous confinement augmentée d'un facteur 2 ou 3 comparée au *bulk*. D'après eux, ce gain peut provenir de la frustration de l'auto-organisation lorsque le liquide ionique est confiné dans les nanotubes de 4 nm de diamètre. Nous pouvons également évoquer un gain dû à la diffusion selon une seule direction et non en 3 dimensions comme dans la *bulk*. Les propriétés particulières de la surface des nanotubes de carbone peuvent aussi rentrer en jeu.

D. Apport de la thèse aux systèmes déjà existants

Cette première partie sur l'état de l'art permet de mettre en évidence une recherche très importante sur les systèmes de stockage de l'énergie. Les batteries au plomb ont fait leurs preuves. Puis les batteries au nickel, qui dans un premier temps souffraient d'inconvénients importants en termes de performance, de toxicité pour l'environnement et la santé, et qui ont pu être améliorées pour pallier à ces limitations technologiques et sociétales. Depuis les années 1990, les batteries au Li-ion se sont imposées comme les systèmes de stockage les plus intéressants. Elles ont permis le développement de nombreuses applications allant des petits systèmes embarqués (téléphone portable) à des batteries de grandes tailles (véhicule électrique). Toutefois, l'utilisation de batterie lithium-ion présente ses limites, notamment des intensités relativement modestes à l'origine de puissances limitées, véritable frein technologique pour une application étendue dans le domaine des transports.

C'est dans ce cadre-là que les batteries *tout-solide* peuvent être une alternative aux batteries lithium-ion. Cette technologie offre la possibilité d'utiliser des anodes en lithium pur, un matériau métallique alliant excellente conduction électrique et faible densité ($0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) qui permettent d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 4000 mAh g^{-1} .

Ce premier chapitre a permis de donner un large éventail d'un composant essentiel aux batteries *tout-solide*, le séparateur. Le séparateur est un organe important pour ces batteries, il est le milieu dans lequel se déplacent les ions. Ce système présente plusieurs avantages par rapport au système Li-ion : une amélioration de la résistance mécanique de la batterie, une résistance à de hautes températures d'utilisation rendant la batterie plus fiable tout en s'exemptant d'un électrolyte liquide. Un séparateur idéal doit avoir les propriétés suivantes : une bonne stabilité chimique/électrochimique, une conductivité ionique élevée, une bonne stabilité thermique, une structure poreuse appropriée, une stabilité mécanique élevée et un bon contact avec l'anode ou la cathode²⁹. Il est le point central de ces travaux de thèse, ainsi une présentation des systèmes déjà existants était indispensable afin de situer le séparateur pour batterie *tout-solide* que nous proposons.

Conclusion :

Nous avons présenté diverses familles de séparateurs, ils diffèrent par le matériau les composant : les électrolytes polymères solides, les électrolytes solides inorganiques et les électrolytes polymères composites.

Les électrolytes polymères solides sont préparés en dissolvant des sels de lithium dans une matrice de polymères. La matrice agit comme un support pour la diffusion des ions lithium à travers les chaînes de polymères. La diffusion se produit principalement dans la phase amorphe. Cette classe de séparateur solide présente différents avantages tels que sa flexibilité, son poids léger, un faible coût, ou encore une bonne compatibilité interfaciale³¹. Un des principaux électrolytes polymères est le POE, il permet de dissoudre facilement les sels de lithium mais dispose d'une faible conductivité à température ambiante pour des POE de haut poids moléculaire. Il doit être chauffé à des températures supérieures à 60°C pour limiter sa phase cristalline et ainsi augmenter sa conductivité ionique. Des recherches sur l'ajout

d'additifs cherchent à augmenter sa phase amorphe tout en stabilisant l'interface électrode/électrolyte.

Les électrolytes inorganiques solides sont classés en deux grandes familles : les électrolytes à base d'oxyde et ceux à base de sulfure. Différents types ont pu être présentés tels que les pérovskites, les grenats, les LiPON, les LiSICONs ou encore les électrolytes sulfurés. Cette famille présente certains avantages comme une bonne conductivité ionique et des stabilités vis-à-vis de l'air facilitant leur fabrication et manipulations. Cependant, le contact avec les électrodes et leur résistance mécanique est parfois un point limitant leur utilisation. Il est souvent nécessaire de les coupler avec un polymère électrolyte, formant ainsi la dernière classe des séparateurs, les séparateurs solides composites.

Cette dernière famille de séparateurs est très diverse car elle combine différents types de matériaux afin de disposer des meilleures propriétés de chacun en s'affranchissant de leurs inconvénients. Les électrolytes solides composites peuvent être séparés en différentes catégories :

- ajout de charges inorganiques dans la matrice de polymère
- structures hétérogènes en couches
- structures tridimensionnelles inorganique avec ajout de polymère

Les structures tridimensionnelles inorganiques avec ajout de polymère sont celles qui se rapprochent le plus de ces travaux de thèse.

Le matériau formant cette structure tridimensionnelle inorganique est l'âme des nanotubes de carbone verticalement alignés. Cet espace intérieur de quelques nanomètres offre de nouvelles possibilités de recherche et d'améliorations des propriétés.

Nous proposons l'utilisation d'un POE de faible poids moléculaire (500 g.mol^{-1}) avec des sels de LiTFSI. Il est alors possible de profiter de plusieurs effets combinés du confinement dans l'espace central des NTC-VA :

- tenue mécanique du dispositif étant assurée par la membrane, l'utilisation de POE liquide (500 g.mol^{-1}) à température ambiante. Sa faible viscosité permet une diffusion rapide des ion lithium,
- conduction ionique unidimensionnelle (1D) d'une électrode à l'autre à travers les pores,
- abaissement significatif du point de fusion par effet Gibbs-Thomson *i.e.* décaler T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures selon $\Delta T_M \approx 1/d$ où d est la taille caractéristique d'un pore.

Enfin un électrolyte liquide disposant d'une organisation en *bulk* et sous confinement nanométrique particulière : le 1-Methyl-3-octylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (OMIM TFSI). Les liquides ioniques présentent une tension de vapeur basse (10^{-7} mbar), sont peu volatiles et ininflammables jusqu'à 300°C . Ils disposent aussi de bonnes stabilités thermiques, chimiques et électrochimiques. Ces particularités leur confèrent la capacité d'être de bons candidats d'électrolyte liquide. Sous confinement nanométrique, les propriétés physiques de ces liquides moléculaires diffèrent de celles en volume. Sous confinement nanométrique, il a été montré par simulation qu'il était possible de disposer d'une

organisation particulière, amenant à la formation de zones de haute densité comparable à une « autoroute unidimensionnelle » à ions.

Après la présentation des différents types de séparateurs et du système faisant l'objet de ces travaux de thèse, nous allons nous intéresser à la croissance de ces NTC-VA, à la formation de la membrane séparatrice servant aussi de support mécanique à l'électrolyte et montrer que l'électrolyte liquide est présent à l'intérieur de l'âme des NTC.

II. Un séparateur à base de nanotubes de carbone

Le matériau constituant la membrane et servant de support mécanique à l'électrolyte est un tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés dont l'espace intertube est imbibé d'une matrice polymère. L'âme des NTC est la partie poreuse de cette membrane polymère composite. C'est au sein de ces pores de 4 nm de diamètre, alignés sur une centaine de microns, que sont confinés les électrolytes POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li] =25 et OMIMTFSI avec LiTFSI 1M.

Cette partie a pour but de contextualiser la croissance des nanotubes carbone en présentant différents types de préparation et de techniques de production. La description des différentes étapes de la fabrication de la membrane, constituée d'une matrice de polymères, est aussi proposée. La réalisation de cette membrane est l'étape clé dans l'obtention du séparateur pour batterie à base de nanotubes de carbone verticalement alignés.

Enfin, nous montrons que les nanotubes composant cette membrane peuvent être remplis par un électrolyte liquide. Les propriétés de surface sont abordées. Les différentes techniques de caractérisation telles que l'imagerie neutronique, l'imagerie à microscope électronique à balayage (MEB) et la diffusion de neutrons aux petits angles ou encore la spectroscopie Raman, sont détaillées.

A. Croissance des nanotubes de carbone verticalement alignés

La croissance des nanotubes est réalisée sur un substrat à l'aide d'un catalyseur métallique. Le catalyseur est déposé en couche nanométrique. Lors de l'activation du four réactionnel, le catalyseur forme des nano-gouttes qui servent de base ou de germe à la croissance d'un nanotube. Les gaz réactifs sont le plus souvent des hydrocarbures qui se dissocient sur le catalyseur et libèrent alors des atomes de carbone et d'hydrogène. Quand la dissolution du carbone dans ou sur la nano-goutte de catalyseur est à la solubilité maximale, la germination débute ce qui enclenche, par précipitation du carbone, la croissance du nanotube sur la nanoparticule catalytique.

1. Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone

Deux modèles théoriques de germination et de précipitation encore étudiés dans la littérature peuvent être présentés. Le modèle VLS ou *Vapor-Liquid-Solid* et le modèle VSS ou *Vapor-Solid-Solid*, ces deux modèles sont illustrés sur la Figure 12.

Le modèle VLS propose que les espèces carbonées diffusent à l'intérieur de la nanoparticule de catalyseur métallique. Il y aura alors formation d'un composé métal-carbone liquide. La croissance débute par une association des atomes de carbone en chaîne. Le carbone diffuse ensuite à travers la particule de catalyseur liquide et alimente ainsi le processus de croissance

du nanotube. La diffusion du carbone dans la nanoparticule de catalyseur peut être expliquée par deux phénomènes : d'après Baker¹⁰³, il s'agirait d'un gradient de température au niveau de la particule de catalyseur. Pour Ducati¹⁰⁴, la raison serait un gradient de concentration d'atomes de carbone.

Le modèle VSS proposé par Hofmann¹⁰⁵ considère une particule solide de catalyseur avec une diffusion des atomes de carbone uniquement en surface de cette particule.

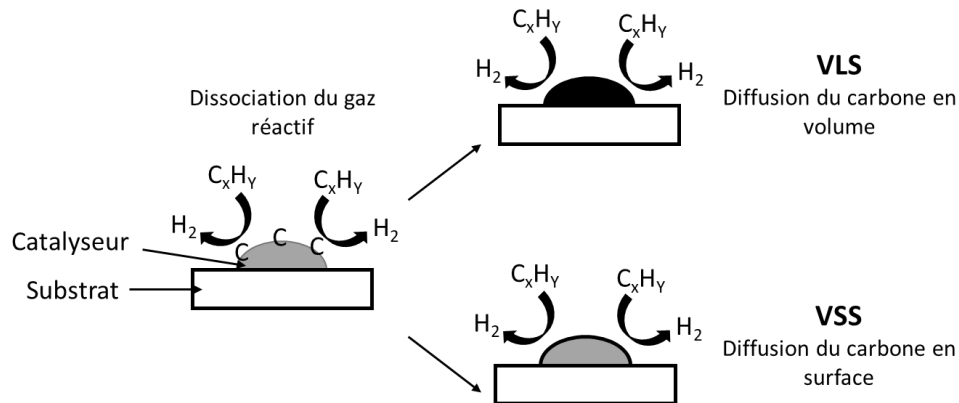


Figure 12 : Schéma des mécanismes VLS et VSS. (inspiré de la publication de Tessonier et al.)¹⁰⁶

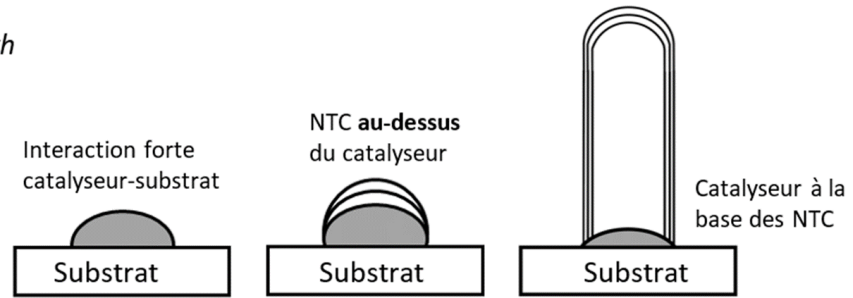
La pertinence d'un modèle dépend alors de l'état physique du catalyseur utilisé (liquide ou solide). La méthode de fabrication des nanotubes (température, tailles des particules) définit grandement le modèle de croissance.

Après germination et précipitation des atomes de carbone en volume ou en surface de la particule de catalyseur, deux types de mécanismes de croissance existent. Ces deux mécanismes sont appelés croissance « *tip-growth* » et « *base-growth* » selon la position de la particule de catalyseur au cours de la croissance.

2. Deux mécanismes de croissance : *tip-growth* et *base-growth*¹⁰⁷

Le type de mécanisme de croissance dépend de l'interaction entre le substrat de croissance et la nanoparticule catalytique métallique. Suivant les énergies de surface et comment la particule s'étale sur le substrat, les interactions ne seront pas les mêmes. Lorsque l'angle de mouillage de la nanoparticule de catalyseur est faible cette dernière se détache difficilement du substrat. Il en résulte une combinaison des atomes de carbone sur la partie externe de la nanoparticule appelée croissance « *base-growth* ». Ce phénomène est principalement observé pour les tubes monoparois et pour les tubes multiparois de petits diamètres. Si l'interaction entre la nanoparticule et le substrat est plus faible, l'angle de mouillage est plus grand. La particule est moins liée au substrat et ainsi plus facilement détachable. Lors du premier phénomène de germination si l'interaction entre le premier plan de graphène est plus grande avec le substrat que celle du catalyseur la nanoparticule est arrachée, il s'agit de la croissance « *tip-growth* ». Ces deux mécanismes de croissance sont représentés sur la Figure 13.

Mécanisme *Base-growth*



Mécanisme *Tip-growth*

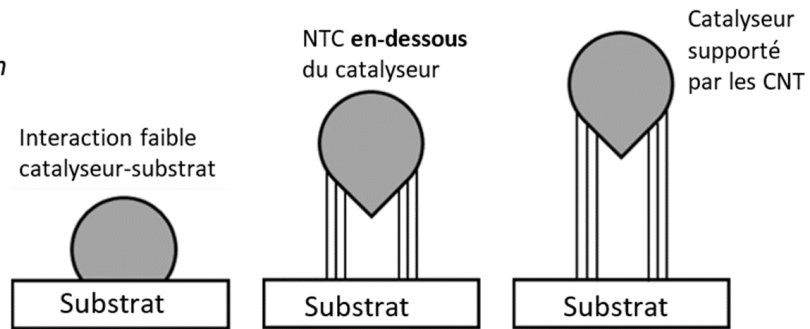


Figure 13 : Schéma des mécanismes de croissance *base-growth* et *tip-growth*. (inspiré de la thèse de Marie Fontana)¹⁰⁸

Ces différents mécanismes expliquent la croissance des nanotubes de carbone sur des nanoparticules de catalyseur métallique de manière générale. Dans les prochaines sous parties, nous nous intéresserons à la croissance spécifique des nanotubes de carbone verticalement alignés ainsi qu'à la description des conditions de croissance.

3. Croissance de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés

La croissance en tapis de nanotubes de carbone, phénomène de croissance en simultané, permet d'obtenir des nanotubes de carbone de même taille formant une « forêt » de tubes. La nucléation de la nanoparticule catalytique doit être effectuée dans un temps limité afin d'être activée dans les mêmes conditions. Cela implique différentes étapes schématisées sur la Figure 14 par Bedewi et al.¹⁰⁹ :

- La formation de nanoparticules catalytiques, avec une phase de démouillage selon le catalyseur,
- Etape de nucléation avec adsorption, dissociation, diffusion du carbone dans les nanoparticules et extrusion des nanotubes de carbone,
- Auto-organisation des nanotubes de carbones entre eux due aux contraintes inter-tubes permettant l'alignement vertical. Il existe une valeur de densité critique de tubes qui est proportionnelle au diamètre, à la longueur et aux interactions inter-tubes,
- Croissance du tapis de nanotubes de carbone jusqu'à la désactivation d'un grand nombre de nanoparticules, stoppant la croissance du tapis.

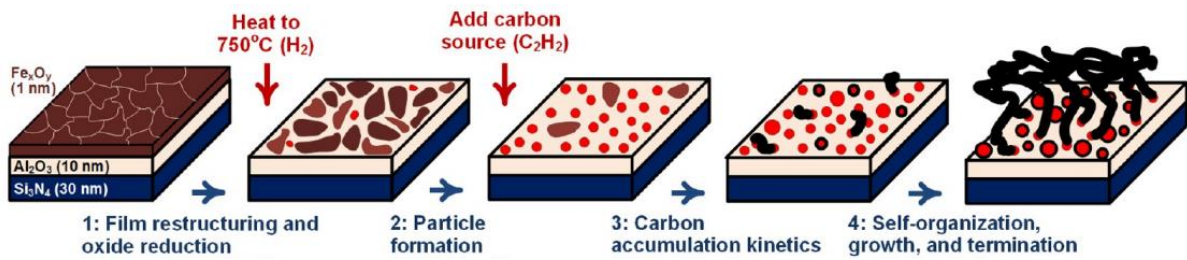


Figure 14 : Schémas décrivant les différentes étapes successives de la nucléation et la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés, par Bedewi et al. en 2016¹⁰⁹.

La densité et la morphologie du tapis de nanotubes de carbone sont contrôlées par la densité des nanoparticules activées et l'auto-organisation des nanotubes entre eux. La densité de nanoparticules activées sur le substrat impacte aussi la densité du tapis.

4. Procédés CVD pour l'obtention de tapis de nanotubes de carbone alignés

Il existe différentes techniques de synthèse de nanotubes de carbone, par décharge électrique¹¹⁰, par ablation laser¹¹¹ et par CVD¹¹².

La technique de synthèse par décharge d'arc électrique consiste à générer un arc électrique entre deux électrodes en carbone. L'anode est chauffée par un flux d'électrons venant de la cathode. En chauffant l'anode le carbone passe en phase gazeuse et va se condenser sous forme de nanotubes sur la surface de la cathode. Dans le cas de la technique de synthèse par ablation laser, une zone d'un matériau dopé d'espèces catalytique métallique est exposée à un faisceau laser concentré. Cette zone va alors s'évaporer en phase gazeuse et la croissance a lieu sur les particules catalytiques évaporées. Les nanotubes obtenus par cette technique sont de haute pureté et de bonne qualité cristalline mais en faible quantité. Ces deux techniques demandent cependant une grande quantité d'énergie car elles nécessitent de très haute température, jusqu'à 4000°C. Elles ne permettent pas non plus la synthèse de tapis de nanotubes de carbone en grande quantité et verticalement alignés.

Industriellement, la technique la plus utilisée est la synthèse par CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Ce procédé est plus simple à mettre en place, moins énergivore, et différents types de substrats peuvent être utilisés. Cependant, les nanotubes obtenus de cette manière disposent de plus de défauts de structure. Grâce à cette technique il est possible de réaliser des croissances de nanotube de carbone à plus basse température. Il est aussi plus simple de maîtriser les paramètres et les caractéristiques des nanotubes de carbone. La CVD est aussi le seul procédé pour obtenir des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés. Ce procédé par CVD peut se décliner en plusieurs variétés comme la *Catalytic CVD* (C CVD)¹¹³, la *Plasma Enhanced CVD* (PE CVD)¹¹⁴, la *Water assisted CVD*¹¹⁵ et la *Hot Filaments assisted CVD* (HF CVD)¹¹⁶. Cette dernière technique a été utilisée pour la synthèse des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés dans le cadre de cette thèse.

Pour l'application visée de ce tapis de NTC-VA, il est primordial que l'intérieur des NTC ne soit pas bouché par la présence de catalyseur ou des parois internes en carbone. Deux modes d'obtention de croissance de NTC-VA par CVD peuvent être différenciés. Les procédés dits

« en deux étapes » et les procédés « tout en un ». Un procédé « tout en un » tel que *aerosol-assisted CVD*¹¹⁷ permet d'obtenir des NTC-VA en injectant le catalyseur en phase gazeuse. Cependant, les tubes obtenus par cette méthode vont être partiellement remplis par le catalyseur^{118,119}. Les procédés « en deux étapes » consistent en un dépôt de catalyseur sur un substrat de croissance dans un premier temps, puis la croissance par CVD dans un second temps. Ce procédé en deux étapes couplé à une croissance *base-growth*¹²⁰ est un moyen d'obtenir des NTC-VA dont l'intérieur est vide. C'est ce procédé qui nous intéresse pour l'utilisation des NTC-VA dans la membrane.

5. Croissance de NTC-VA par dépôt chimique en phase vapeur assistée par filaments chauds (*Hot Filaments assisted CVD – HF-CVD*)

Cette méthode consiste traditionnellement à utiliser des filaments métalliques pour craquer les hydrocarbures de la phase gazeuse, afin d'obtenir des dépôts de films de diamant à partir d'un mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène¹⁰⁷. Pour cette technique, le filament, qui est généralement placé loin du substrat, agit comme une source thermique servant à décomposer le gaz sans chauffer le substrat. Le matériau le plus couramment utilisé est le tungstène (W). Les filaments métalliques peuvent entraîner des contaminations dans le four réactionnel, et modifier les paramètres de croissance des NTC¹²¹. Pour la croissance des NTC-VA par HF-CVD dans cette thèse nous avons utilisé des filaments en carbone.

Les premiers à avoir utilisé cette technique avec des filaments en carbone sont Chaisitsak et al.¹¹⁶ en 2004. L'équipe du CEA de Grenoble où ont été effectués les travaux de ma thèse a développé cette technologie, en associant plusieurs filaments au-dessus du support de croissance pour obtenir une croissance uniforme et très dense de tapis de NTC-VA sur divers supports. La température des filaments utilisée est typiquement plus faible que celle des filaments métalliques et permet une activation de la phase gazeuse. L'activation de cette phase correspond en pratique au chauffage du gaz réactionnel et entraîne la pré-dissociation des hydrocarbures. L'utilisation de cette technique très particulière permet également de gérer la température de l'échantillon qui est proche des filaments (~1 cm) et notamment de disposer de rampes de température de chauffage et de refroidissement rapides, permettant d'obtenir de fortes densités de NTC-VA caractéristique de ce procédé. Sur la Figure 15 une photo montre le réacteur HF-CVD Plassys et la raquette à 10 filaments de carbone utilisée pour la croissance des tapis de NTC-VA dans cette thèse.

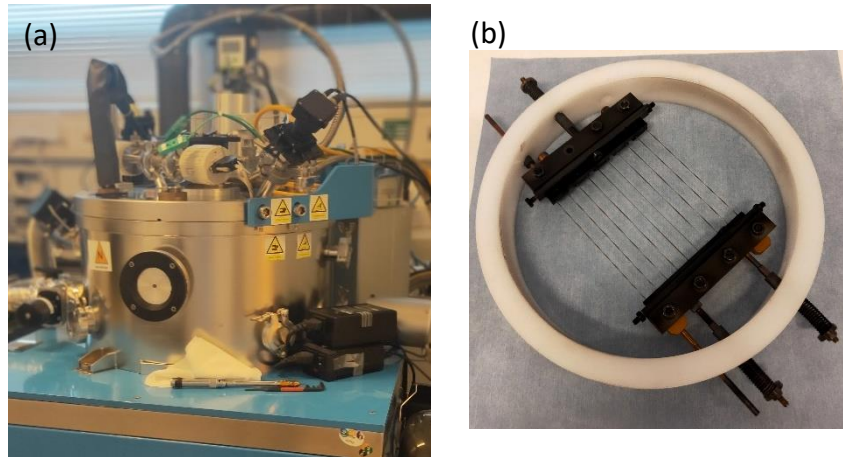


Figure 15 : (a) Photographie du réacteur CVD Plassys et (b) support de raquette à 10 filaments de carbone de 10 cm de long et 0,5 mm de diamètre.

a) Dispositif expérimental pour croissance par HF-CVD

Cette voie de synthèse permet d'obtenir une croissance reproductible, dont les différents paramètres de synthèse et aussi les propriétés des tapis de nanotubes de carbone sont connues au CEA. Lors de cette synthèse, le substrat est déposé dans un réacteur composé de plusieurs éléments. Le réacteur est un four vertical à parois chaudes dont l'arrivée de gaz se fait par le haut dans la cloche en quartz et la sortie par le côté (Figure 16).

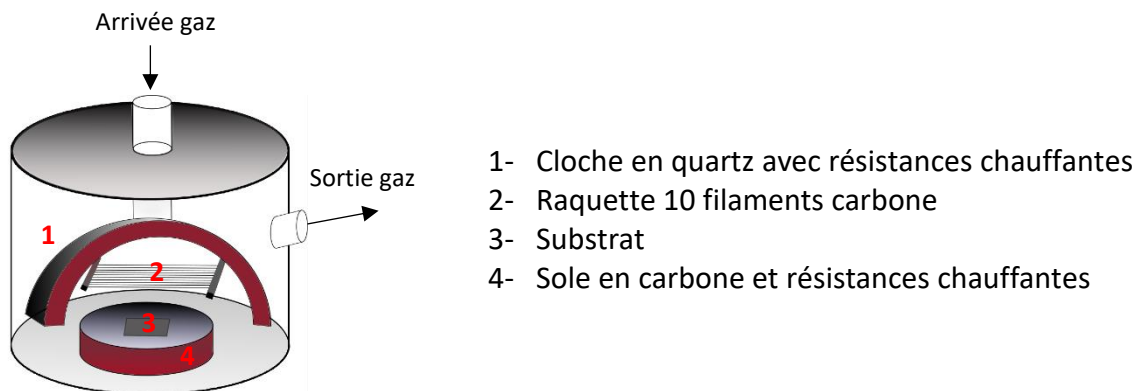


Figure 16 : Schéma du réacteur CVD Plassys assisté par filaments chauds. (inspiré de la thèse de Lorie DAVID)¹²²

Le substrat est déposé sur la sole en carbone, il est chauffé à la fois par des résistances placées autour de la cloche en quartz, en dessous de la sole en carbone et par les filaments en carbone. Les filaments sont espacés entre eux d'un centimètre et placés à 1 cm au-dessus du substrat. La température des filaments est contrôlée en faisant varier la puissance électrique dissipée. A partir de la loi de Stephan et de la loi d'Ohm, la température du filament $T_{filament}$ peut être estimée par la formule suivante¹²² :

$$T_{filament} = \sqrt[4]{\frac{RI^2}{S\sigma\varepsilon}}$$

Équation 2

Ou R correspond à la résistance du filament, I est l'intensité de courant par filament, S la surface des filaments rayonnants, σ est la constante de Stephan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$) et ϵ est l'émissivité du filament considérée à 0,9.

Pour ces travaux de thèse, la température du filament est estimée à 1450°C pour une puissance dissipée de 800 W.

Ce procédé avec raquette de filaments chauds en carbone permet d'activer et de chauffer la phase gazeuse à des températures plus élevées que celle du substrat qui reste elle de l'ordre de 600°C .

b) Conditions de croissance

(1) Composition du substrat de croissance

La croissance du tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés est réalisée sur un substrat composé de plusieurs couches. Tout d'abord un *wafer* de silicium sur lequel est déposé une fine couche d'alumine (Al_2O_3) par *ALD* (*Atomic Layer Deposition*) et enfin le catalyseur fer en couche ultra-mince. Le couple catalyseur fer sur support alumine est de loin le plus efficace, le plus utilisé et le mieux compris dans la littérature pour la croissance de tapis de NTC alignés.

La couche d'alumine d'une épaisseur de 10 nm va servir de support et de barrière de diffusion au catalyseur. Il a été démontré que cette fine couche d'alumine permet de réduire la contamination de la surface par les hydrocarbures en présence de H_2O ¹²³. Une étude montre aussi qu'elle permet de stabiliser l'état d'oxydation des nanoparticules de fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}), l'interaction est aussi plus importante avec le fer permettant de réduire la mobilité de surface et ainsi ralentir le processus de murissement d'Ostwald et améliorer la durée de vie du catalyseur. La répartition et la taille des particules de fer va être plus restreinte menant à une plus grande densité de nucléation des NTC, et à un alignement vertical plus important en raison des effets de proximité¹²⁴. Le type de dépôt de l'alumine peut aussi avoir un impact sur la hauteur du tapis, Amana et al.¹²⁵ ont étudié l'influence du type d'alumine sur les mécanismes de croissance. Ils ont constaté qu'il existait une différence dans l'activité catalytique et la mobilité de la nanoparticule en fonction du type de dépôt d'alumine. Le dépôt par ALD est un bon moyen pour obtenir de bonnes propriétés catalytiques du fer.

Il existe aussi des recherches concernant l'utilisation d'un co-catalyseur tel qu'un mélange de cobalt et de fer ou encore le fer avec du gadolinium permettant d'atteindre des hauteurs de NTC-VA de plusieurs millimètres¹²⁶. Globalement, dans la majorité des croissances de NTC-VA le catalyseur est du fer déposé sur une couche d'alumine. Il reste cependant encore de nombreuses recherches à effectuer sur d'autres combinaisons de catalyseurs et sur les mécanismes de réaction puisque l'interaction support/catalyseur est clé pour le contrôle des propriétés morphologiques des tapis de NTC.

Ces dépôts d'alumine et de fer sont déposés sur un *wafer* qui est découpé à une dimension de 1 cm² en clivant les *wafers* de silicium avant de réaliser la croissance de NTC-VA dans le four.

(2) Etapes du processus réactionnel

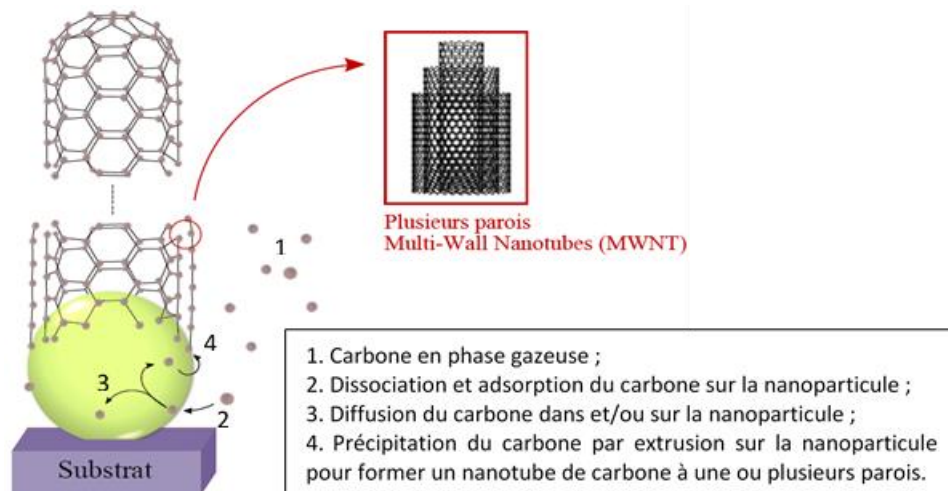


Figure 17 : Schéma des différentes étapes du processus réactionnel entre les espèces carbonées et une nanoparticule catalytique pendant la croissance sur un substrat. (D'après la thèse de Lorie David)¹²²

Le catalyseur fer en couche mince déposé sur de l'alumine se trouve initialement sous la forme d'un oxyde de fer qui doit être d'abord réduit pour permettre le démouillage du film sous forme de collections de nanoparticules. Cette étape de réduction et démouillage est critique dans la croissance catalytique des NTC. Dans la littérature, cette étape est généralement effectuée via un recuit à haute température sous hydrogène avant d'injecter les hydrocarbures. L'approche utilisée au laboratoire diffère puisque la réduction du catalyseur est effectuée grâce aux hydrocarbures (l'acétylène est un puissant réducteur), ce qui permet d'enchaîner rapidement les étapes de réduction, démouillage et nucléation. Cette particularité permet la croissance dense de tapis de NTC multiparois de faible diamètre.

La nucléation d'un NTC est possible lorsque des espèces carbonées gazeuses se dissocient et se solubilisent dans une nanoparticule de fer. Le carbone solubilisé dans la nanoparticule de catalyseur va précipiter et permettre la croissance d'un NTC (Figure 17). Afin d'obtenir un tapis NTC-VA organisé et homogène il faut que toutes (une très grande partie) les nanoparticules de fer aient la même taille et une réactivité avec les espèces carbonées gazeuses similaire, pour que la nucléation démarre en même temps et sur tout le support. Ainsi, les différents tubes peuvent croître de manière coordonnée et s'alignent parallèlement.

Avant de démarrer la croissance des tapis de NTC-VA il est nécessaire de nettoyer le réacteur en effectuant un plasma d'air pendant vingt minutes. Ce plasma va former des radicaux d'oxygène et graver le carbone pyrolytique déposé dans l'ensemble du réacteur. En jouant sur les paramètres de pression il est possible de nettoyer les différentes zones du réacteur.

Après cette étape, la « raquette » supportant une dizaine filaments de carbone est mise en place dans le four au-dessus de l'échantillon (Figure 15).

Avant de commencer la montée en température, le réacteur est purgé sous azote et doit atteindre une pression de consigne de 5×10^{-6} Torr pour limiter la contamination. Les résistances chauffantes de la cloche en quartz et du socle montent en température afin d'atteindre la température de consigne de 400°C . La rampe de température est de 10 min sous gaz réactionnel, 20 sccm⁽³⁾ d'acétylène (C_2H_2), 50 sccm d'hélium (He), et 110 sccm d'hydrogène (H_2) à une pression totale de 0,9 Torr. Lorsque la température de consigne est atteinte, les filaments chauds en carbone sont activés tout en continuant l'injection des gaz réactifs (même composition et débit). La température de l'échantillon passe alors rapidement de 400°C à environ 600°C en ~ 1 minute grâce au chauffage radiatif par les filaments chauds. Cette montée soudaine en température sous acétylène déclenche la réduction du catalyseur, son démouillage sous forme de nanoparticules et la nucléation de germes de NTC dans un temps très court (typiquement une trentaine de secondes pour enchaîner les 4 étapes décrites dans la Figure 17). Lorsque la hauteur désirée des NTC est atteinte (contrôlée par la durée du palier sur la Figure 18), les filaments sont éteints et l'injection des gaz est arrêtée. Le réacteur est refroidi lentement sous hydrogène avec une descente contrôlée de 30 min jusqu'à 300°C , puis jusqu'à 100°C sous hélium. Ces différents paramètres de croissance sont résumés sur la Figure 18.

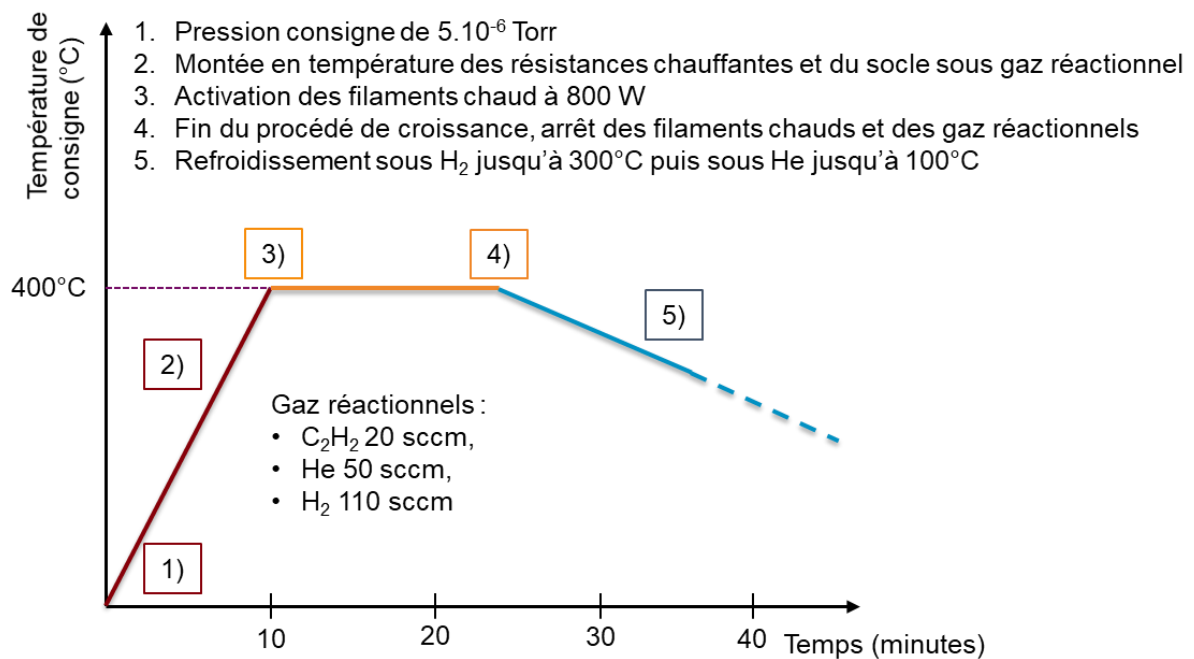


Figure 18 : Courbe représentant les conditions de croissance de NTC-VA.

³ Le sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) est une unité physique de débit massique d'un fluide, typiquement un gaz. Cette unité correspond au débit du fluide en question en cm^3/min .

Ces conditions de croissance permettent d'obtenir des tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés avec un diamètre de tube d'environ 4,1 nm à 2 ou 3 parois et disposant d'une densité de tubes estimée à 3×10^{11} tubes.cm⁻² (cf paragraphes suivants). Suivant le temps d'injection des gaz réactionnels lors de l'activation des filaments chauds, la hauteur des tapis de NTC est variable, typiquement avec ces paramètres et un palier de 13 minutes nous obtenons des tapis d'une hauteur d'environ 100 μ m. L'image MEB (Figure 19) montre une vue en coupe des nanotubes de carbone verticalement alignés obtenus dans ces conditions. Les pieds et les têtes des NTC-VA sont aussi observables. Il est connu que lors de ces croissances, les tubes s'entrechoquent et s'assemblent en fagot de NTC. Le terme courant pour décrire ces fagots est « *bundle* » de NTC. Ces *bundles* sont typiquement constitués de 7 NTC assemblés de façon hexagonal compact.

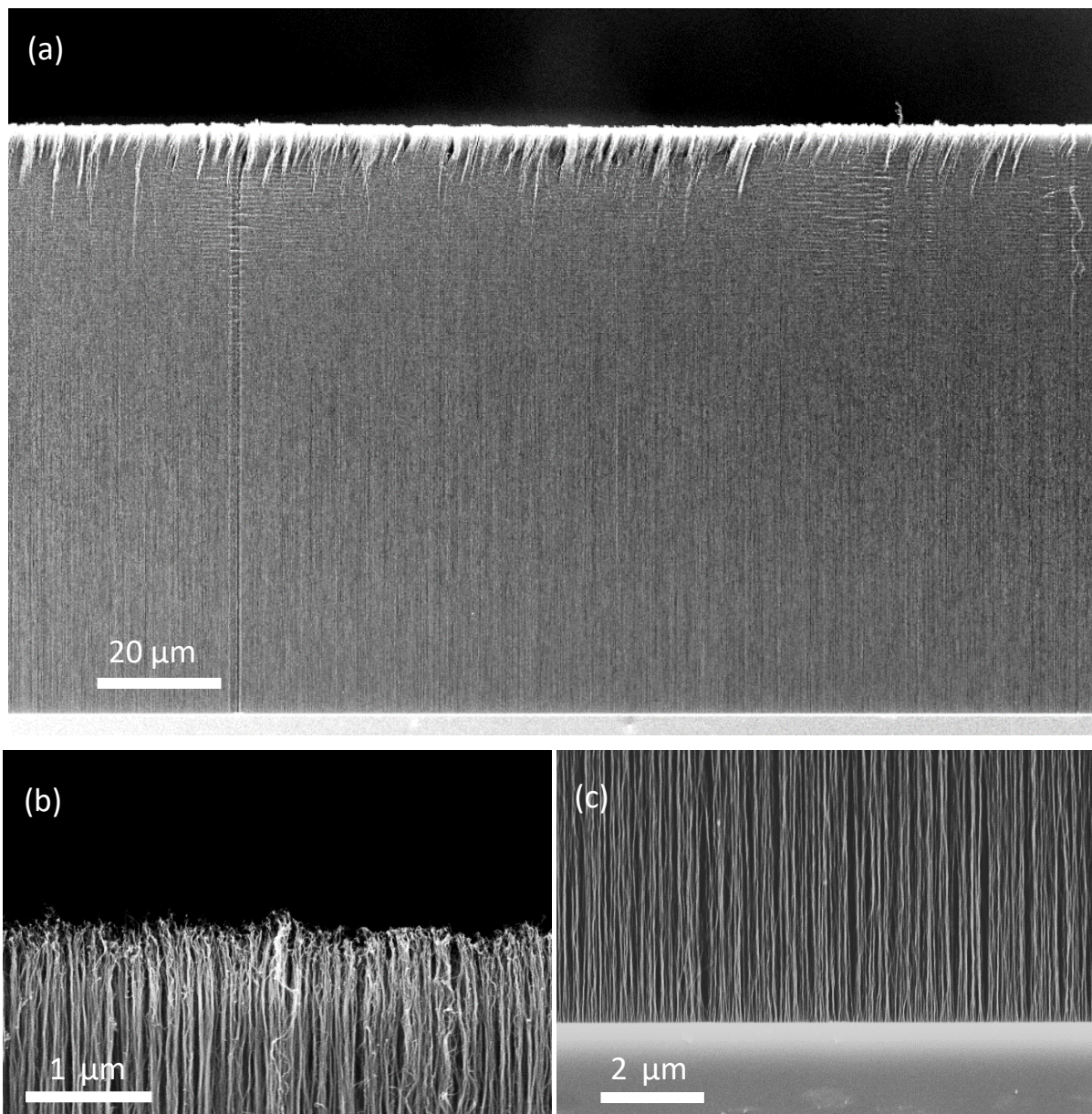


Figure 19 : Images MEB (a) Tapis de NTC-VA d'environ 100 μ m de haut, (b) Têtes des NTC-VA, (c) Pieds des NTC-VA.

c) Mesure TEM du diamètre des tubes

Le diamètre intérieur moyen est une dimension importante à connaître. C'est à partir de la densité de tubes et du diamètre intérieur que la porosité de la membrane est déterminée. Cette caractéristique est un paramètre majeur pour les mesures de conductivité ionique.

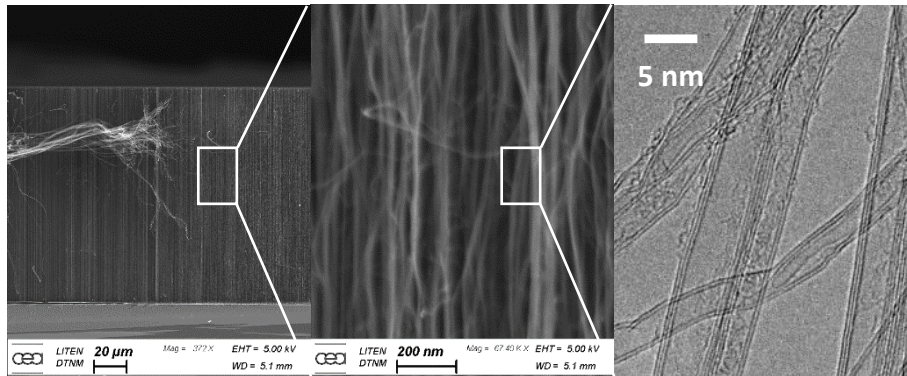


Figure 20 : Image MEB/TEM des NTC-VA à différentes échelles.

Des mesures TEM sur les tapis de NTC-VA ont été effectuées pour de précédents travaux utilisant des conditions de croissance similaires. Les images de la Figure 21 montrent que les pieds des NTC-VA sont ouverts et que les têtes sont fermées dans ces conditions de croissance.

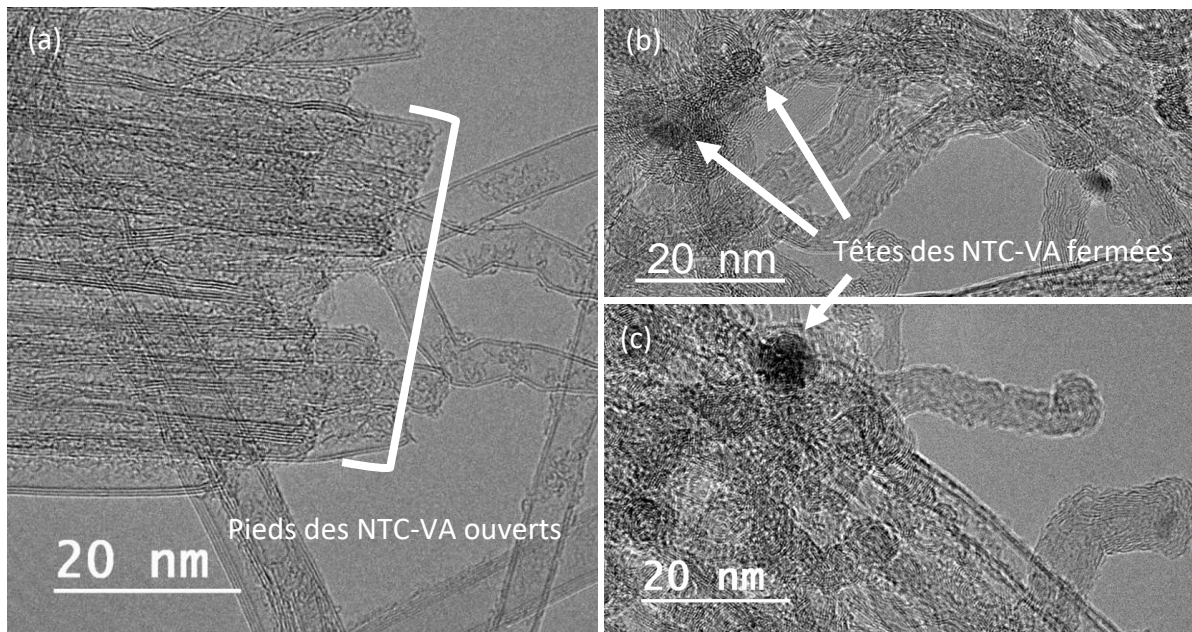


Figure 21 : Image TEM représentant : (a) les pieds des NTC-VA ouverts (b) et (c) les têtes des NTC-VA fermées.

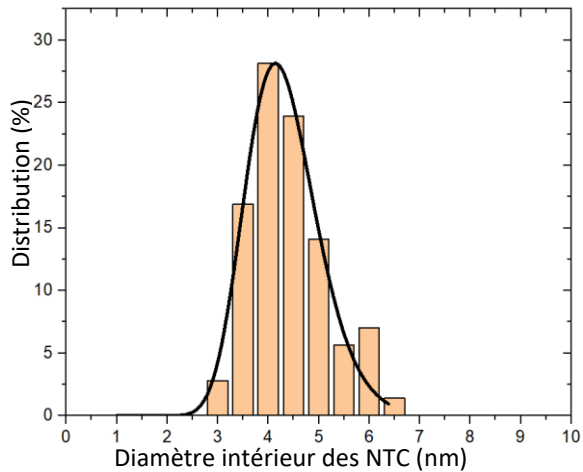


Figure 22 : Graphique représentant la distribution du diamètre intérieur des NTC.

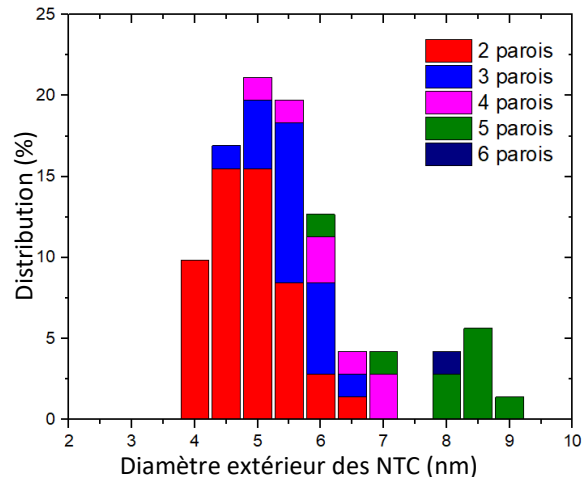


Figure 23 : Graphique représentant la distribution du diamètre externe des NTC, et de leur nombre de paroi.

Le graphique de la Figure 22 représente la distribution du diamètre intérieur des NTC-VA. Les nanotubes n'ont pas tous le même diamètre, la valeur médiane du diamètre intérieur est de $4,1 \pm 0,7$ nm.

Le graphique de la Figure 23 représente quant à lui la distribution du diamètre externe des NTC-VA et le nombre de parois les composants. Globalement, plus de la moitié des NTC disposent d'une double paroi, et plus des trois quarts de 2 à 3 parois. Le diamètre extérieur médian des NTC est de $5,1 \pm 1,2$ nm.

d) Estimation de la densité des nanotubes dans les tapis de NTC

Cette estimation repose sur la mesure du taux de compaction surfacique des tapis lors de leur densification sous l'effet des forces capillaires.

Concrètement, un tapis de NTC-VA est immergé dans de l'isopropanol. Ce solvant est laissé évaporer lentement entraînant la densification des NTC en faisceau de *bundles*. Une observation au MEB en vue de dessus permet de mesurer un taux de compaction surfacique F , correspondant au pourcentage de la surface couverte par les faisceaux de *bundles* de NTC.

Pour estimer la densité D_t de NTC à partir du taux de compaction surfacique F , nous introduisons ici une variante de la méthode standard publiée précédemment¹²⁷ qui prend mieux en compte l'organisation des NTC en *bundle* et évite l'introduction de paramètre ajustable. Nous considérons pour cela que tous les NTC s'assemblent en *bundle* de 7 NTC durant la croissance, et que ces *bundles* s'assemblent de façon hexagonale compacte lors de la densification capillaire.

Le diamètre moyen d_b d'un *bundle* de 7 NTC de diamètre d est d'environ : $d_b \sim 3d + 2\delta_0$, avec δ_0 l'écart entre 2 plans de carbone dans le graphite ($\delta_0 = 0,34$ nm). Si l'écart entre *bundles* dans l'arrangement hexagonal compact après densification est également égal à δ_0 , nous avons alors :

$$Dt = \frac{14F}{\sqrt{3} (d_b + \delta_0)^2}$$

Équation 3

Ces mesures de densification ont été effectuées pour 2 hauteurs de tapis différentes, 20 μm et 100 μm . Les images MEB de la Figure 24 représentent des tapis de NTC-VA en vue de dessus après imbibition et évaporation de l'isopropanol. Sur ces images les têtes de NTC-VA correspondent à la partie supérieure visible en clair, les pieds sont encore fixés sur le substrat de croissance. En fonction de la hauteur des tapis de NTC-VA la densification n'est pas exactement la même, l'aspect visuel est différent. Les images sont au même grossissement afin d'avoir des valeurs comparables. La détermination de F (pourcentage de la surface couverte par les faisceaux de NTC-VA) est réalisée à partir d'un logiciel de traitement d'image. L'image est traitée en séparant le tapis en 2 zones, la tête des NTC étant une somme de pixels noirs et le reste de l'image des pixels blanc.

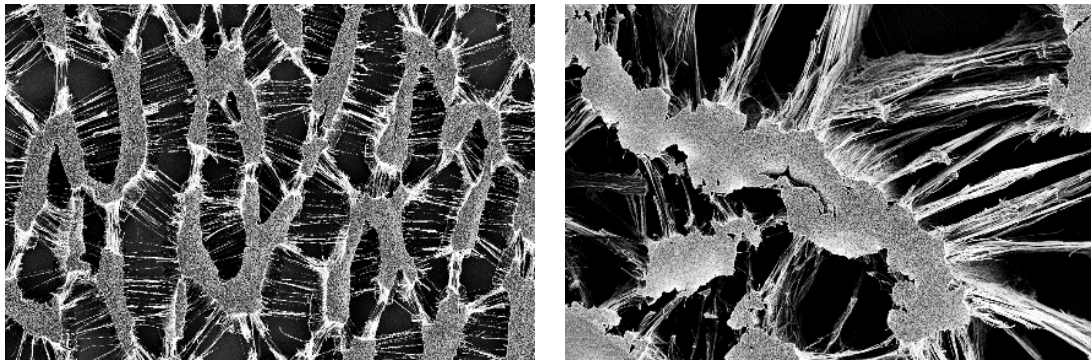


Figure 24 : Images MEB de tapis de NTC-VA après densification par de l'isopropanol, avec des hauteurs de tubes de 20 μm (à gauche) et 100 μm (à droite).

Le tableau ci-dessous récapitule la densité de tubes par cm^2 déterminée d'après la formule précédente (Équation 3).

Hauteurs NTC-VA	20 μm	100 μm
Dt (cm^{-2})	$7,9 \times 10^{11}$	$7,2 \times 10^{11}$

Tableau 2 : Tableau récapitulant Dt pour 2 hauteurs de tapis de NTC-VA.

Une légère augmentation de densité de NTC-VA est observable en fonction de la hauteur des NTC-VA.

Dans un souci de cohérence des mesures et pour les différents calculs, une densité de tubes de 3×10^{11} tubes. cm^{-2} est fixée pour le reste de ce travail de thèse. Cette densité de tubes correspond à celle qui a été déterminée par des travaux précédents¹²⁸, en même temps que la mesure des diamètres de tubes de NTC-VA. De telles valeurs de densités de NTC correspondent à des écarts moyens entre les *bundles* de NTC dans le tapis de l'ordre de 30 nm, en accord avec nos observations (Figure 19 et Figure 20).

B. D'un tapis de NTC-VA à un séparateur composite unidimensionnel

Après avoir réalisé la croissance du tapis de NTC-VA, l'espace inter-tube est imbibé par une solution de polystyrène (PS) pour obtenir une membrane où les deux extrémités sont ouvertes et l'intérieur des tubes complètement débouché. La solution de polymères utilisée est composée de polystyrène d'une masse molaire de $350 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ et de toluène selon une proportion de 20/80 % en masse. Le substrat composé des NTC-VA est placé dans une coupelle en aluminium, puis recouvert par la solution de polymères par petite quantité afin d'éviter l'affaissement des nanotubes et préserver leur alignement vertical. La coupelle est placée sous une cloche à vide pour évacuer l'air encore présent et retirer les bulles emprisonnées au-dessus des nanotubes ou dans la matrice de polymère.

Suivant les expériences réalisées sur la membrane, il est possible de séparer la membrane avec les nanotubes de son substrat et ainsi obtenir des nanotubes ouverts (Figure 21) au niveau de la partie inférieure (communément appelée pieds des nanotubes) puisque le catalyseur fer reste sur le substrat lors du décollage. Cela permet des études de surface telles que des mesures d'angle de goutte avec l'électrolyte d'intérêt pouvant être confiné à l'intérieur des tubes.

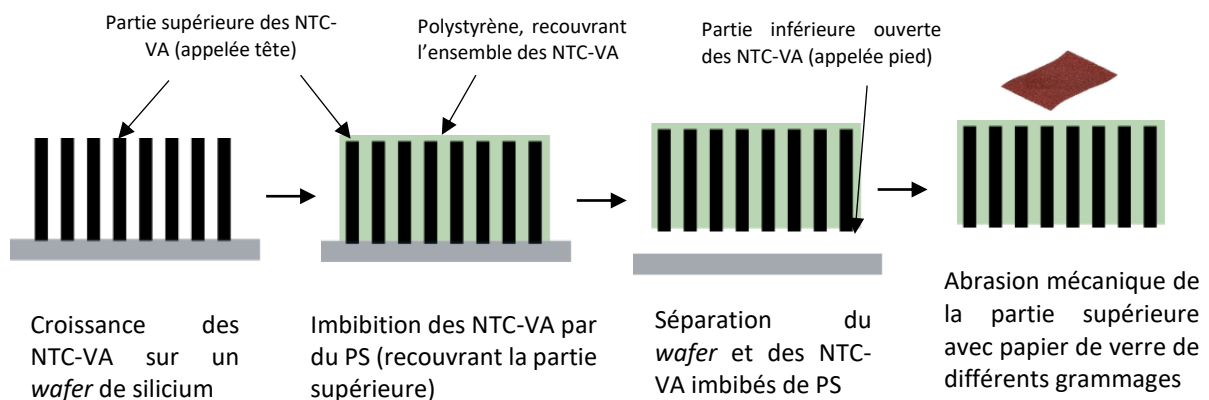


Figure 25 : Schéma illustrant la préparation d'une membrane.

La partie supérieure de la membrane correspondant à la « tête » des nanotubes et ouverte à l'aide de papier de verre de différents grammages. Le polymère est retiré de la sorte jusqu'à obtention d'une fine poudre noire correspondant aux nanotubes. Une observation au microscope optique permet d'observer en surbrillance les nanotubes lorsque tout le polymère a été retiré, le côté « tête » des NTC semble être similaire au côté « pied » qui est totalement ouvert (Figure 26). Les membranes ainsi obtenues font environ 1 cm^2 .

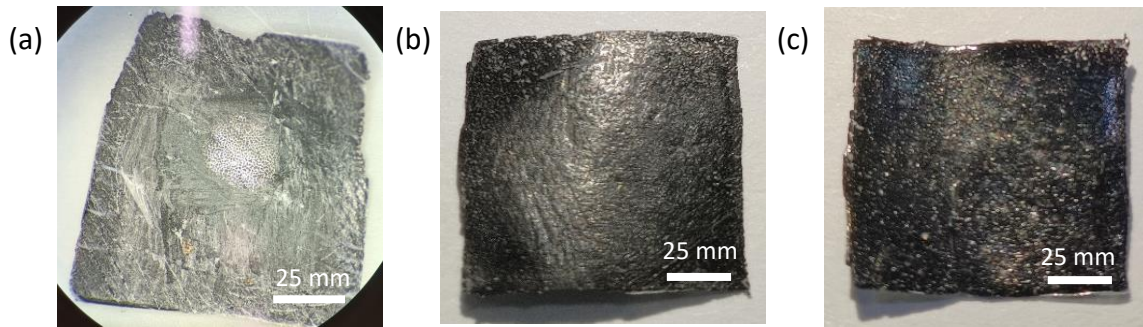


Figure 26 : Photos représentant des membranes obtenues par ce procédé. (a) membrane en cours d'abrasion mécanique où les tubes de la zone centrale sont ouverts (b) pieds des NTC-VA (c) têtes des NTC-VA ouverts.

Le choix du polystyrène et du toluène comme constituant de la solution de polymères pour l'imbibition des nanotubes de carbone est multiple :

- Pour des raisons de mise en œuvre rapide de la membrane : la création d'une membrane est facilement réalisable et permet d'obtenir une membrane suffisamment résistante et souple.
- Pour des raisons expérimentales : le polystyrène et le toluène peuvent être facilement deutéré ce qui permet de réaliser des expériences neutrons en profitant des différences d'absorption des neutrons entre l'hydrogène et le deutérium. Ces analyses sont en partie traitées dans ce chapitre pour mettre en évidence le remplissage des nanotubes de carbone.
- Les membranes ainsi réalisées sont observables sur les images MEB (Figure 27). Les nanotubes de carbone verticalement alignés sont observables sur la tranche de cette membrane coupée au scalpel. Une première observation de cette membrane suggère qu'il existe deux zones différentes : une première avec du polymère seul et une seconde avec les NTC-VA imbibés par du polystyrène.

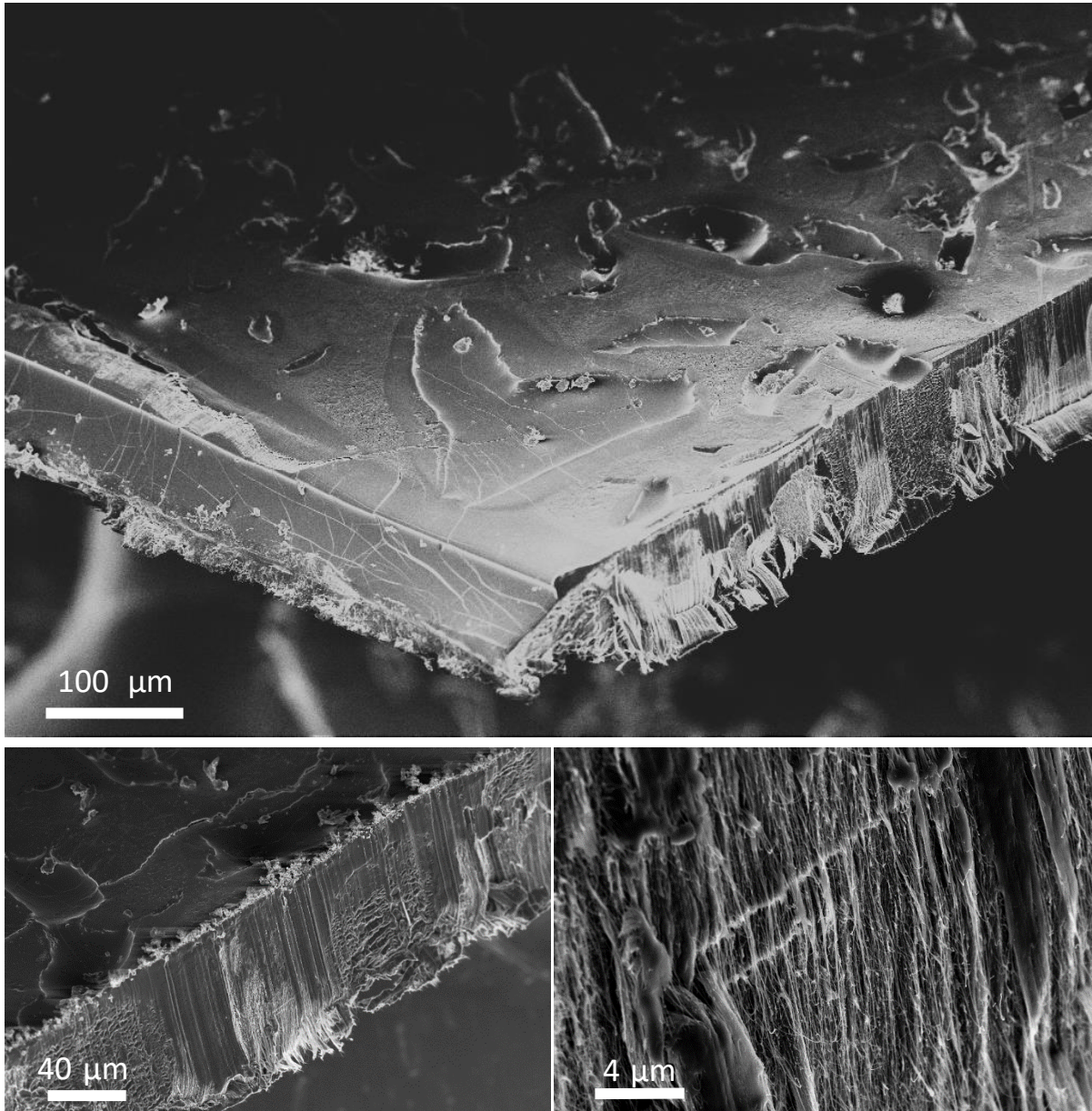


Figure 27 : Image MEB d'une membrane de NTC-VA obtenue par le procédé d'imbibition par la solution de polymères (Polystyrène + Toluène).

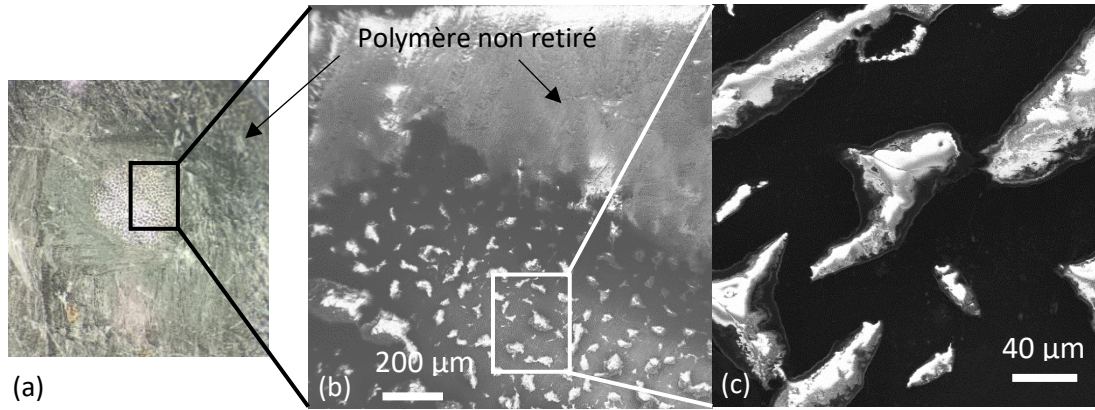


Figure 28 : (a) Image d'une membrane où les NTC-VA de la partie centrale sont ouverts (b) Image MEB de la zone d'intérêt où le polymère non retiré et la zone où les NTC-VA sont ouverts sont présents (c) Zone où les NTC-VA sont ouverts avec deux zones différentes.

Les photos de la Figure 28 montrent la surface supérieure d'une membrane de NTC-VA, où le polymère est en cours d'abrasion. L'image (b) obtenue au MEB correspond à cette même zone, le polymère non abrasé est visible et dans le cadre blanc, la zone où il a été retiré. Enfin, l'image MEB (c) est un zoom de la zone du cadre blanc. Cette image MEB montre qu'il existe deux zones sur les membranes NTC-VA. Une composée uniquement du polystyrène apparaissant en brillant (car charge en raison du faisceau d'électrons du MEB), et la seconde en noir correspondant aux NTC-VA avec du polystyrène présent en faible quantité dans l'espace inter-tube.

L'image (c), après un traitement numérique comme celui utilisé pour la mesure de la densification des tubes, permet de déterminer un nouveau un taux de compaction surfacique F_m . A partir de ce taux de compaction surfacique dans les membranes il est possible de déterminer l'épaisseur moyenne de polystyrène entre chaque bundle de NTC-VA.

En effet, par analogie avec l'Équation 3, nous pouvons réécrire l'expression de la densité D_t de NTC en prenant en compte l'espacement moyen ε_m entre *bundles* dans la membrane :

$$D_t = \frac{14F_m}{\sqrt{3} (d_b + \varepsilon_m)^2}$$

Équation 4

En égalant les équations 3 et 4, nous obtenons alors :

$$\varepsilon_m = \sqrt{\frac{F_m}{F} (d_b + \delta_0)^2 - d_b}$$

Équation 5

Nos estimations de F_m conduisent alors à une épaisseur moyenne de polystyrène entre *bundles* dans la membrane de l'ordre de 11 nm.

C. Propriétés de surface de la membrane – Mesure angle de goutte

Après avoir obtenu la membrane et l'avoir détaché de son support, des mesures d'angles de goutte sont réalisées sur les « pieds » ouverts des nanotubes. Ces mesures permettent de savoir si la membrane peut être mouillée par le poly(oxyde d'éthylène) de 500 g.mol⁻¹.

Dans un premier temps, un rappel du phénomène de mouillage et des différents états de mouillage sont présentés. Puis, une description de l'appareil de mesure et des résultats sont détaillés.

1. Mouillage

Le mouillage se produit en présence de trois phases non miscibles : deux phases fluides et une phase solide, ou trois phases différentes. Ici, nous nous intéressons à la présence d'un substrat solide (S) et à deux phases fluides (gazeuse (V) et liquide (L)).¹²⁹ Il peut exister deux types de mouillage distincts, le mouillage partiel et le mouillage total. Lorsque le liquide ne diffuse pas et forme une gouttelette à l'équilibre, cette dernière est fixée sur le substrat selon un angle ϑ_0 , appelé mouillage partiel (Figure 29). Dans ce cas, l'angle de contact correspond à l'angle ϑ_0 au niveau de la ligne triple des interfaces S/L, L/V et S/V.

Si le liquide se répand pour former un film mince macroscopique et uniforme séparant la phase gazeuse de la phase solide on parle de mouillage complet.



Figure 29 : Les deux états de mouillage : mouillage partiel / mouillage complet. (d'après la thèse de Safi Melki)¹³⁰

Suivant les valeurs de l'angle de contact, différentes situations peuvent se présenter :

- $\vartheta_Y = 0^\circ$: le liquide va s'étaler complètement sur la surface solide sous forme de film, la goutte ne forme pas une calotte sphérique, le mouillage est dit total.
- $\vartheta_Y = 180^\circ$: le mouillage est dit nul, la goutte sera une sphère quasi-complète.
- $0 < \vartheta_Y < 180^\circ$: le mouillage est partiel et la surface est dite mouillante pour $\vartheta_Y < 90^\circ$ et non-mouillante pour $\vartheta_Y > 90^\circ$.

a) Etats de mouillage

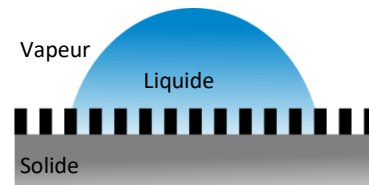
Une membrane composée de nanotubes étant structurée, le matériau solide est constitué d'une surface physiquement et chimiquement hétérogène. Cette texturation de surface peut avoir différentes dimensions, allant du micromètre jusqu'au nanomètre, on parle alors « d'interface » structurée.

Il existe différents modèles pour décrire les états de mouillage suivant si l'intérêt est porté sur la rugosité ou alors sur l'hétérogénéité chimique.

Relation de Wenzel¹³¹

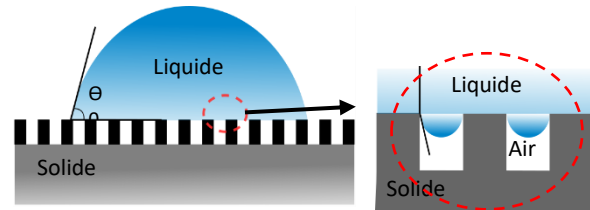
La loi de Wenzel est une des premières à définir la rugosité et à la prendre en compte dans la mesure de l'angle de contact.

Une goutte déposée sur une surface chimiquement homogène et rugueuse épouse le relief de la surface.



Relation de Cassie-Baxter¹³²

L'état Cassie-Baxter correspond à l'état où une goutte de liquide, qui est dans un état d'équilibre au-dessus de la surface de la micro/nanostructure ne pénètre pas dans la porosité du fait de la présence de poche d'air.



Etat hemi-wicking¹³³

L'état hemi-wicking (également appelé état Cassie imprégné) est obtenu lorsqu'une goutte de liquide imprègne la texturation et forme un film liquide qui va remplir les pores au-delà de la zone de dépôt de la goutte sans pour autant déborder de ses micro/nanoporosités.

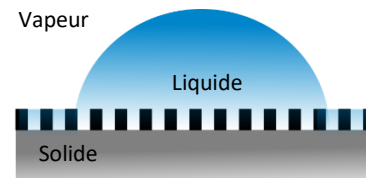


Figure 30 : Récapitulatif des différents états de mouillage. (d'après la thèse de Christophe Virgilio¹³⁴)

b) Etats de mouillage composites¹³⁴

Les différents états qui ont été présentés sont des cas simples pour lesquels l'état de mouillage est identique en tout point de la surface de contact. En réalité, plusieurs états coexistent en même temps : la goutte peut présenter des états de Wenzel et des états Cassie-Baxter localisés. L'états de mouillage est composite et le liquide n'épouse pas les micro/nanostructures de façon identique. La Figure 31 représente différents états de mouillage composites possibles : la présence de poches d'air sous la goutte qui coexistent avec des zones imbibées de liquide sont observables.

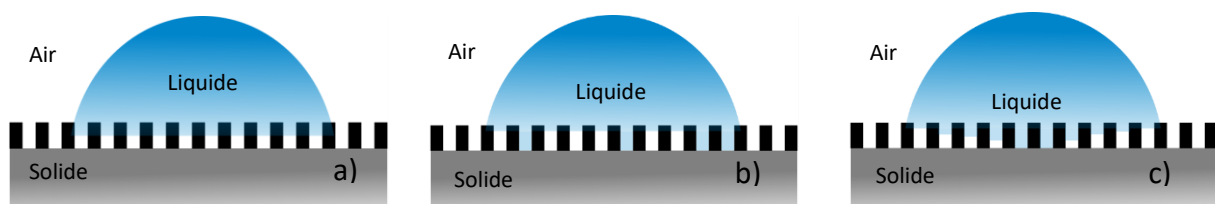


Figure 31 : Schéma de différentes situations de mouillage composites : (a) imprégnation partielle du liquide, (b) mélanges locaux d'états Cassie et Wenzel (c) empalement local de la goutte avec imprégnation partielle du liquide. (D'après la thèse de Christophe Virgilio¹³⁴)

c) Mécanisme d'empalement¹³⁵

Le mécanisme d'empalement correspond à une goutte de liquide qui pénètre à l'intérieur de la texturation. Plusieurs cas possibles peuvent induire ce mécanisme : i) la texturation est peu

profonde et permet au liquide de remplir la cavité, cette transition est appelée affaissement, *ii*) par glissement lorsque la porosité est plus importante et le liquide forme alors un angle dans la cavité jusqu'à atteindre le bas de cette dernière. Ce dernier cas est possible lorsque le matériau dispose de surfaces hydrophiles, du fait des forces capillaires, le liquide peut imprégner le fond des texturations de surface.

Ces différentes considérations s'appliquent aux situations pour lesquelles l'air peut facilement s'échapper du réseau de micro/nanostructures (structures ouvertes).

2. Présentation de l'expérience

L'étude de l'angle de contact ou angle de goutte a été effectuée sur les matériaux constituant la membrane. Cette dernière est composée de nanotubes de carbone verticalement alignés (NTC-VA) et de polystyrène. Le liquide de mouillage est du POE de $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour des poids moléculaires supérieurs le POE n'est pas assez liquide pour effectuer ce type de mesure à température ambiante.

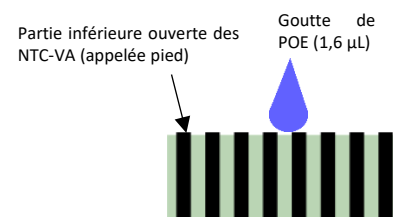


Figure 32 : Schéma de la mesure de l'angle de contact.

Les mesures ont été réalisées sur les différents matériaux composant la membrane. Les NTC-VA seuls toujours fixés au *wafer* de silicium (côté « pied » et « tête »), sur le polystyrène seul et sur la membrane du côté où les pieds des nanotubes sont ouverts (Figure 32).

Les résultats ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un appareil de mesure d'angle de goutte, permettant de contrôler la quantité de liquide déposée et de calculer directement l'angle de contact (Figure 33).

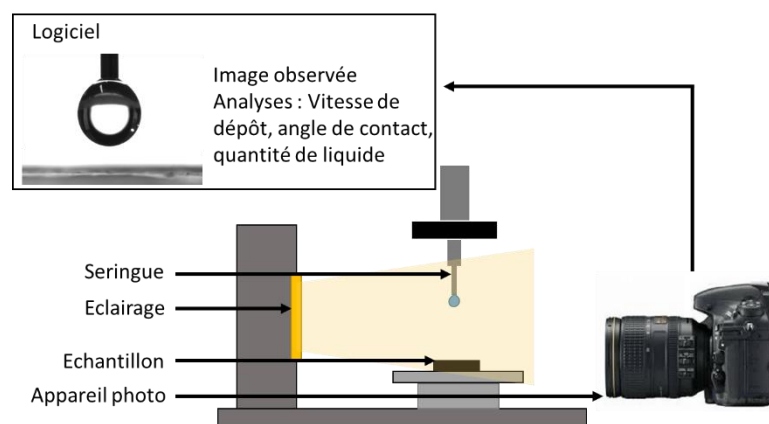


Figure 33 : Configuration de l'appareil de mesure d'angle de contact.

Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant de commencer les mesures comme : l'éclairage, le contraste, la netteté de l'image, l'agrandissement et le volume de la goutte.

La méthode utilisée pour mesurer l'angle de contact est la méthode de goutte posée ou sessile *drop fitting*. L'angle de contact est donné à partir de la tangente au point triple solide-liquide-air.

Une goutte de POE de volume donné (environ 1,6 μL) est déposée à l'aide d'une seringue de manière précise grâce à un système vis-écrou faisant partie du porte-seringue. L'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo. L'angle de contact à droite et à gauche est alors mesuré et tabulé. Une moyenne des deux mesures est calculée ainsi que l'écart-type correspondant. La reproductibilité de la mesure est vérifiée en déposant au moins trois gouttes de liquide à différents endroits de la surface.

3. Résultats obtenus

La Figure 34 présente une série de clichés pris à un temps T après le dépôt de la goutte de POE sur la membrane de NTC-VA. Un changement de la forme et de la taille de la goutte est observable. Les mesures de ces angles de contact et du volume de la goutte sont effectuées automatiquement toutes les 0,04 s. Les angles et le volume de la goutte sont mesurés à l'aide d'un logiciel d'acquisition de données *windrop++*.

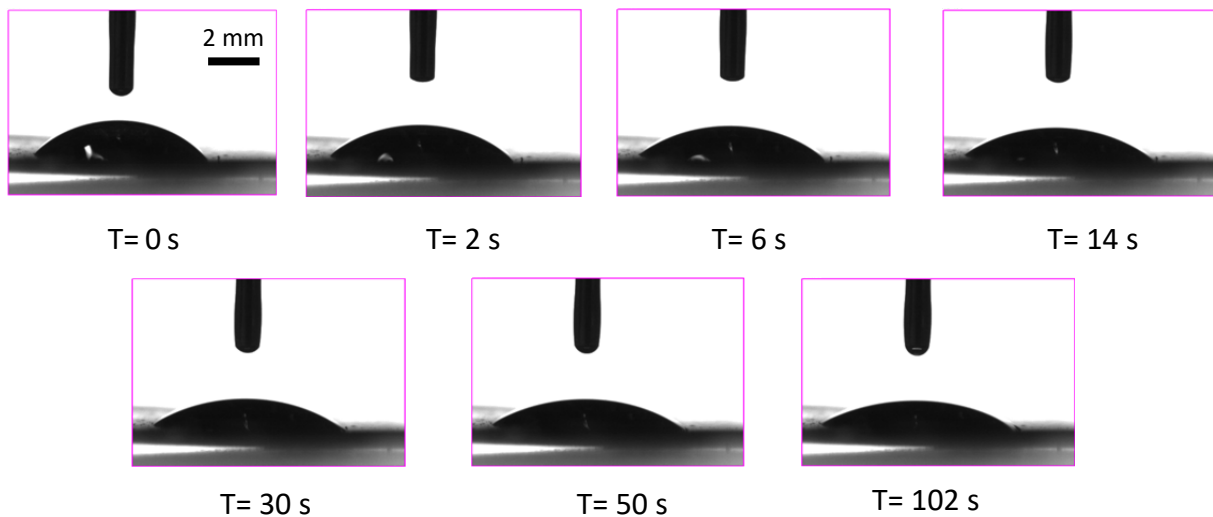


Figure 34 : Images de la goutte de POE (500 g.mol^{-1}) obtenues sur une membrane nanotubes/PS. Le temps écoulé depuis le dépôt est indiqué sous chaque cliché.

Les deux graphiques suivants (Figure 35 et Figure 36) correspondent à une mesure de l'angle de goutte et du volume d'une goutte de POE 500 g.mol^{-1} sur une membrane composée de nanotubes de carbone.

On observe une évolution de l'angle de contact et du volume de la goutte de POE pendant un temps de 110 secondes.

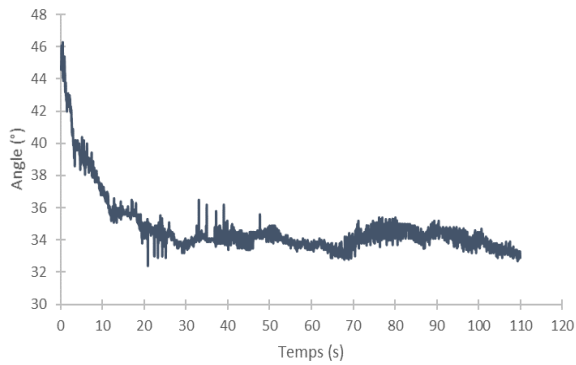


Figure 35 : Evolution de l'angle d'une goutte de POE (500 g.mol⁻¹) sur une surface NTC-VA/Polystyrène.

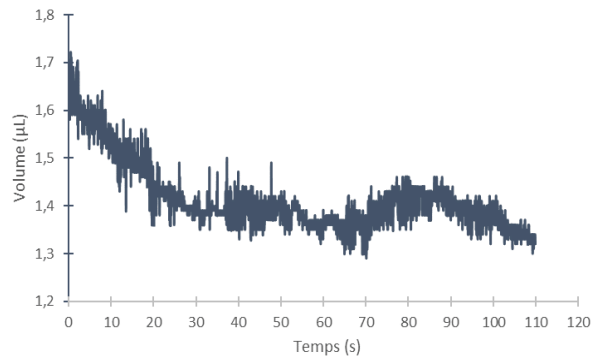


Figure 36 : Evolution du volume d'une goutte de POE (500 g.mol⁻¹) sur une surface NTC-VA/Polystyrène.

La Figure 37 représente une série de clichés correspondant à un dépôt d'une goutte de POE 500 g.mol⁻¹ sur un morceau de polystyrène seul. Ce dépôt est important car il nous permet de comparer les résultats obtenus pour le dépôt sur la membrane de NTC/polystyrène.

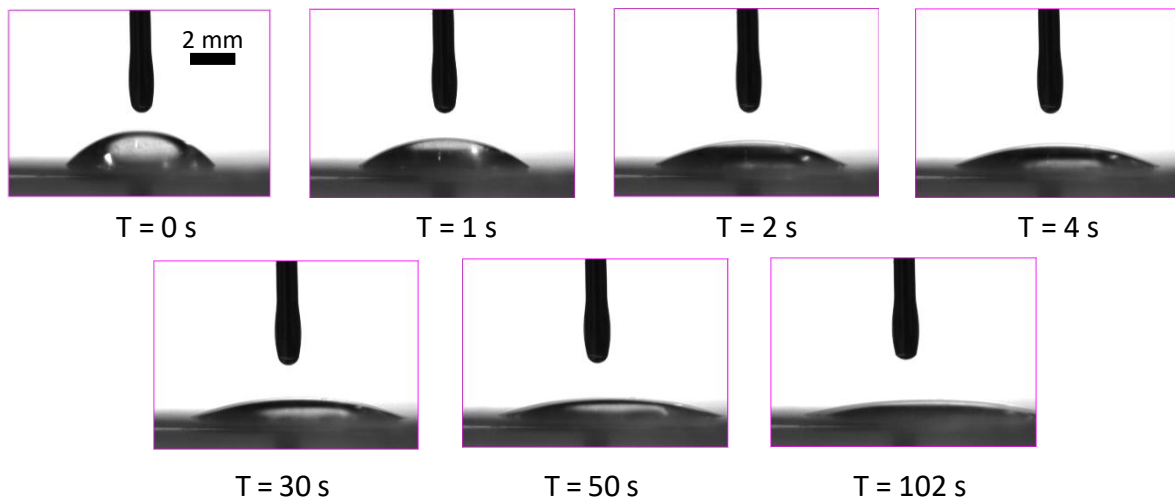


Figure 37 : Images de la goutte de POE (500 g.mol⁻¹) obtenue sur un morceau de polystyrène. Le temps écoulé depuis le dépôt est indiqué sous chaque cliché.

Le même volume de goutte a été déposé sur une surface composée uniquement de polystyrène. Les résultats sont observables ci-dessous sur les Figure 38 et Figure 39.

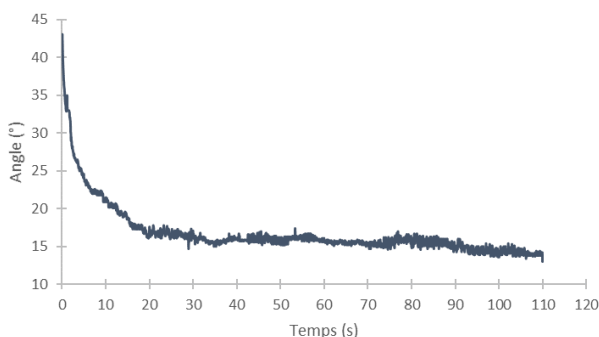


Figure 38 : Evolution de l'angle d'une goutte de POE (500 g.mol⁻¹) sur une surface en Polystyrène uniquement.

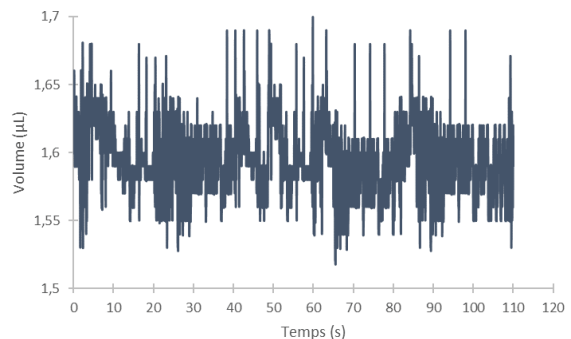


Figure 39 : Evolution du volume d'une goutte de POE (500 g.mol⁻¹) sur une surface en Polystyrène uniquement.

4. Analyse des résultats

Une comparaison des résultats montre deux comportements différents selon le support étudié. Dans le cas du polystyrène seul, l'angle de goutte varie très rapidement passant de 43° à environ 15° après 30 secondes. Quant au volume de la goutte, il fluctue, variant entre 1,55 μL et 1,7 μL . La moyenne est de 1,65 μL , ce qui correspond au volume de la goutte initialement déposée sur ce support d'étude.

Dans le cas du dépôt sur la membrane composée de polystyrène et de nanotubes de carbone ouverts, le comportement n'est pas le même. Pour la mesure de l'angle de goutte, nous observons une variation rapide de 45° à environ 34° en une vingtaine de secondes. La membrane composite est bien mouillée par le POE 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Concernant la mesure du volume, nous observons une diminution du volume d'environ 0,2 μL .

Sur le graphique de la mesure de l'angle de goutte pour la membrane en NTC/PS nous remarquons différents « régimes ». Lors des 30 premières secondes, le volume de la goutte passe d'environ 1,65 μL à 1,4 μL , pour ensuite augmenter de nouveau, variant aux alentours de 1,4 μL . Comme pour la mesure de l'angle de goutte, nous remarquons qu'à partir de 65 secondes une nouvelle augmentation du volume se produit. Ces différentes variations peuvent être dues à plusieurs phénomènes.

De nombreux paramètres influencent ces résultats :

- L'étalement de la goutte qui entraîne des changements de configurations ou de formes, pouvant correspondre à plusieurs états de mouillage en même temps
- La surface de la membrane en NTC/Polystyrène est composite, hétérogène chimiquement, structuralement et avec une texturation de surface. Il est possible que lorsque la goutte s'étale elle passe par différents états de mouillage et subit éventuellement des phénomènes d'empalement lorsque le liquide commence à remplir les NTC-VA.

La mesure du volume dans le cas du dépôt sur le PS seul montre que ce dernier n'évolue pas, les fluctuations de mesures sont certainement dues à la précision de mesure du logiciel.

Ces résultats sont cohérents, montrant que la goutte déposée sur la membrane composite diminue en volume, laissant penser que la goutte pénètre à l'intérieur des tubes, alors que sur le polystyrène le volume reste proche de son volume initial. L'angle de goutte est aussi impacté par les différents supports, montrant que les nanotubes de carbone emprisonnés dans la matrice de polymères influencent grandement les interactions de surface avec le POE.

Des mesures d'angles de goutte ont aussi été effectuées sur des tapis de nanotubes seuls. Ces essais ont été réalisés sur des nanotubes encore fixés au *wafers* de silicium, ce qui correspond à la partie « tête » des NTC. Lors du dépôt de la goutte de POE, les nanotubes s'affaissent et se rassemblent. Ce phénomène est explicable par la densité des nanotubes de carbone qui n'est pas assez importante pour maintenir la goutte. La goutte désorganise l'arrangement des NTC. La goutte de POE crée des zones où les NTC-VA se rassemblent en paquet et crée des

zones sans nanotubes (phénomène de densification des NTC sous l'effet des forces capillaires exercées par la goutte).

5. Conclusion

Les mesures d'angle de goutte sur la surface composée de NTC/PS et polystyrène montrent bien que le POE de 500 g.mol⁻¹ mouille la membrane.

Les résultats de la mesure du volume de la goutte permettent de montrer que le POE 500 g.mol⁻¹ pénètre à l'intérieur de la membrane de NTC/PS. Sur le graphique représentant le volume en fonction du temps nous observons une diminution du volume de l'ordre de 0,2 µL. Cette valeur de diminution de volume semble être en accord avec le volume total d'une membrane de 1 cm², constituée de tubes de 4,1 nm de diamètre interne, d'environ 100 µm de haut et d'une densité de 3×10¹¹ tubes.cm⁻² calculée dans la suite du document.

Cependant, ces mesures sont macroscopiques alors que les phénomènes se déroulant entre l'intérieur des nanotubes de carbone et la goutte de POE sont nanométriques lors des phénomènes d'empalement par exemple.

Ainsi, pour étudier de manière plus précise à des échelles de distance plus petites d'autres techniques de caractérisation doivent être utilisées. Des techniques de caractérisations neutroniques, et des caractérisations à l'aide de microscope électronique à balayage ou même en transmission peuvent être utilisées. Une étude spectroscopique Raman peut aussi nous fournir des informations sur le remplissage de l'intérieur des NTC-VA de la membrane.

D. Remplissage des nanotubes de carbone

Dans cette partie, l'intérêt est porté sur le remplissage des tubes par l'électrolyte à l'aide de différentes méthodes de caractérisation. Dans un premier temps, une expérience de prise de masse est effectuée. Puis, deux techniques de spectroscopie neutronique permettront d'observer à différentes échelles le remplissage potentiel des nanotubes de carbone.

Enfin des techniques de caractérisations telles que le microscope électronique à balayage couplé à un détecteur EDX ou encore une expérience de spectroscopie Raman pourront fournir des informations sur la structure interne du matériau composite ainsi que sa composition atomique et la présence potentielle d'électrolyte dans les tubes.

1. Prise de masse

Cette expérience permet de façon simple d'estimer si les tubes se remplissent ou non d'électrolyte en s'intéressant à la prise de masse de la membrane. Le principe est de peser une membrane après l'avoir ouverte des deux côtés puis la peser de nouveau après remplissage par l'électrolyte.

La méthode qui a été choisie pour remplir les NTC est de remplir la membrane de nanotubes de carbone sous vide. Pour, cela un ballon dans lequel la membrane est introduite puis mis sous vide à l'aide d'une pompe est utilisé. Une seringue remplie d'électrolytes permet d'injecter l'électrolyte dans le ballon sous vide sur la membrane. La membrane est ensuite laissée 1h sous vide pour une imbibition maximale. Elle est retirée du ballon, ses deux faces sont essuyées un maximum à l'aide d'un papier, La deuxième pesée post imbibition est réalisée.

Il est possible de calculer le volume global de notre membrane de 1 cm². Grâce à l'estimation de la densité de tube dans notre membrane à 3×10¹¹ tubes.cm⁻², sachant que le diamètre interne d'un tube fait 4,1±0,7 nm et que la membrane fait environ 100 μm d'épaisseur, il est ainsi possible d'avoir une approximation de la quantité d'électrolytes dans la membrane.

Soit un volume pour 1 tube : $V = \pi \cdot R^2 \cdot h$

Équation 6

Avec R le rayon, h l'épaisseur de la membrane.

On a alors $V_{\text{tube}} = 1,32 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$ soit $V_{\text{total}} = 3 \times 10^{11} \times 1,32 \times 10^{-15} = (3,9 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ cm}^3$

La quantité de liquide pouvant pénétrer au sein de notre membrane de 1 cm² peut être alors de 0,39±0,07 μL. Cette valeur est une approximation qui prend seulement en compte l'incertitude sur le diamètre des tubes. Toutefois, l'incertitude sur la densité des tubes ouverts n'est pas prise en compte tout comme les possibles variations de hauteurs des tubes dans la membrane. Il est aussi impossible d'affirmer que l'ensemble des tubes sont bien ouverts.

Ces mesures de prises de masse ont été effectuées sur 5 membranes différentes avec du POE de 500 g.mol⁻¹.

Membranes	Dimension de la membrane	Pesée avant imbibition (mg)		Pesée après imbibition (mg)		Gain de masse (mg)	
n°1	0,72 cm ²	8,2	8	8,5	8,4	0,3	0,4
n°2	0,76 cm ²	7,6	7,5	7,6	7,8	0,4	0,6
n°3	0,86 cm ²	8,3	8,4	8,9	8,7	0,5	0,3
n°4	0,81 cm ²	7,8	8	8,3	8,5	0,6	0,5
n°5	0,8 cm ²	8	8,2	8,5	8,5	0,5	0,3

Tableau 3 : Masses de différentes membranes avant et après imbibition de POE 500 g.mol⁻¹.

Ce tableau résume les différentes pesées avant et après imbibition par le POE 500 g.mol⁻¹. Deux pesées ont été réalisées avec des balances différentes de même précision. Nous observons une prise de masse moyenne de 0,44 mg. Cette prise de masse de masse correspond à un volume de 0,41 µL qui est supérieur au volume estimé pour une membrane de 1 cm², or ici toutes les membranes ont une surface inférieure. Ce gain de masse supérieur peut être expliqué par un excès de solution sur la surface de la membrane.

Les balances utilisées pour ces différentes prises de masse ne sont pas assez précises pour permettre une étude au dixième de microgramme.

Cette expérience montre une prise de masse de la membrane après imbibition, cette valeur est comprise dans l'incertitude du volume calculé, mais cela ne permet pas de certifier que l'électrolyte est bien présent à l'intérieur des NTC-VA de la membrane. Des expériences de caractérisation plus précises à différentes échelles doivent être menées afin de vérifier que l'électrolyte est bien présent au sein de NTC-VA de la membrane.

2. Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA)¹³⁶

a) Principe

Le phénomène de diffusion d'un rayonnement (lumière, RX, neutrons) est dû à la présence d'hétérogénéités dans la matière. Le signal mesuré sur un détecteur dont la nature dépend de la source de rayonnement, est une traduction dans l'espace réciproque de sa réalité duale dans l'espace direct : le signal diffusé est la transformée de Fourier de la structure dans l'espace réel. Dans le domaine réciproque, l'intensité diffusée est fonction d'un paramètre de mesure appelé vecteur de diffusion $Q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$ avec θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde incidente. Au premier ordre, nous pouvons dire que Q est inversement proportionnel à r , la mesure de distance dans l'espace réel : $Q \approx 1/r$. Ainsi, sur le principe, plus deux centres diffuseurs sont proches, plus le signal de diffusion est détecté à grand Q . C'est le cas de la diffraction pour lequel r est de l'ordre de 1 à quelques Å. Le domaine en Q associé est de 0,5 à 20 Å⁻¹. A l'inverse, plus un objet est spatialement étendu (précipités dans les alliages, structure des polymères en solution, nanoparticules, macromolécules biologiques...) donc caractérisé par des r grands, plus nous détectons la diffusion qu'il engendre à petit Q . Le domaine associé des « petits angles » est de 10⁻³ à 0,5 Å⁻¹.

Isotope	b_{coh} (fm)
C	6,64
O	5,803
H	-3,7406
D	6,671

Tableau 4 : Longueurs de diffusion cohérentes des principaux isotopes utilisés dans les expériences de DNPA de ce projet. D'après Varley F. Sears.¹³⁷

Contrairement aux rayons X qui interagissent avec leur nuage électronique, l'interaction neutron-matière se produit directement entre le neutron et les noyaux des atomes cibles. Il s'agit d'une interaction complexe de nature nucléaire avec une forte composante magnétique entre le spin du neutron incident et le spin nucléaire de l'atome cible. A l'échelle de quelques angströms, à laquelle nous nous plaçons, donc bien supérieure à l'échelle femtométrique de cette interaction, nous englobons tous les phénomènes en une seule quantité, *la longueur de diffusion*. Aux petits angles, nous utilisons la longueur de diffusion cohérente. Il s'agit d'une grandeur tabulée (Tableau 4). Elle varie aléatoirement d'un atome à l'autre dans le tableau périodique des éléments. Contrairement au cas des rayons X où cette dernière est toujours positive et proportionnelle au nombre d'électrons elle peut être positive ou négative. La valeur de l'hydrogène ¹H ($b_H = -0,374 \times 10^{-12}$ cm) est de signe opposé, très différente de celle de tous les autres atomes constitutifs des molécules organiques (C, O, N ...) et surtout de celle du deutérium ²H (D) ($b_D = +0,667 \times 10^{-12}$ cm) ^{138,139}.

La taille sondée en SANS (de 1 à 600 nm) étant plus grande que celle des atomes (1 fm), une grandeur pertinente pour décrire les interactions des neutrons avec une molécule est, non

plus les longueurs de diffusion, mais plutôt la densité de longueur de diffusion ou en anglais *the Scattering Length Density (SLD)*. La densité de longueur de diffusion, ρ , correspond à la moyenne en volume de la somme pondérée des longueurs cohérentes des atomes qui la constitue. Phénoménologiquement, à la méthode des peintres impressionnistes, nous décrivons une scène, l'échantillon, en petites zones distinctes de couleurs homogènes, ici des domaines de longueur de diffusion identiques.

Pour des objets centrosymétriques comme ceux qui nous intéressent, l'intensité diffusée, $I(Q)$, prend la forme :

$$I(Q) = \left(\frac{\phi}{V}\right) (\rho - \rho_0)^2 \cdot \langle f(Q)^2 \rangle \cdot S(Q) + \sigma_{inc}/4\pi$$

Équation 7

avec ϕ la fraction volumique des objets diffusants, V , le volume du nanopore, ρ la densité de longueur de diffusion de l'objet diffusant au sein d'un milieu de longueur de diffusion ρ_0 (pour une particule en solution, typiquement le solvant), $P(Q) = \langle f(Q)^2 \rangle$, le facteur de forme de l'objet et $S(Q)$ est le facteur de structure correspondant à la fonction de distribution du centre de masse des objets (la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires). σ_{inc} est la section de diffusion incohérente qui se manifeste en DNPA par un bruit de fond indépendant de Q . Dans la suite des équations de DNPA, nous ferons abstraction de ce terme.

Pour prendre en compte la polydispersité des différentes grandeurs intervenant dans l'analyse (diamètre des pores, des *bundles*...) nous convoluons les facteurs de forme et de structure par des fonctions de distribution log-normales $d(x)$ d'espérance x_0 et d'écart type σ :

$$\langle f(Q) \rangle = \int d(x) \cdot f(Q, R) dx$$

$$\text{avec } d(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma \cdot x} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x) - \ln(x_0)}{\sigma}\right)^2\right)$$

Équation 8

Enfin, pour comparer directement les modèles simulés $I_{théo}(Q)$ avec des données expérimentales, nous prenons en compte la résolution instrumentale $R(Q)$ selon :

$$I(Q) = \int R(Q) \cdot I_{théo}(Q) dQ$$

Équation 9

Pour chaque valeur de Q , la largeur de la résolution est incluse dans les fichiers de données expérimentales. Nous n'extrapolons pas cette grandeur, c'est la raison pour laquelle les modèles théoriques n'apparaissent, ici, que sur la gamme restreinte du domaine en Q expérimental.

b) Modélisation du système : facteur de forme

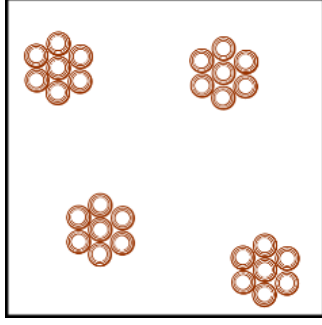


Figure 40 : Structure schématique d'un tapis de NTC représentant les bundles et leur distribution sur la surface basale du wafer de silicium (en blanc). Lorsque que le tapis est transformé en membrane, l'espace en blanc entre les fagots est comblé par du polystyrène.

Pour décrire la morphologie d'un tapis de NTC, nous considérons deux types d'objets : les NTC individuels et les *bundles* qu'ils forment en s'auto-assemblant.

Nous observons le tapis de NTC le long de l'axe des tubes. Les NTC individuels peuvent alors être assimilés à un modèle cœur couronne de rayon intérieur R_{int} , d'épaisseur t_p , qui prend en compte le nombre de parois, et de hauteur H^{140} . Dans la pratique, la croissance des NTC n'étant pas parfaitement rectiligne, ceux-ci sont légèrement désorientés, en particulier à leur base. Pour également prendre en compte un défaut d'alignement dans le faisceau de la totalité du tapis, nous considérons un angle résultant α avec le faisceau.

Le facteur de forme théorique est :

$$f(Q) = 2 \cdot V_{coeur} \cdot (\rho_{coeur} - \rho_{coquille}) \cdot P_{int}(Q) + 2 \cdot V_{coquille} \cdot (\rho_{coquille} - \rho_{solvant}) \cdot P_{ext}(Q)$$

$$\text{avec } P_{int}(Q) = j_0 \left(Q \cdot \frac{H}{2} \cdot \cos \alpha \right) \cdot \frac{J_1(Q R_{int} \sin(\alpha))}{Q R_{int} \sin(\alpha)}$$

$$\text{et } P_{ext}(Q) = j_0 \left(Q \left(\frac{H}{2} + t_p \right) \cos \alpha \right) \cdot \frac{J_1(Q \cdot (R_{int} + t_p) \sin \alpha)}{Q \cdot (R_{int} + t_p) \sin \alpha}$$

Équation 10

où $V_{int}(Q) = \pi R_{int}^2 \cdot H$ $V_{ext}(Q) = \pi (R_{int} + t_p)^2 \cdot H$ sont les volumes du cœur et de la coquille.

J_1 est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 1, j_0 la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0, ρ_{Coeur} , $\rho_{Coquille}$, $\rho_{Solvant}$ sont respectivement les densités de longueur de diffusion du POE, de la paroi des NTC et du polystyrène. R_{int} est le rayon interne d'un NTC et t_p l'épaisseur de sa paroi.

En considérant une épaisseur de simple paroi de 3,4 Å, nous prenons en compte la distribution de l'épaisseur du nombre de parois des NTC selon une loi de poisson :

$$t_p(n_p) = 3,4 \int_{n \text{ entier}}^{\infty} n_p e^{n_p/c_p} dn_p$$

Équation 11

c) Modélisation du système : facteur de structure

Les analyses des tapis et des membranes (II.A.5.c)) ont montré que les *bundles* s'organisent en réseaux hexagonaux imparfaits mais leur organisation interne est, elle, très bien définie. Comme l'ont montré Christoulaki *et al.*¹⁴¹ dans l'analyse de l'arrangement hexagonal des pores de membranes d'alumine poreuse, le développement théorique de Förster *et al.*¹⁴² semble pertinent. Nous ajustons les facteurs de structure des spectres de tapis de NTC selon un modèle de réseau hexagonal 2D de paramètre de réseau a :

$$S(Q) = 1 - G(Q) + G(Q) \frac{2c_L}{3^{1/2}a^2Q} \sum m_{hk} L_{hk}(Q)$$

Équation 12

$G(Q)$ est le facteur de Debye-Waller, qui est un paramètre de désordre prenant en compte la distorsion du réseau à travers la distribution de la distance relative entre les pores σ_a :

$$G(Q) = \exp(-\sigma_a^2 a^2 q^2)$$

Équation 13

Et $L_{hk}(Q)$ est la fonction gaussienne de forme de pic normalisée :

$$L_{hk}(Q) = \frac{2}{\delta\pi} \exp\left[-\frac{4(q - q_{hk})^2}{\pi\delta^2}\right]$$

Équation 14

où δ la largeur du pic est liée à la taille du domaine $D = 2\pi/\delta$.

Dans l'Équation 12, nous décrivons l'arrangement hexagonal 2D par uniquement deux indices de Miller selon les couples : $(h, k) = (1,1), (0,1), (1,2), (0,3), (1,2), (1,3), (2,2), (2,3)$ et $(3,3)$ en considérant un facteur de multiplicité m_{hk} égal à 6, 6 et 12 selon les cas $k = 0$, $h = k$ et $h \neq k$ respectivement.

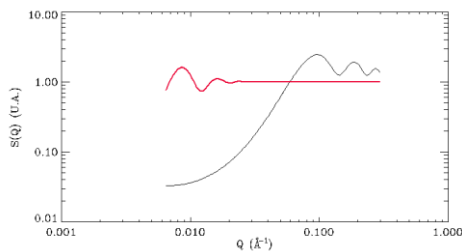


Figure 41 : Facteurs de structure correspondants à la distribution spatiale i) des NTC individuels au sein d'un bundle (noir) et ii) celle des bundles (en rouge). Pour prendre en compte la résolution instrumentale exacte, la simulation du signal est réalisée uniquement sur la gamme en Q expérimentale. Le facteur de structure en noir tend bien vers 1 à Q infini.

d) DNPA : Morphologie d'un tapis de NTC

Nous analysons les spectres expérimentaux par la combinaison des Équation 7 à Équation 11.

Dans le cas des tapis, le cœur et l'espace inter-tube étant vide, dans l'Équation 10 nous considérons $\rho_{\text{cœur}} = 0$, $\rho_{\text{solvant}} = 0$ et suivant Zhou *et al.*¹⁴³ $\rho_{\text{coquille}} = 4,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$.

Dans le cadre de ce travail, nous n'effectuons pas d'ajustement numérique mais un ajustement manuel des paramètres.

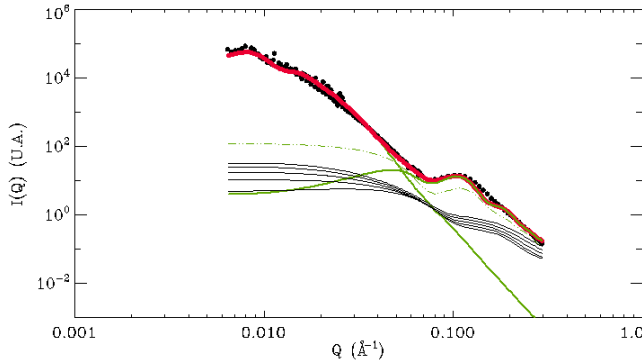


Figure 42 : Spectre expérimental de diffusion d'un tapis de NTC (D22⁴, ILL) (points noirs). Les contributions au spectre sont i) la taille des bundles (fonction d'Airy) et à leur distribution spatiale (traits pleins verts), ii) les facteurs de forme (traits noirs) des tubes (modèle cœur coquille) de différents types (de 2 à 6 parois), leur somme (traits pointillés verts) et son produit par le facteur de structure (Figure 43) correspondant à leur agencement dans un bundle (trait vert). La somme des contributions est indiquée en rouge. NB : l'échelle logarithmique rend difficile la visualisation d'une somme de courbes. La courbe en pointillés verts est bien la somme des facteurs de forme individuels des NTC.

Le Tableau 5 regroupe les paramètres d'ajustement et les Figure 41 et Figure 42 montrent respectivement les facteurs de structure et l'ajustement final du spectre expérimental. Nous avons utilisé un paramètre α de $10^\circ \pm 2^\circ$ et une longueur de tube $H = 100 \pm 10 \text{ \AA}$. Il est important de noter que cette longueur n'est pas la hauteur totale d'un tube, mais celle qui est définie par la mauvaise orientation des tubes à l'échelle d'observation du spectromètre.

Paramètres	DNPA	Microscopie
Rayon interne d'un NTC	$22 \pm 3 \text{ \AA}$	$21 \pm 3 \text{ \AA}$
Distribution en nombre de parois (de 2 à 6)	0,26; 0,22; 0,19 0,16; 0,14	0,53; 0,23; 0,10 ; 0,12; 0,02
Distance entre tubes dans un <i>bundle</i>	$70 \pm 4 \text{ \AA}$	54 \AA
Rayon d'un <i>bundle</i>	$75 \pm 6 \text{ \AA}$	$76 \pm 20 \text{ \AA}$
Domaine de cohérence d'un <i>bundle</i>	$160 \pm 5 \text{ \AA}$	Non applicable
Distance entre <i>bundles</i>	$800 \pm 30 \text{ \AA}$	460 \AA (grande incertitude)
Domaine de cohérence entre <i>bundles</i>	$2500 \pm 50 \text{ \AA}$	Non applicable

Tableau 5 : Paramètres morphologiques issus de l'analyse DNPA d'un tapis de NTC. Les erreurs sont indiquées en écart-types.

Cette étude de la morphologie d'un tapis de NTC illustre la complémentarité des techniques de microscopie et de diffusion aux petits angles : MEB et MET permettent une observation fine de la structure à l'échelle locale (nm) et peuvent guider vers la définition d'un modèle de diffusion réaliste. La diffusion apporte ici une réalité statistique de cette structure.

Par rapport à la microscopie et aux autres techniques de diffusion, la DNPA permet de tirer profit de la possibilité de jouer sur les densités de longueurs de diffusion. Nous illustrons ci-dessous un exemple d'utilisation dans le domaine des systèmes poreux : contrôler l'imbibition d'un réseau de pore nanométriques. Avant cette étape, nous déterminons la structure d'une membrane de NTC.

⁴ <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d22/description/instrument-layout>

e) Modélisation du signal DNPA d'une membrane

Nous avons vu plus haut que le facteur de forme théorique pouvant être utilisé pour ajuster les spectres DNPA des membranes de NTC est celui d'un « cœur-coquille ». Le passage d'un tapis de NTC à une membrane se fait par imbibition de l'espace interpore par du PS-d. La simulation du facteur de structure d'un tel échantillon se fait directement en utilisant les paramètres de morphologie du tapis mais en adaptant le contraste. Nous utilisons donc : $\rho_{\text{cœur}} = 0$, $\rho_{\text{coquille}} = 4,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ mais la densité de longueur de diffusion pertinente est désormais celle du PS-d $\rho_{\text{solvant}} = \rho_{\text{PS-d}} = 6,38 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$.

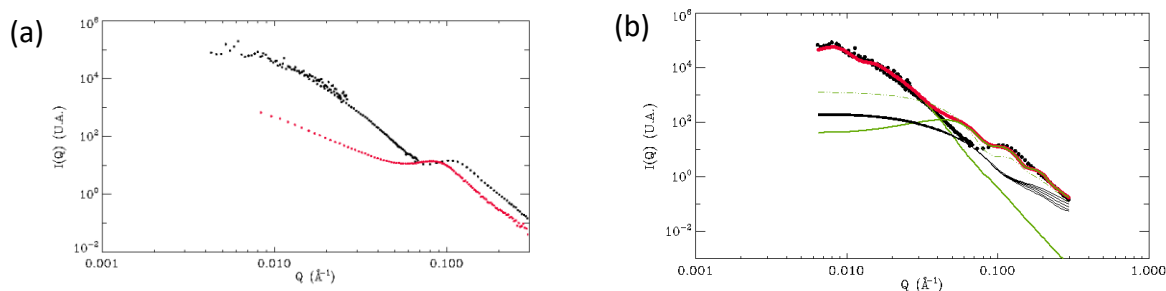


Figure 43 : (a) Spectre expérimental d'un tapis (noir) et d'une membrane (rouge). (b) spectre simulé d'une membrane en utilisant les paramètres de morphologie d'un tapis (Tableau 5) et $\rho_{\text{cœur}} = 0$, $\rho_{\text{coquille}} = 4,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{\text{solvant}} = \rho_{\text{PS-d}} = 6,38 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Par rapport au spectre simulé d'un tapis, nous notons la contribution modifiée des facteurs de forme des NTC qui conduit à l'apparition d'un pic à $Q = 6,0 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$. Les codes couleurs sont identiques à celui de la Figure 42.

Le spectre expérimental d'une membrane est représenté sur la Figure 43. Il est significativement différent de celui d'un tapis : le pic $Q = 1,1 \times 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$ est fortement décalé vers les petits Q et nous observons une perte d'intensité et un changement de pente pour $Q < 4,0 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$. Les contributions des facteurs de structure de la Figure 41 et des facteurs de forme de la Figure 42 indiquent que la structuration des agrégats conditionne l'intensité à $Q < 5,0 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$, et qu'à plus grand Q , c'est l'arrangement local des NTC qui domine. Une augmentation de la taille des agrégats, accompagnée par une modification de la structuration lors de la phase de passage de tapis à une membrane est en ligne avec l'observation à l'œil nu. Lors de l'imbibition de la structure interpore par la solution de toluène+PS, le tapis passe d'un aspect homogène, à une forme agrégée, laissant apparaître des zones du *wafer* de silicium. Cette diminution de la présence d'agrégats à grande échelle, la modification de leur facteur de structure (déplacement des pics du $S(Q)$ vers les grands Q) et l'augmentation de leur taille peuvent expliquer la perte d'intensité à petits Q et le décalage du pic vers les petits Q . Si ces modifications structurales se comprennent phénoménologiquement, l'interprétation fine du spectre nécessiterait une étude en soi.

Le spectre simulé avec les paramètres d'un tapis (Tableau 5) fait apparaître un pic additionnel à $Q = 6,0 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$. Ce spectre n'est pas réaliste, mais va être utilisé comme base d'interprétation de l'absence de *matching* (section suivante) de la membrane par imbibition de POE.

f) Contrôle de l'imbibition totale au cœur des pores : « Matching »

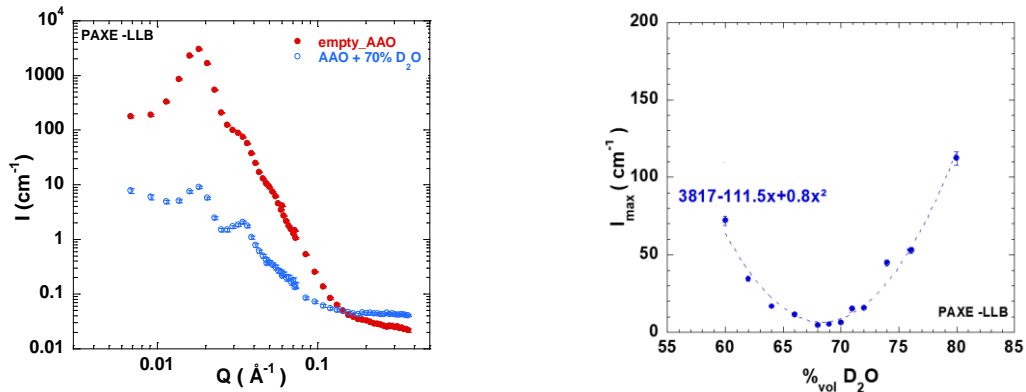


Figure 44 : A gauche : en rouge, spectre de diffusion DNPA d'un échantillon de AAO vide. Le pic intense à $2,0 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ correspond à la distance inter-pores. Nous traçons l'intensité de ce pic en fonction d'un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ de fractions massiques différentes confiné dans le réseau poreux. La courbe bleue à droite correspond à l'intensité diffusée par l'échantillon correspondant à la courbe rouge après remplissage par un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ à 70% en D_2O . D'après la thèse de K. Lagrené⁹².

A la lecture de Équation 7, il apparaît que si $\rho = \rho_0$, l'intensité diffusée $I(Q)$ ne dépend plus de Q . De façon classique, nous utilisons cette propriété pour démontrer qu'un système poreux est rempli de façon complète et homogène. Un exemple est décrit sur la Figure 44 : le confinement d'eau au sein du réseau poreux d'une membrane d'alumine poreuse (Anodic Aluminum Oxide, AAO), un système nanométrique poreux 1D que nous utilisons et détaillons la structure en section IV.B.3.b) (Figure 104 et Figure 109). L'intensité diffusée est divisée par plus de deux ordres de grandeur par imbibition d'un mélange de $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ à 70% de fraction de D_2O : C'est le point de *matching*. Nous pouvons en conclure que les pores sont totalement remplis et de façon homogène par l'eau. Nous noterons que l'intensité résiduelle après *matching* est due à la présence d'inclusions de bayérite dans le corps de l'AAO, de densité de longueur de diffusion différente de celle de l'alumine.

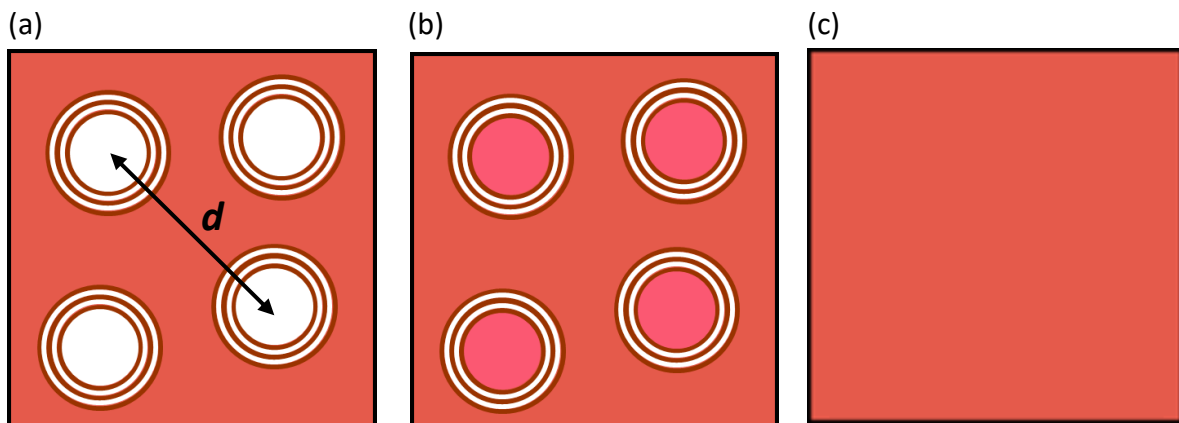


Figure 45 : Structure schématique d'une membrane de NTC vide (a) et pleine (b). Sur la figure b) les couleurs donnent le principe du matching : l'annulation du contraste entre les pores, les NTC et la membrane. Si ce matching est parfait, le contraste disparaît et les tubes ne sont plus visibles (c).

Cette stratégie peut se transposer dans le cas présent d'une membrane de NTC et d'électrolyte POE. Ici, le point de *matching* sera atteint pour $\rho_{\text{Coeur}} = \rho_{\text{Coquille}}$ et $\rho_{\text{Coquille}} = \rho_{\text{Solvant}}$.

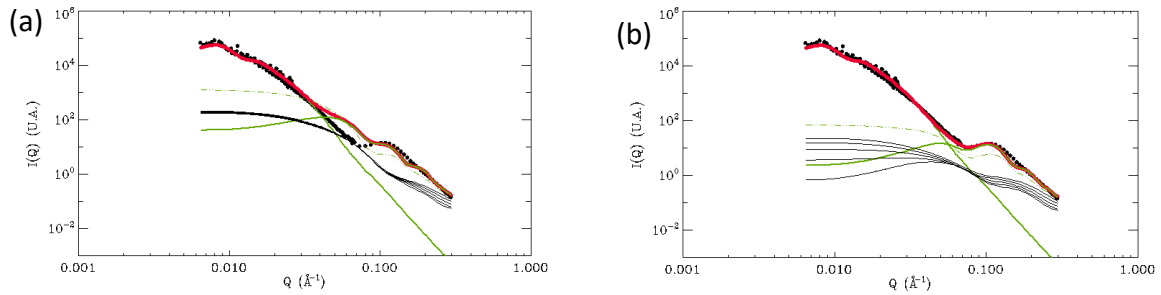


Figure 46 : (a) Spectre expérimental d'un tapis (noir) et de membrane correspondante simulée (rouge) en utilisant les paramètres de morphologie d'un tapis (Tableau 5) et $\rho_{\text{cœur}} = 0$, $\rho_{\text{coquille}} = 4,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{\text{solvant}} = \rho_{\text{PS-d}} = 6,38 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. (b) Spectre simulé dans des conditions de matching par imbibition de POE-d: $\rho_{\text{cœur}} = 7,17 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$, $\rho_{\text{coquille}} = 4,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{\text{solvant}} = \rho_{\text{PS-d}} = 6,38 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Sous condition de matching, nous éteignons le pic à $Q = 6,0 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

La Figure 46, montre les spectres simulés d'une membrane vide et d'une membrane parfaitement et homogènement imbibée de Poly(oxyde d'éthylène) deutéré POE-d en condition de *matching* : nous pouvons éteindre le pic à $Q = 6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Nous pouvons donc espérer une réussite expérimentale sur des échantillons réels : si nous n'éteignons pas de pics, nous espérons détecter une modification du spectre lors de l'imbibition par du POE-d.

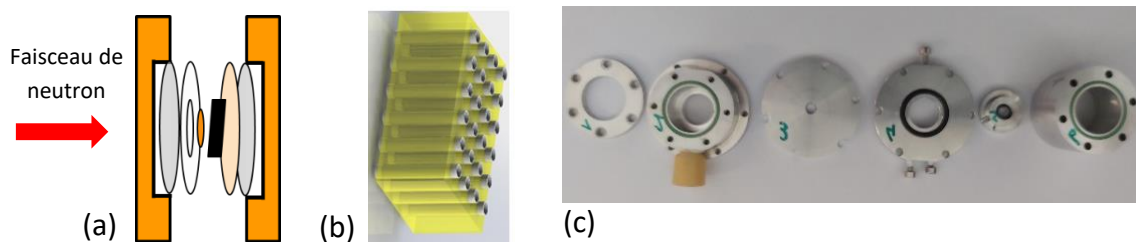


Figure 47 : (a) Cellule utilisée afin d'orienter la membrane avec de gauche à droite, vitre en quartz, joint PET, POE-d, membrane, Kapton, Quartz. (b) Membrane NTC-VA PS-d. (c) Cellule éclatée. La Figure 48 montre un spectre brut mesuré sur D22 (ILL) à l'aide de cette cellule.

La densité de longueur de diffusion de la couronne de NTC est $7,33 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$, celle du POE deutéré $6,38 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ et celle du polystyrène deutéré (PS-d) $7,17 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Ces quantités étant très proches, nous pouvons espérer pouvoir montrer par *matching* le remplissage total et homogène d'une membrane préparée en PS-d imbibée de POE-d. Une représentation graphique de cette situation est donnée sur la Figure 45 avec des couleurs en guise de densité de longueur de diffusion. Le cas c) où les pores ne sont plus visibles se traduit en diffusion de neutrons par un échantillon parfaitement homogène. Il ne diffuse donc pas et nous mesurons sur le détecteur un signal plat.

La membrane étant très anisotrope, il est nécessaire de l'orienter par rapport au faisceau incident (tubes parallèles au faisceau) afin d'obtenir une diffusion isotrope. Pour éviter tous problèmes de reproductibilité d'alignement, nous avons développé une cellule permettant la mesure de la membrane vide puis remplie *in-situ* sans avoir à la manipuler (montage expérimental Figure 46)

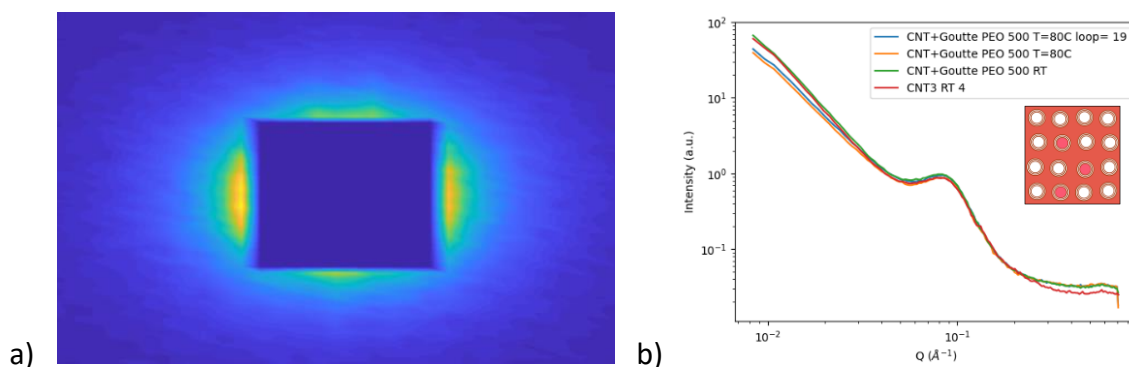


Figure 48 : a) Spectre brut 2D mesuré sur (D22, ILL). Le carré central correspond au beam-stop. b) Spectre de la membrane PS-d vide (orange) et chargée en POE-d 500 g.mol⁻¹ après regroupement isotrope et signal incohérent soustrait. L'insert en écho à la Figure 45 représente une cause possible de l'absence de matching : une fraction des pores n'est pas remplie.

Les résultats de la mesure sont présentés sur la Figure 48. Nous ne parvenons pas à « matcher » le signal vers $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à la simulation.

Nous avons vérifié (spectre non montré) que la perte d'intensité à petits Q peut être reproduite par mise en contact de POE-d sur un échantillon de PS-d (sans NTC) issu d'une membrane de NTC. Comme nous l'avons vu dans la section II.C, le POE mouille le PS. Notre interprétation est que des imperfections de surface du PS-d sont imbibées par le POE-d, ce qui éteint le contraste de surface de la membrane et diminue l'intensité à petits Q .

Cette expérience de *matching* est un échec. Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer cette absence de *matching* :

- la totalité des pores n'est pas remplie
- tous les pores sont remplis mais pas de façon homogène
- la structure de l'interface NTC polymère de la membrane est moins homogène qu'attendue. Nous pouvons imaginer des défauts de contact même localisés entre la paroi externe des nanotubes et le PS. Il est également possible que le PS ne puisse pas pénétrer totalement l'espace inter-tube dans un faisceau de NTC structuré en *bundles*.

Bien sûr ces trois hypothèses ne s'excluent pas entre elles, donnant lieu à une structuration complexe.

Le phénomène physique que nous cherchons à obtenir est intimement lié au fait que l'électrolyte n'est pas, même en partie, confiné dans des imperfections de la membrane de PS mais à l'intérieur des tubes. Ce phénomène étant essentiel, dans les sections qui suivent nous décrivons deux méthodes complémentaires de vérification de ce point : l'imagerie

neutronique, à l'échelle d'une dizaine de microns et des analyses TEM-MEB/EDX à l'échelle de la centaine de nanomètres.

3. Imagerie Neutronique

L'imagerie neutronique permet tout comme la DNPA de profiter des différences d'absorptions entre les molécules hydrogénées et deutérées. Grâce à cette technique d'imagerie, il est possible d'observer le phénomène d'imbibition de la membrane par notre électrolyte à une plus grande échelle.

a) Principe

L'imagerie neutronique est un outil efficace qui permet de réaliser des expériences non destructives des matériaux et trouve de nombreuses applications dans l'industrie et la recherche. Le principe de base est similaire à celui de la radiographie médicale par rayons X.

Isotope	σ_{coh} (barn)	σ_{inc} (barn)	σ_{Abs} (barn)
C	5,55	0,001	$3,50 \times 10^{-3}$
H	1,7583	80,27	$3,33 \times 10^{-1}$
D	5,592	2,05	$5,19 \times 10^{-4}$

Tableau 6 : Sections de diffusion d'absorption ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) des principaux isotopes utilisés dans les expériences d'imagerie neutronique. D'après Varley F. Sears.¹³⁷

La source de contraste de l'image est l'atténuation, par absorption ou diffusion¹⁴⁴, d'un faisceau incident de neutrons multi-chromatique (faisceau « blanc ») traversant l'échantillon de taille typiquement du centimètre à plusieurs décimètres. La résolution spatiale, dans notre cas, $7 \mu\text{m}$, est dépendante de la définition du faisceau (collimation) et de la taille des pixels du détecteur.

L'objet à analyser est placé dans le faisceau de rayonnement incident (Figure 49). Après avoir traversé l'objet, le faisceau est détecté sur une caméra CDD dont le détecteur a été enrichi en cadmium, un excellent absorbant des neutrons. Toutes inhomogénéités de l'objet ou tous défauts internes (par exemple, un vide, une fissure, une porosité...) se traduit par un changement de l'intensité du rayonnement qui atteint le détecteur.

La mesure est basée sur l'observation des différences d'intensité du rayonnement après avoir traversés l'échantillon. Cela se vérifie selon la loi fondamentale de l'atténuation du rayonnement¹⁴⁵ :

$$I = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_0(\lambda) \exp\left(-\left(\sigma_{coh} + \sigma_{inc} + \sigma_{abs} \cdot \frac{\lambda}{1,8}\right) \cdot d\right)$$

Équation 15

où I_0 et I sont les intensités du faisceau avant et après la transmission. L'argument de l'exponentielle est le coefficient d'atténuation linéaire. σ_{coh} , σ_{inc} sont respectivement les sections de diffusion cohérentes et incohérentes et σ_{abs} la section de diffusion

d'absorption dépend de la longueur λ (Tableau 6). Le facteur prend en compte que les valeurs de sections de diffusion qui sont tabulées pour $1,8 \text{ \AA}$. Le guide à neutrons qui dessert l'instrument délivre une bande de longueur d'onde Maxwellienne I_0 entre $\lambda_{min} \approx 0,5 \text{ \AA}$ et $\lambda_{max} \approx 20 \text{ \AA}$. d est l'épaisseur de la section de l'échantillon perpendiculaire au faisceau. La Figure 49 représente un schéma de l'appareil utilisé dans le cadre de cette étude : l'instrument NeXT pour *Neutron and X-ray Tomography* à l'ILL.⁵

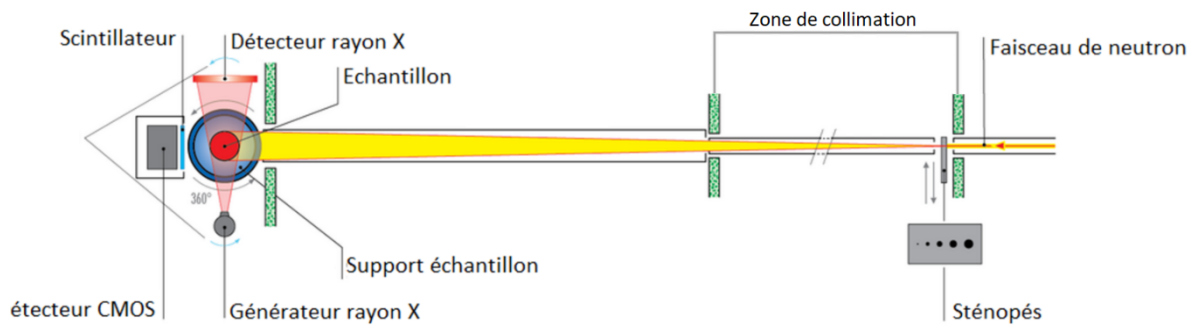


Figure 49 : Schéma représentant l'appareil d'imagerie neutronique NeXT de l'ILL.

b) Principe pour l'étude du séparateur en Polystyrène et NTC

Au-delà d'une simple image, la caméra CDD permet une observation directe d'évènements dynamiques au sein du système étudié. Par rotation de l'objet pour permettre plusieurs angles d'observation, la succession d'images 2D permet de reconstruire la structure 3D de l'échantillon : on parle de « tomographie ».

Dans notre cas, les images donnent accès à des informations sur l'organisation de la membrane, son homogénéité ou encore la présence de porosités. Nous avons réalisé une expérience pour contrôler l'imbibition de l'électrolyte au sein du réseau poreux constitué de l'âme des NTC. Nous avons mis à profit les effets isotopiques forts sur la section d'absorption (Tableau 6). Ici, l'impact des processus de diffusion des neutrons sera marginal et la source de contraste trouvera majoritairement son origine dans la présence d'isotopes d'absorptions significativement différentes : l'hydrogène et le deutérium.

Des membranes en polystyrène deutéré sont préparées à base d'une solution polymérique composée de toluène et de polystyrène tous deux deutérés. Comparée à l'hydrogène, en raison de sa densité de longueur d'absorption faible, l'utilisation du PS-d permet une absorption faible du faisceau incident. Une goutte d'électrolyte liquide hydrogéné est déposée sur la face supérieure de la membrane. Des images sont enregistrées toutes les 3 secondes. L'évolution de la transmission de la membrane peut donc être suivie de façon dynamique. Lorsque l'électrolyte hydrogéné pénètre dans les NTC, l'absorption des neutrons augmente (la

⁵ <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/next/description/instrument-layout>

transmission diminue) et la zone de l'image définie par la membrane s'assombrit progressivement.

c) Résultats obtenus

Un paramètre majeur pour la réussite de cette observation d'imagerie neutronique est de parvenir à maintenir la membrane immobile et plane durant toute l'acquisition des images. Pour nous en assurer, nous avons mis au point une cellule de mesure spécifique. Cette cellule illustrée sur la Figure 50 est dotée d'un accès permettant l'injection de l'électrolyte sur la partie supérieure de la membrane. Le montage est équipé d'une pompe sèche permettant de créer une dépression d'une centaine de mbar du côté de la face inférieure de la membrane.

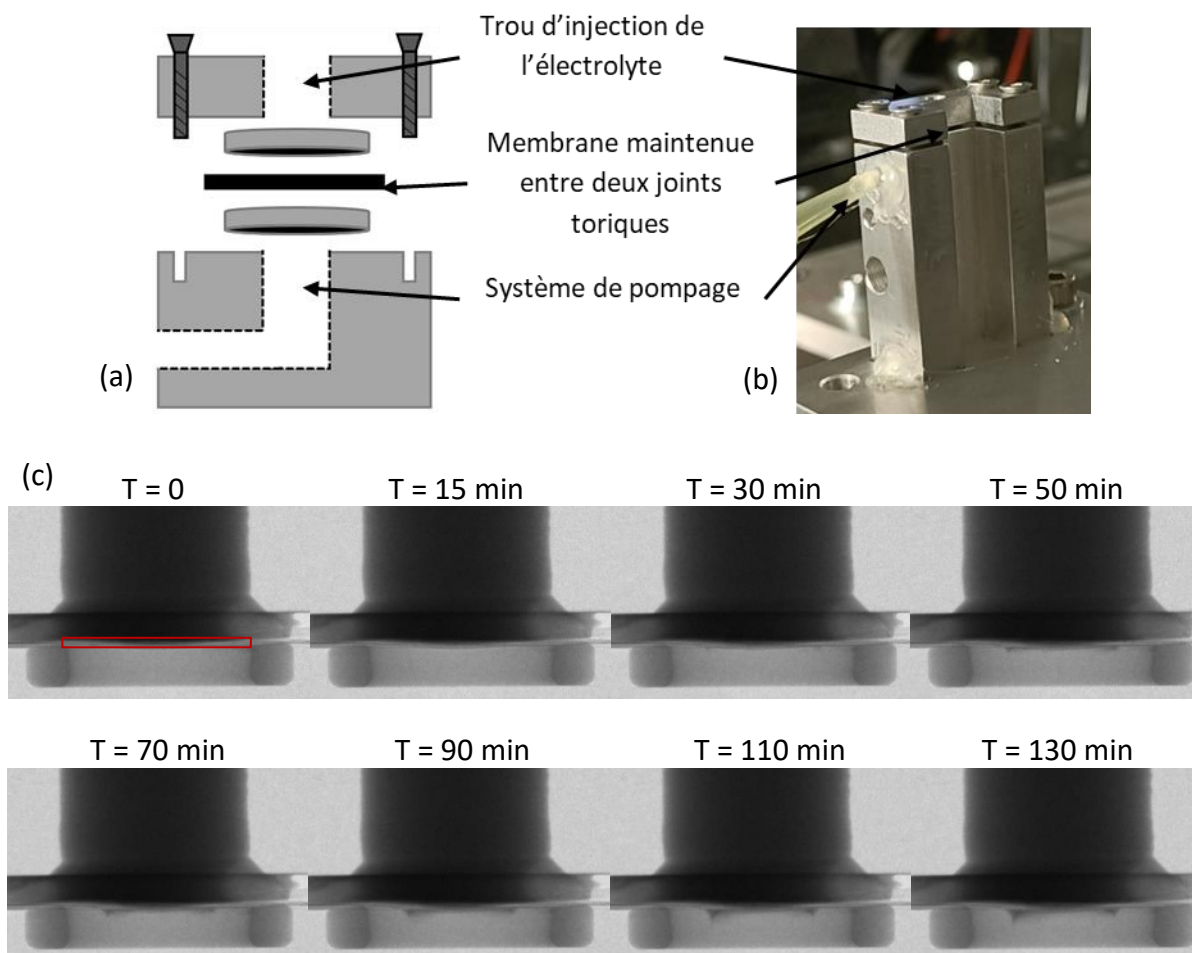


Figure 50 : (a) Schéma simplifié de la cellule utilisée en imagerie neutronique, (b) Cellule utilisée pour le maintien de la membrane durant l'expérience, (c) Image de la membrane durant l'imbibition par du POE 500 g.mol⁻¹ à différents instants du processus d'imbibition. La zone d'intérêt de la membrane est matérialisée par le rectangle rouge. Le réservoir cylindrique, dans lequel a été versé l'électrolyte, apparaît en sombre au-dessus de cette zone.

La Figure 50(c) représente le processus d'imbibition de la membrane (épaisseur : 100 μm) par le POE 500 g.mol⁻¹ au cours du temps. Le rectangle rouge matérialise la zone d'observation et d'analyse. La différence de contraste entre la membrane en PS-d et l'électrolyte hydrogéné est clairement visible et permet de suivre la cinétique d'absorption de l'électrolyte. De façon à la caractériser plus finement, nous définissons 10 zones différentes d'analyse sur l'épaisseur de la membrane (Figure 51(a)).

Les courbes de la Figure 51 (b) correspondent à la transmission des neutrons pour les différents fronts de l'image (a). Nous observons la diminution de la transmission au cours du temps. Nous pouvons en conclure que l'électrolyte transite dans l'épaisseur de l'échantillon. Par rapport aux autres fronts, la transmission du front 0 est faible n'évoluant pas au cours du temps, ceci indique que le phénomène d'absorption est assez rapide : il démarre dès les premières secondes. La transmission du front 9 en bas de la membrane diminue dès les premières minutes, mais ne tend pas vers un comportement asymptotique indiquant son imbibition totale qu'au bout de 120 minutes.

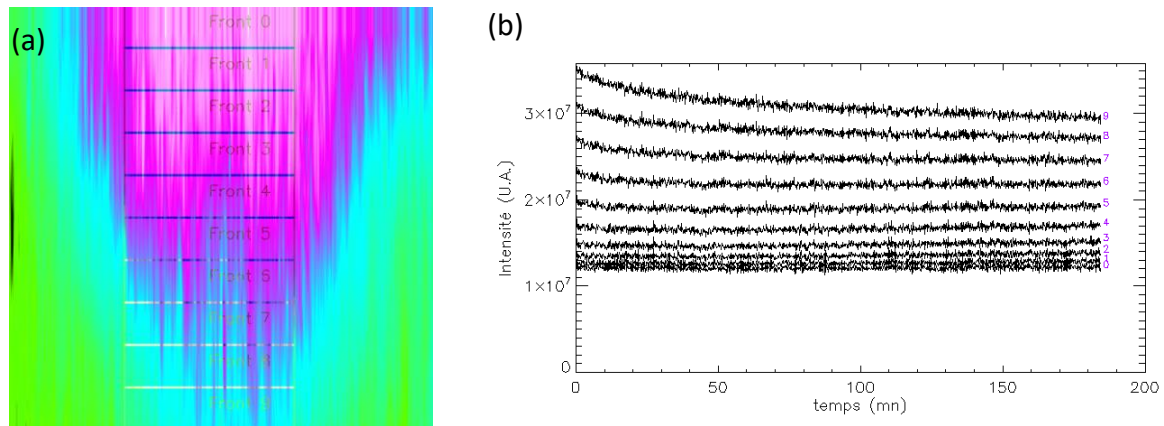


Figure 51 : (a) Agrandissement de la zone d'intérêt de la membrane (épaisseur 100 μm) à la fin du processus. L'électrolyte apparaît en violet. L'image est segmentée en 10 fronts, d'épaisseurs égales et notés de 0 (haut de la membrane) à 9 (bas) (b) Courbe de transmission des neutrons pour les différents fronts en fonction du temps (indiqués à la droite de chaque courbe).

Cette expérience a été reproduite dans les mêmes conditions sur une membrane de polystyrène préparée en même temps et selon le même protocole que la membrane de NTC. Seul l'absence de NTC différencie cette membrane du premier échantillon décrit sur la Figure 50(c).

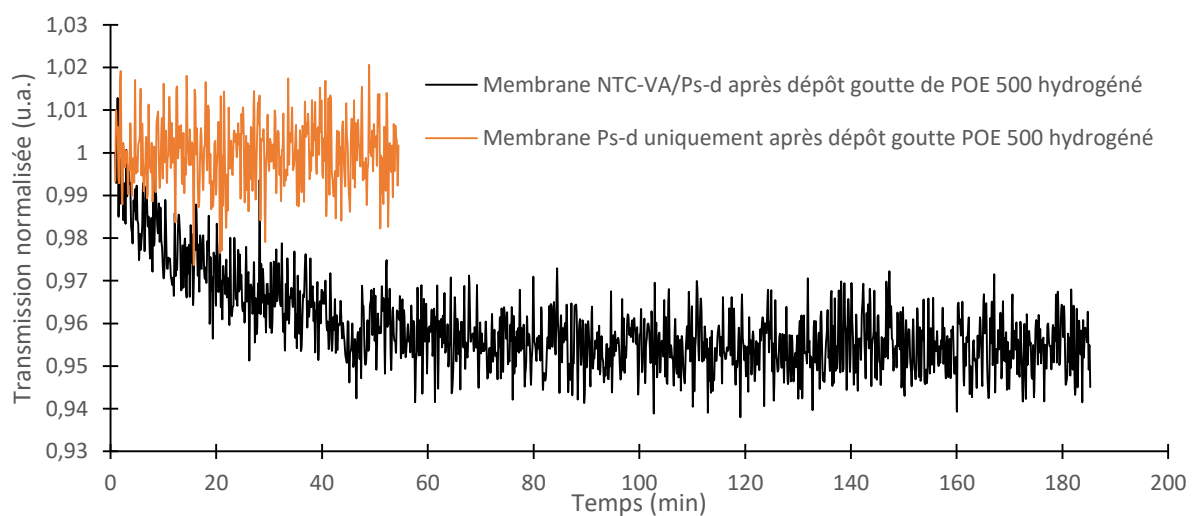


Figure 52 : Courbes représentant l'évolution de l'intensité intégrée de la membrane NTC/PS-d (en noir) et de la membrane en PS-d uniquement (en orange) après dépôt d'une goutte de POE 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hydrogéné.

Ces expériences nous permettent de conclure sur deux points essentiels pour cette étude :

- le POE 500 g.mol⁻¹ dont nous savons qu'il n'imbibe pas le PS-d, une barrière efficace contre la migration de l'électrolyte (POE).
- L'électrolyte est bien confiné au sein du réseau de pore défini par le cœur des NTC.

Ces conclusions sont valides à une échelle de quelques microns. Des caractérisations complémentaires à des échelles plus locales sont nécessaires pour permettre d'attester de la présence d'électrolytes dans les tubes.

4. Préparation d'échantillons en cryo-ultramicrotomie pour spectroscopie Raman et Microscope Electronique à Balayage

Des expériences complémentaires tendant à confirmer que l'intérieur des tubes est rempli d'électrolyte ont été réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à un détecteur de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (communément abrégé EDX pour *energy-dispersive X-ray spectroscopy* en anglais) puis en spectroscopie Raman. La préparation de l'échantillon est un paramètre majeur pour ces différentes caractérisations. Le but est d'obtenir un échantillon pour lequel une tranche fine (50 nm) de la membrane est coupée de façon nette et précise. Remplir cette condition permet de pouvoir distinguer les différents composants de la membrane. La Figure 53 représente une image MEB d'une membrane, deux zones différentes sont observables. A gauche de l'image la membrane a été coupée au scalpel. A droite, la tranche a été préparée par cryo-ultramicrotomie.

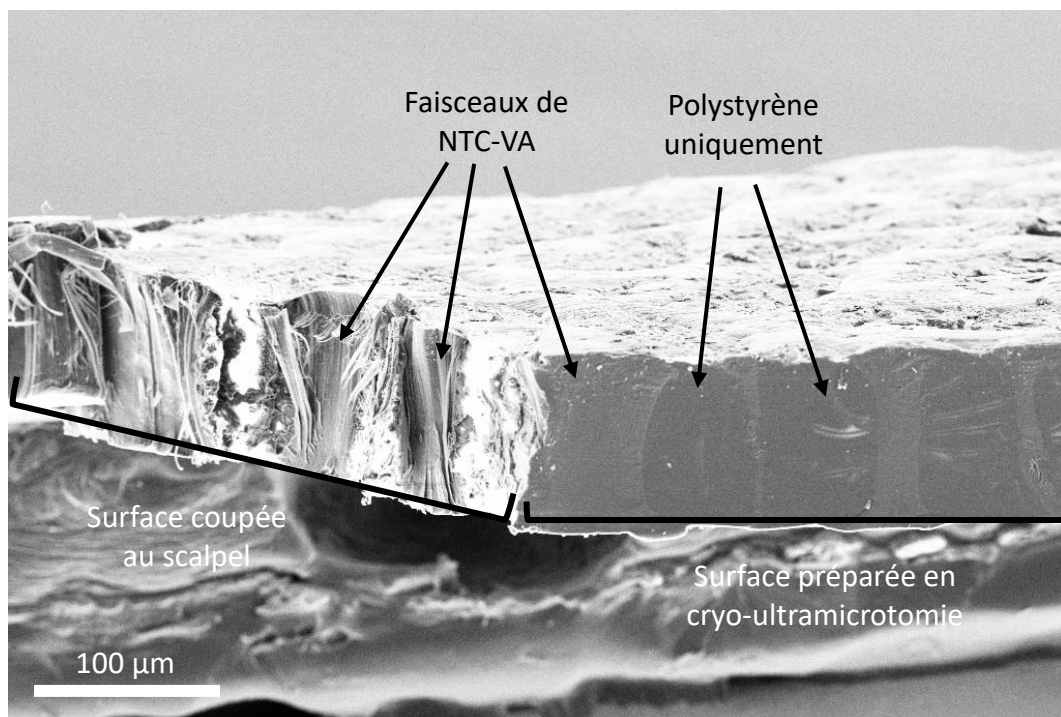


Figure 53 : Image MEB d'une membrane coupée au scalpel et par cryo-ultramicrotomie.

Cette image MEB montre que la méthode de découpe de l'échantillon est cruciale. Une découpe au scalpel entraîne un processus « d'arrachage » rendant la distinction des différents composants (Polystyrène ou NTC) difficile. Une tranche préparée

par cryo-ultramicrotomie, permet d'obtenir une surface lisse, coupée de manière précise : les différents composants de la membrane ne sont pas arrachés ou dégradés. C'est sur ce types de surface que sont effectuées principalement les caractérisations par MEB/EDX et par spectroscopie Raman.

La membrane est remplie d'un électrolyte avant la découpe. Pour ces caractérisations si l'électrolyte est du POE il est impossible d'observer les atomes le composant, ces derniers sont trop légers. Dans ce cas, nous utilisons un liquide ionique : le OMIM TFSI 1M LiTFSI. Le OMIM TFSI est composé d'atomes d'azote, d'oxygène, de soufre et de fluor. Ces atomes sont plus lourds et sont visibles par cartographie chimique au MEB/EDX et en spectroscopie Raman grâce à la forte section efficace de diffusion des groupes fonctionnels du TFSI.

a) Découpe de la membrane en cryo-ultramicrotomie

Le principe de cet appareil est de congeler notre membrane à des températures d'environ -100°C à -120°C . A cette température, la membrane est très dure, il est possible de la couper de façon nette et avec précision afin d'obtenir des tranches lisses comme observable sur la Figure 53. Initialement, ce type de découpe est aussi utilisé pour la préparation de copeaux de quelques nanomètres pouvant être observable au Microscope Electronique en Transmission (MET). Cependant, avec ce type d'échantillon, il est assez complexe d'obtenir des copeaux dont l'épaisseur est inférieure à 80 nm.

L'obtention de ces fines couches de matières est délicate pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il faut fixer la membrane sur un support de découpe pour permettre un bon maintien. Ensuite, il est nécessaire de créer des zones de découpe lisses pour obtenir une fine couche de matière dont l'épaisseur est maîtrisée. La découpe est contrôlée à l'aide d'un microscope optique. La préparation de l'échantillon consiste à préparer les bords de l'échantillon à l'aide d'un couteau « trim » dont les lames sont biseautées à 45° . Cet outil permet d'obtenir une « pyramide » de matière dont les bords sont lisses (sans irrégularité de surface). Le sommet de cette pyramide est lui aussi affiné et mis à niveau afin d'obtenir une surface plate de même hauteur sur l'entièreté de sa zone de découpe (Figure 54).

Cette fine couche de matière est déposée sur une grille de MET. Suivant le MET utilisé la grille est stockée dans un vase de Dewar pour maintenir l'échantillon à des températures inférieures à -100°C (s'il s'agit d'un cryo-MET) sinon elle peut être séchée à température ambiante. Dans notre cas il est préférable de la maintenir à des températures inférieures à -100°C afin de figer le liquide contenu dans les tubes.

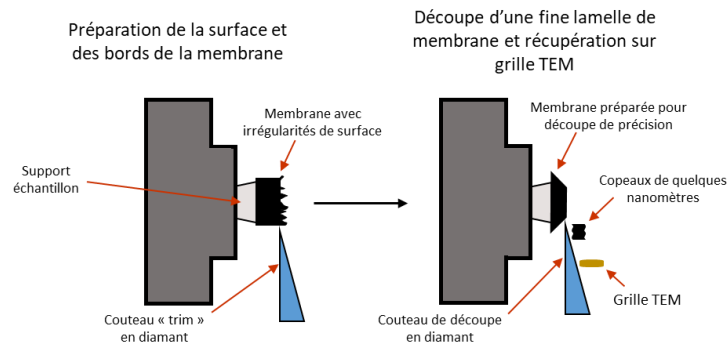


Figure 54 : Schéma représentant les deux étapes pour l'obtention d'une fine lamelle de membrane de NTC à par ultramicrotomie.

Deux types de coupe ont été effectués, une découpe perpendiculaire aux tubes et l'autre parallèle aux tubes.

b) Résultats obtenus au Microscope Electronique en Transmission (MET)

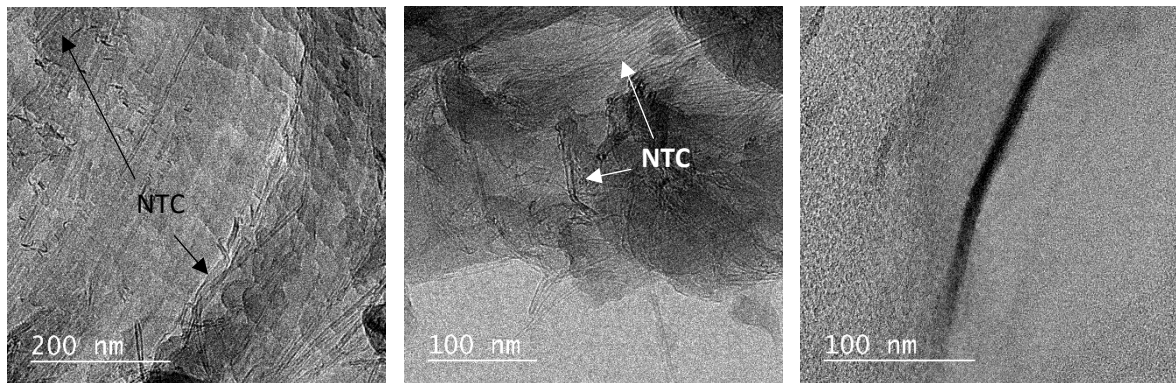


Figure 55 : Images MET obtenues pour une découpe de membrane perpendiculaire aux tubes

Deux membranes ont été étudiées, une vide et une remplie de OMIM TFSI 1M LiTFSI. Sur les images MET de la Figure 55, il est possible d'observer des nanotubes de carbone. D'après ces images MET, une coupe transversale de nanotubes de carbone n'a pas pu être obtenue. L'hypothèse expliquant ce phénomène est certainement que les nanotubes n'ont pas pu être coupés de manière nette mais plutôt arrachés lors de la découpe par le couteau en diamant. Les cartographies chimiques des nanotubes n'ont pas révélé la présence d'atome constituant le liquide ionique.

Une membrane a aussi été étudiée selon une coupe parallèle aux nanotubes de carbone. Pour cette seconde étude, les échantillons ont été observés à température ambiante.

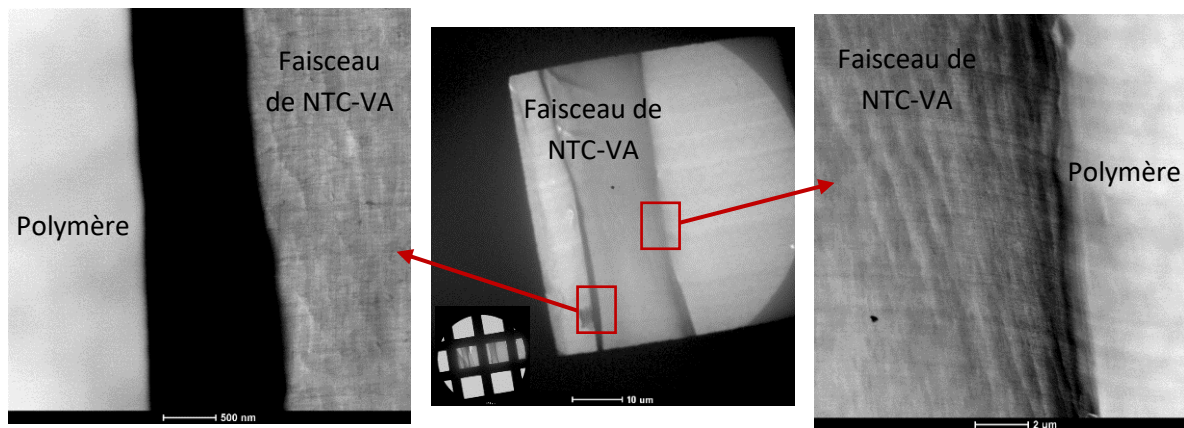


Figure 56 : Images TEM d'un copeau de membrane de NTC-VA, les images de droite et de gauche correspondent aux zones en rouge de l'image centrale.

Sur les images obtenues sur un copeau d'une membrane de NTC-VA de 80 nm d'épaisseur (Figure 56), les différents constituants de la membrane sont visibles. Nous pouvons observer un faisceau (rassemblement de bundles) de NTC-VA de plusieurs micromètres de largeur avec de chaque côté le polymère. Il existe une zone sombre entre le polymère et le faisceau de NTC-VA, laissant penser que le polymère ne couvre pas totalement les tubes.

Une cartographie chimique par EDX dans le MET (STEM/EDX) de cette zone, au niveau des faisceaux de NTC-VA, du polymère ou dans la partie sombre, ne révèle pas la présence d'atome de fluor ou de soufre constituant le liquide ionique. Pour la zone sombre entre le faisceau de NTC-VA et le polymère, des éléments chimiques tels que du carbone, de l'oxygène et du silicium ont pu être mis en évidence.

Ces expériences de caractérisation MET du copeau de 80 nm d'épaisseur ne sont pas concluantes. Il n'est pas possible de mettre en évidence la présence d'atomes constituant le liquide ionique, que ça soit au niveau des faisceaux de NTC-VA ou dans le polymère. Cette absence peut être due à la remise à l'air de l'échantillon. La découpe se faisant à -100°C , il est possible d'imaginer que lorsque l'échantillon est remis à température ambiante sans précaution particulière de l'eau puisse geler à la surface, rentrer dans les NTC et ainsi les vider.

Une zone de « vide » entre le faisceau et le polymère a été mise en évidence. Cette zone est peut-être créée lors de la découpe par cryo-ultramicrotomie. L'interaction entre le polymère et les NTC-VA n'étant pas très résistante cette dernière casse probablement lors de la création du copeau de membrane, qui a d'ailleurs tendance à s'enrouler sur lui-même. De plus, sur la tranche de la membrane de la Figure 53 cette zone n'est pas observable. Au vu des résultats observés sur ces copeaux, de la difficulté à obtenir un copeau pouvant être étudié par transmission au MET (épaisseur < 50 nm), la suite des caractérisations a porté principalement sur la tranche de la membrane directement visible sur la Figure 53.

c) Etude de la tranche de la membrane par MEB/EDX

Nous avons montré que la cryo-ultramicrotomie permet d'obtenir une tranche de la membrane NTC-VA pour laquelle les différents composants restent intacts (ne sont pas

arrachés contrairement à une découpe au scalpel ou par craquage à l'azote liquide (Figure 53)). Cette tranche est étudiée à l'aide d'un MEB/EDX.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition élémentaire d'un matériau solide. Dans le cadre de cette étude, l'étude de la tranche de membrane à l'aide d'un MEB couplé à un détecteur EDX peut fournir des informations sur la présence du OMIM TFSI 1M LiTFSI au sein des faisceaux de tube.

Le MEB est une technique de microscopie électronique qui repose sur le principe des interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électron balaie la surface d'un échantillon. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés quant à eux permettent l'acquisition d'une image offrant un contraste chimique.

Le détecteur EDX reçoit les photons émis par la matière suite à l'excitation électronique et les sépare suivant leur énergie. Comme chaque valeur énergétique est caractéristique d'un niveau d'énergie propre à un élément chimique, il est possible d'identifier les éléments présents dans la matière.

Sur la Figure 57, un faisceaux de NTC-VA et du polystyrène sont visibles. Le carré vert correspond à la zone étudiée par EDX (Figure 58).

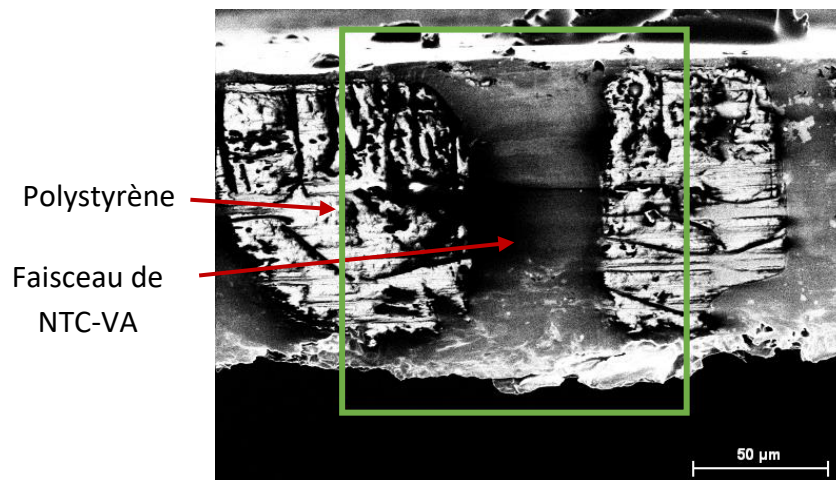


Figure 57 : Image MEB de la tranche d'une membrane NTC-VA/PS remplie de liquide ionique.

Les atomes, composant le liquide ionique OMIMTFSI avec 1M de LiTFSI et visibles par le détecteur EDX, sont essentiellement du fluor, de l'oxygène et du soufre. Ainsi, une cartographie chimique est effectuée sur cette zone afin de mettre en évidence la présence de ces atomes et leur localisation dans la membrane. Les images ci-dessous sont des cartographies de la zone verte de la Figure 58.

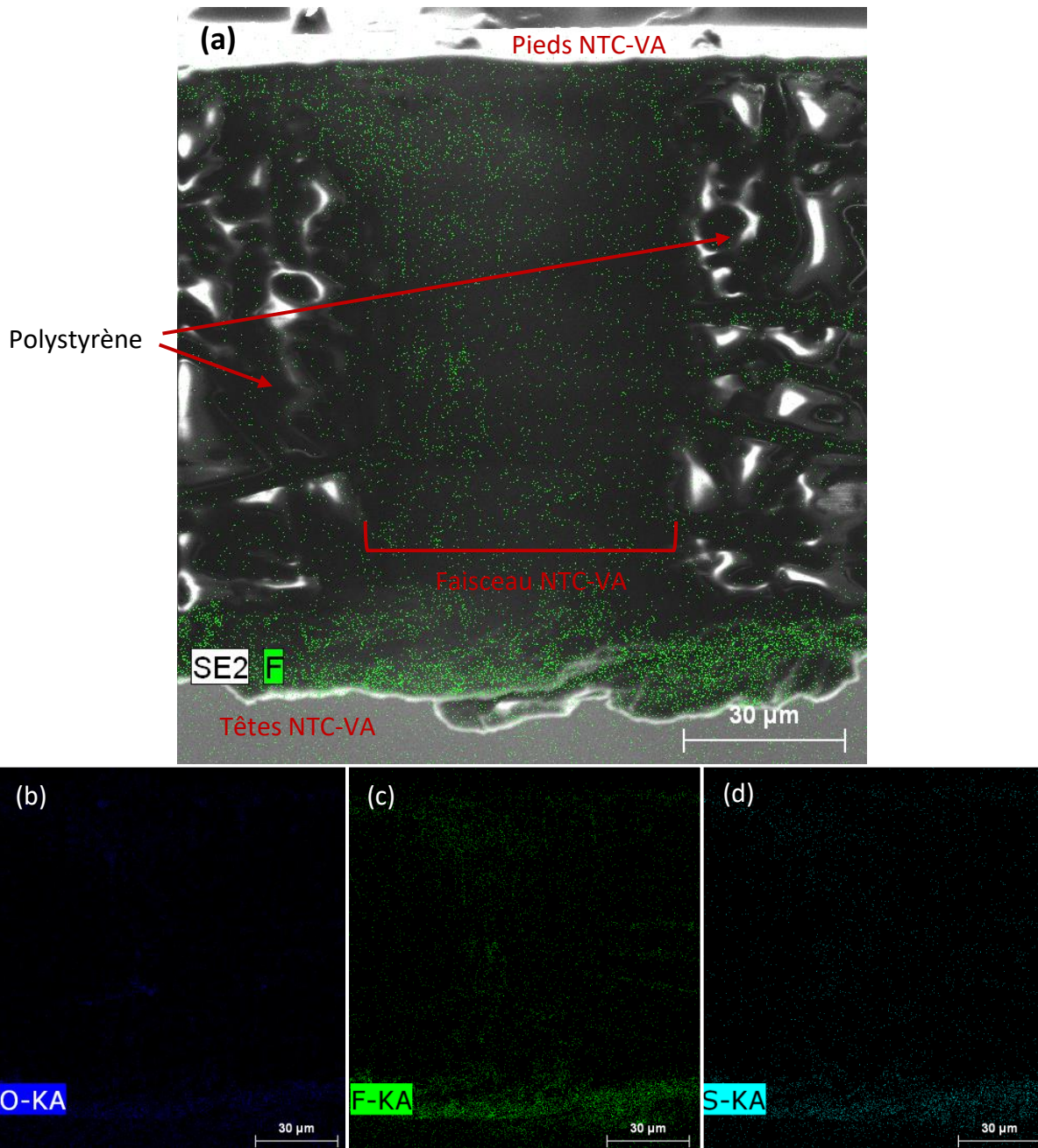


Figure 58 : Cartographies obtenues à l'aide du détecteur EDX sur la zone d'intérêt. (a) Cartographie du fluor superposée à l'image MEB, cartographie : (b) de l'oxygène (c) du fluor (d) du soufre.

L'image et les cartographies de la Figure 58 mettent en évidence la présence de ces éléments principalement dans le faisceau de NTC-VA. Le fluor est un des éléments le plus apparent au niveau des cartographies, certainement en raison de sa quantité plus importante dans le OMIM TFSI 1M LiTFSI.

Sur l'image (a) de la Figure 58 le faisceau de nanotubes est situé au milieu de polystyrène. La partie supérieure correspond aux pieds et la partie inférieure aux têtes des NTC. Il semble avoir une quantité plus importante d'électrolyte au niveau des têtes des NTC.

Avant de réaliser ces cartographies à l'aide du détecteur EDX, une première mesure en un point de l'image a été effectuée pour tracer un spectre EDX attestant de la présence des

éléments recherchés. Sur certains faisceaux de tubes, il est parfois difficile de mettre en évidence le fluor ou le soufre. Cela peut laisser penser que certains faisceaux sont moins remplis que d'autres. Toutefois pour les zones composées uniquement de polystyrène il n'y a pas de présence d'atomes composant le liquide ionique.

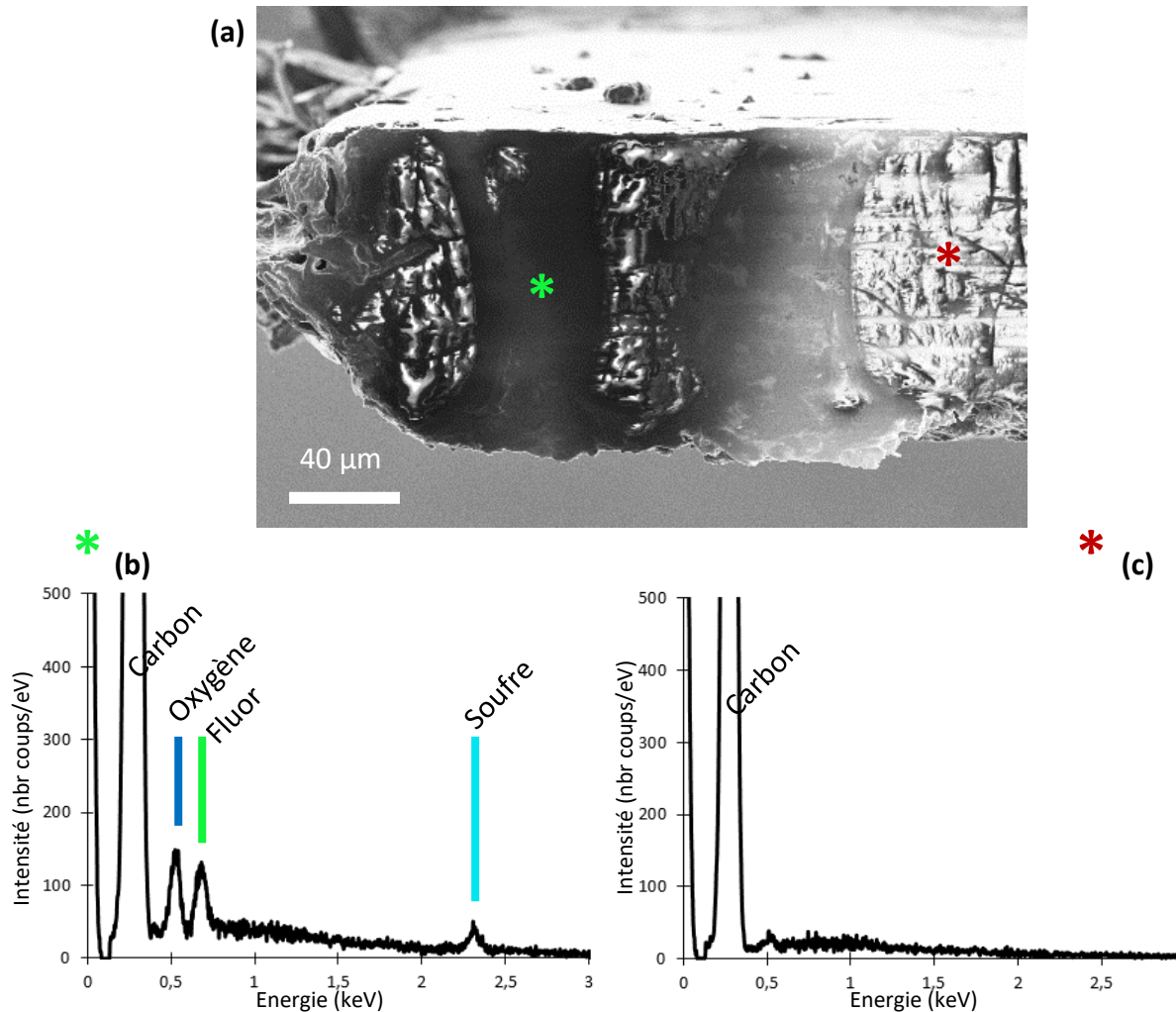


Figure 59 : (a) Image MEB de la bordure de la membrane obtenue en cryo-ultramicrotomie (b) le spectre EDX du faisceau de NTC-VA (c) Spectre EDX d'une zone de polymère uniquement.

La Figure 59 représente deux spectres EDX collectés en un point de l'image MEB correspondant à une tranche de la membrane obtenue par ultra-cryomicrotomie. Le spectre (b) correspond à un faisceau de NTC-VA, il est possible de mettre en évidence les éléments composant le liquide ionique, l'oxygène, le fluor et le soufre. Le premier pic, plus intense, correspond au carbone formant les NTC-VA. Le spectre (c) quant à lui correspond à une zone de polymère, où nous retrouvons uniquement la présence d'atome de carbone.

d) Etude de la tranche de la membrane par spectroscopie Raman

Des mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées sur la tranche de la membrane afin de vérifier la présence d'électrolyte au sein des NTC-VA. Comme pour les caractérisations précédentes, du OMIM TFSI à 1M de LiTFSI est utilisé pour remplir les tubes.

Cette technique repose sur la diffusion de la lumière, composée à la fois de diffusion élastique (Rayleigh) à la même longueur d'onde que la lumière incidente, et de diffusion inélastique (Raman) due à l'excitation de vibrations moléculaires. Les spectres Raman sont mesurés en excitant un échantillon à l'aide d'un faisceau laser à 785 nm. La lumière diffusée résultante est transmise à un spectromètre. Le signal Raman correspond à la différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée de façon inélastique. Dans les spectres obtenus, l'axe des ordonnées est l'intensité de la lumière diffusée et l'axe des abscisses est le décalage Raman exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}).

Sur la Figure 60, les spectres Raman de références des différents éléments présents dans la membrane sont représentés. Le premier spectre correspond au polystyrène, le second correspond aux NTC-VA et enfin le LiTFSI qui est recherché à l'intérieur des NTC-VA. Pour chacun de ces trois matériaux il est possible d'utiliser un pic isolé pouvant servir de traceur (mis en évidence par les flèches pour les différents spectres).

Diverses zones ont été analysées, sur des tranches obtenues par des coupes au scalpel, par cassure à l'azote et par cryo-ultramicrotomie. Différentes zones qui semblent contenir de NTC-VA et du polymère sont recherchées à l'aide du microscope optique intégré à l'appareil. Les spectres Raman de ces différentes zones sont illustrés sur la Figure 61.

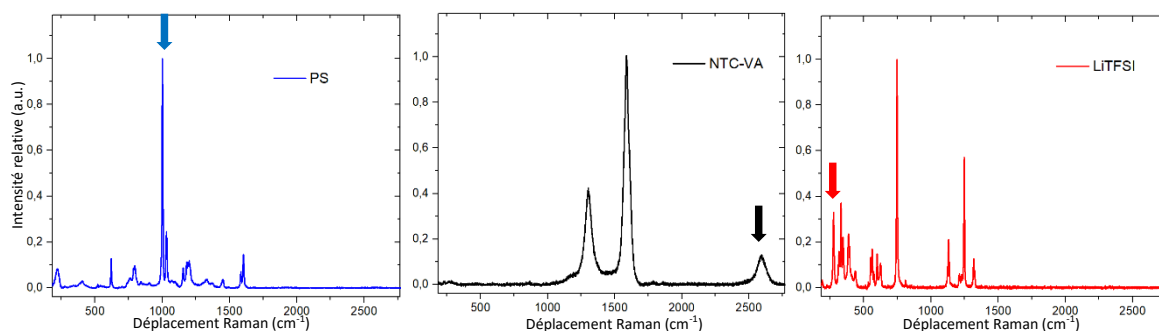


Figure 60 : Spectres Raman de référence des différents éléments constituant la membrane, le polystyrène (PS), les NTC-VA et le LiTFSI recherchés dans les tubes.

Sur ces spectres Raman les flèches mettent en évidence les pics isolés correspondant aux différents matériaux. La flèche bleue pour le polystyrène, la noire pour les NTC-VA et la rouge pour le LiTFSI. Le polystyrène et les NTC-VA sont bien présents sur la même zone (confirmant ainsi l'enrobage des *bundles* par le PS) et il y a aussi la présence du LiTFSI.

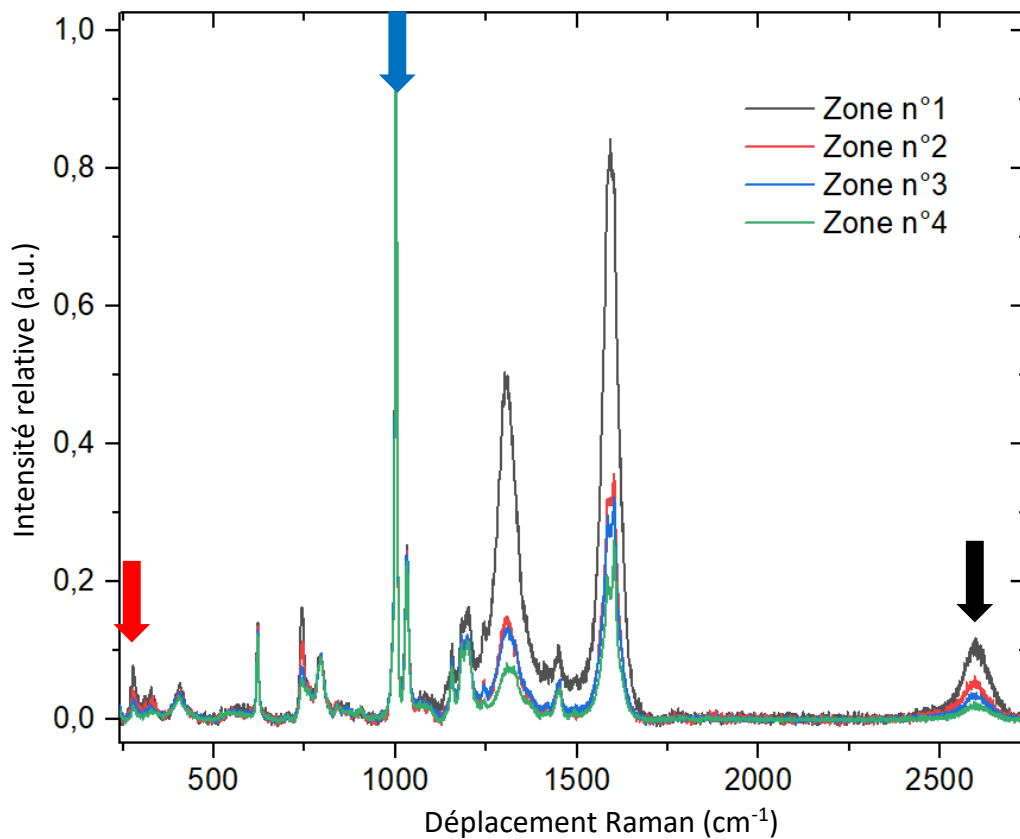


Figure 61 : Spectres Raman de différentes zones présentant les NTC-VA et du polystyrène.

En intégrant ces différents pics et en normalisant leurs aires par celle du polystyrène, une corrélation entre NTC-VA et LiTFSI peut être mise en évidence (Figure 62), ce qui suggère que le LiTFSI est présent à l'intérieur des NTC-VA.

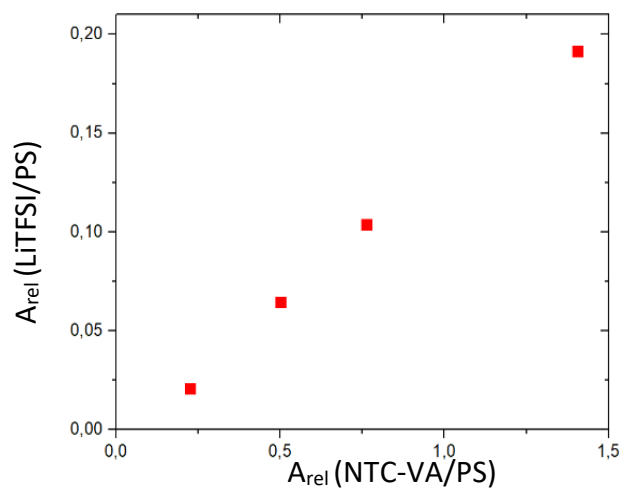


Figure 62 : Graphique après normalisation par le pic du polystyrène représentant l'intégration de l'aire du pic de LiTFSI en fonction de l'aire du pic de NTC-VA.

E. De la croissance de tapis de NTC-VA à la formation d'une membrane remplie d'électrolyte liquide - Conclusion

Au travers de ce chapitre, de nombreux points concernant ce séparateur nano-poreux à 1 dimension ont été abordés.

Dans un premier temps nous avons réalisé la croissance de tapis de NTC-VA. Ils ont été obtenus à l'aide de paramètres de croissance singuliers. Tout d'abord la croissance est réalisée sur un *wafer* de silicium, sur lequel est déposée par dépôt de couche atomique (ALD), une couche nanométrique d'alumine (Al_2O_3) puis une couche nanométrique de fer par évaporation par faisceau d'électron (*e-beam*). L'utilisation d'un procédé de croissance par dépôt chimique en phase vapeur assisté par filaments chauds (HF-CVD) permet d'obtenir des tubes dont la hauteur peut être contrôlée en faisant varier le temps d'activation des filaments chauds. Grâce à ces dépôts et ces conditions de croissances particuliers, nous avons obtenu des tubes verticalement alignés disposant de diamètre de tube de $4,1 \pm 0,7$ nm, et d'une haute densité de tubes de 3×10^{11} tubes.cm⁻². Une autre spécificité non négligeable pour l'application visée est que l'âme des tubes est parfaitement vide. Les NTC sont aussi ouverts à leurs bases, et fermés au niveau de la partie supérieure. Ceci permet de réaliser une imbibition de l'espace inter-tubes par une solution de polystyrène, menant à la création d'une membrane, sans confiner du solvant ou du polymère à l'intérieur des tubes.

Après l'imbibition de l'espace inter-tube, la partie supérieure fermée au niveau des tubes a été ouverte par abrasion mécanique. L'excès de polymère du côté tête de la membrane est donc supprimée et les têtes des NTC affleurent. Cette méthode nous permet d'obtenir une membrane où les NTC sont ouverts et débouchent de chaque côté de la membrane.

Un point important à contrôler pour une application en tant que séparateur de batterie est de vérifier que les tubes soient bien remplis par un électrolyte liquide. Différentes mesures ont alors été effectuées dans cette optique.

Dans un premier temps afin d'attester que le POE 500 g.mol⁻¹ dispose d'une bonne affinité avec la surface de la membrane composée de NTC-VA et celle de polystyrène, des mesures d'angles de contact ont été effectuées. Ces mesures ont montré que le POE 500 g.mol⁻¹ mouille la surface de la membrane. Elles ont aussi permis de mettre en évidence une perte de volume de la goutte d'environ 0,2 μL . Cette expérience menée sur un morceau de polystyrène seul n'a pas montré de changement de volume similaire. Ainsi, la perte de ce volume laisse penser que la goutte pénètre à l'intérieur des tubes de manière spontanée.

Une mesure de prise de masse a été réalisée après remplissage des tubes sous vide. Le volume estimée pour une membrane de 1 cm², composée de tubes de $4,1 \pm 0,7$ nm de diamètre, de 100 μm de haut et d'une densité de 3×10^{11} tubes.cm⁻² est de $0,39 \pm 0,7$ μL . La prise de masse moyenne mesurée est de 0,44 mg soit un volume équivalent de 0,42 μL . Aux incertitudes près de mesure près, ce volume mesuré est bien cohérent avec celui estimé par le calcul. Toutefois l'incertitude sur le volume des tubes (prenant en compte uniquement l'incertitude des

diamètres) et la précision de mesure des balances utilisées ne permettent pas de confirmer que le POE 500 g.mol^{-1} est uniquement présent à l'intérieur des tubes. Tout comme pour la mesure de l'angle de contact, la mesure de prise de masse permet uniquement une observation macroscopique.

Nous avons réalisé une expérience d'imagerie neutronique qui a permis de suivre l'évolution de l'imbibition des tubes composant la membrane au cours du temps. L'imagerie neutronique permet tout comme la DNPA de profiter des différences d'absorptions entre les molécules hydrogénées et deutérées. Grâce à cette technique d'imagerie il est possible d'observer le phénomène d'imbibition de la membrane par notre électrolyte à une plus grande échelle. Des membranes en polystyrène deutéré ont été préparées à base d'une solution polymérique composée de toluène et de polystyrène tous deux deutérés. Comparé à l'hydrogène, en raison de sa densité de longueur d'absorption faible, l'utilisation du PS-d permet une absorption faible du faisceau incident. Une goutte d'électrolyte liquide hydrogéné a été déposée sur la face supérieure de la membrane. Lorsque l'électrolyte hydrogéné a pénétré dans les NTC, l'absorption des neutrons a augmenté et la zone de l'image définie par la membrane s'est assombrie progressivement. Ces résultats montrent que le POE 500 g.mol^{-1} peut transiter au sein de la membrane et la traverser. Cette expérience menée sur un morceau de PS-d seul n'a pas montré de phénomène d'imbibition pour un temps d'étude similaire. Nous en déduisons que la partie en polystyrène de la membrane est bien « imperméable » au POE et que celui-ci est bien confiné uniquement au cœur des NTC.

Afin d'attester que les tubes sont bien remplis par un électrolyte liquide, des caractérisations complémentaires ont été menées sur les membranes. Pour ces expériences, il n'était pas possible d'utiliser le POE car les atomes composant ce dernier sont trop légers et n'auraient pas été visibles lors des caractérisations par spectroscopies EDX ou Raman. Ainsi, l'électrolyte étudié a été le OMIM TFSI avec 1M de LiTFSI, puisque du fait de sa composition, le TFSI est observable par ces spectroscopies. Dans le but de disposer d'une membrane où tous les composants sont intacts et observables, une préparation d'échantillon a été effectuée par ultra-cryomicrotomie. La tranche obtenue à l'aide de cette méthode est nette sans que les NTC-VA soient arrachés contrairement à une découpe par scalpel ou craquage à l'azote.

Sur ces surfaces, des cartographies MEB/EDX ont montré la présence d'atomes composant le liquide ionique (fluor, oxygène, soufre) dans les faisceaux de NTC-VA. Des spectres EDX ont appuyés ces constatations en révélant l'absence de ces atomes au niveau d'une zone composée uniquement de polystyrène. Toutefois pour certains faisceaux de tubes, il était parfois difficile d'observer ces atomes, pouvant laisser penser que tous les tubes ne sont pas remplis de manière équivalente.

Enfin une analyse par spectroscopie Raman a permis de montrer sur une zone composée uniquement d'un faisceau de NTC-VA, la présence de NTC-VA, de polystyrène et de TFSI. Cette observation confirme l'enrobage des *bundles* par le polymère et la présence de TFSI. Une

corrélation entre NTC-VA et LiTFSI a aussi pu être mis en évidence ce qui suggère que le TFSI est présent à l'intérieur des NTC-VA.

Dans ce chapitre, nous avons donc réussi à obtenir une membrane composée de NTC-VA ouvert de bas en haut et pour laquelle l'âme des pores NTC est vide. Nous avons pu montrer par différentes méthodes de caractérisation que le POE 500 g.mol⁻¹ mouille la membrane, pénètre dans les tubes et la traverse. Afin de valider ces observations, nous avons réalisé des caractérisations pour mettre en évidence la présence chimique d'un électrolyte liquide le OMIMTFSI 1M LiTFSI au sein des NTC-VA. Cette membrane nanoporeuse à une dimension peut donc être utilisée pour l'application visée, c'est-à-dire un séparateur et support d'électrolyte liquide pour batterie.

Le chapitre suivant s'intéressera aux dynamiques sous confinement du POE 500 g.mol⁻¹ au sein des NTC-VA à l'aide de différentes analyses. Des expériences de diffusion Quasi-Elastique de Neutrons (QENS) seront complétées par des mesures par RMN en champs pulsés en *bulk* et sous confinement.

III. Dynamique multi-échelle

Après avoir montré la présence d'électrolyte liquide au sein de cette membrane composée de NTC-VA et de polystyrène, une étude de la dynamique multi-échelle est proposée dans ce chapitre.

Un confinement nanométrique (diamètre des NTC = 4 nm) sur plusieurs dizaines de microns (longueur des NTC = 100 μm) appelle naturellement une caractérisation multi-échelle de la dynamique de l'électrolyte confiné dans les NTC. Nous avons combiné la diffusion quasi-élastique des neutrons et la RMN à gradients de champ pulsés permettant ainsi d'accéder respectivement à la dynamique à l'échelle moléculaire ($\text{\AA} / \text{ps}$) et micrométrique ($\mu\text{m} / \text{ms}$) de l'électrolyte. Cette étude est réalisée sur une gamme de température allant de 2K à 350K sur l'électrolyte (POE LiTFSI [OE]:[Li]=25) en *bulk* et confiné dans les membranes de NTC. Pour minimiser la contribution de la matrice polymère nous utilisons pour les expériences de RMN et QENS du polystyrène deutéré (PS-d).

A. Dynamique rapide - *Quasi Elastic Neutron Scattering*

1. Principe

Les différentes techniques de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) sont des sondes irremplaçables de la dynamique, à l'échelle moléculaire, au sein d'un échantillon. Les phénomènes sont étudiés sur des temps caractéristiques, de la picoseconde à quelques nanosecondes, et sur des distances de 0,1 à 10 nm.

Comme dans toutes les expériences de diffusion de rayonnement, une expérience de diffusion de neutrons consiste à "éclairer" un échantillon par un faisceau de neutrons de vecteur d'onde \vec{k}_0 et d'énergie E_0 . Sous l'effet du potentiel d'interaction $V(\vec{r}, t)$ entre les neutrons et le système, après passage dans l'échantillon, le rayonnement est caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k}_1 et l'énergie E_1 (Figure 63). L'angle de diffusion, 2θ est défini comme l'angle entre les vecteurs \vec{k}_1 et \vec{k}_0 . L'énergie d'un neutron de vecteur d'onde \vec{k} est :

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m_n}$$

Équation 16

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et où h est la constante de Planck ($h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

m_n la masse d'un neutron ($1,6749 \times 10^{-27} \text{ kg}$)

Les lois de conservation du moment et de l'énergie amènent à :

$$Q = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$$

$$\hbar\omega = \hbar(\omega_0 - \omega_1)$$

Équation 17

où Q est le vecteur de diffusion et $\hbar\omega$ est l'énergie gagnée ou perdue par les neutrons.

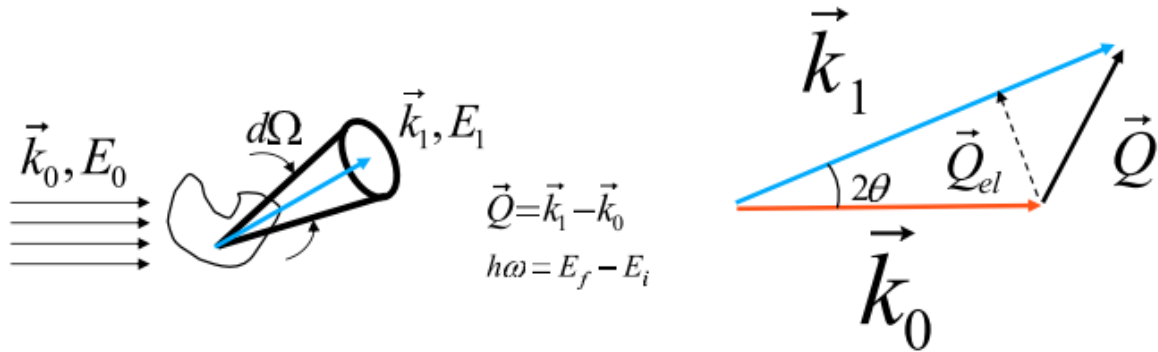


Figure 63 : Schéma du principe d'une expérience de diffusion de neutrons. (d'après l'HDR de J-M. ZANOTTI)¹⁴⁶

La Figure 63 représente le principe de diffusion des neutrons, sous l'effet de l'interaction avec l'échantillon, les neutrons incidents subissent une modification de vecteur d'onde \vec{k} et d'énergie $\vec{Q}_{el} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \cdot \vec{u}$ ou \vec{u} désigne un vecteur unitaire. Dans le cas d'une interaction élastique $\hbar\omega = 0$. Dans le cas général d'une interaction inélastique $\hbar\omega \neq 0$.

Expérimentalement, c'est la section efficace différentielle de diffusion qui est mesurée. C'est-à-dire le nombre de neutrons diffusés par unité d'angle solide et par unité de transfert d'énergie, respectivement $d\Omega$ et $d\omega$. Cette grandeur est contrôlée par l'évolution des positions relatives des atomes du système au cours du temps. Une propriété essentielle de la diffusion de neutrons est la dépendance en spin de l'interaction neutron/noyau. Par conséquent, l'intensité diffusée peut être exprimée en termes de contribution cohérente et incohérente, directement proportionnelle au facteur de structure dynamique, $S(Q, \omega)$, cohérent et incohérent.

Soit $G(r, t)$ une fonction de corrélation qui donne pour un noyau cible la probabilité de le trouver à une position r au temps t sachant qu'il était à $r = 0$ à $t = 0$. $G(r, t)$ peut être scindée en une contribution d'autocorrélation (« self »), $G_s(r, t)$ une contribution de corrélation de paire (« distinct »), $G_d(r, t)$ ainsi :

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t)$$

Équation 18

Ces deux fonctions permettent de donner :

- $G_s(r, t)$ la probabilité de trouver la particule initiale à r au temps t (« s » pour self),
- $G_d(r, t)$ la probabilité de trouver une particule différente (« d » pour distincte).

Le formalisme de van Hove¹⁴⁷ permet d'établir un lien direct entre la fonction de corrélation et le facteur de structure dynamique :

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} \cdot d\vec{r} \cdot dt$$

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G_s(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} \cdot d\vec{r} \cdot dt$$

Comme pour la fonction $G(r, t)$, le facteur de structure dynamique peut être décomposé en deux termes distincts : le terme cohérent S_{coh} , structuré en Q , et le terme incohérent S_{inc} indépendant de Q .

$$\int S(\vec{Q}, \omega) d\omega = S(Q)$$

$$\int S_{inc}(\vec{Q}, \omega) d\omega = 1$$

L'intensité cohérente reliée à $G(r, t)$ permet d'accéder aux informations collectives du système, comme le facteur de structure $S(Q)$ qui traduit la structure du système.

L'intensité incohérente du système est reliée à la partie « self » $G_s(r, t)$ et donne uniquement une information individuelle. Elle ne donne donc aucune information structurale. Selon le domaine d'énergie associé à cette diffusion, différentes informations peuvent être déterminées :

- La diffusion incohérente élastique ne portant pas d'information en échange d'énergie, elle ne fournit aucune information directe sur les propriétés de transport, comme des coefficients de diffusion. Elle permet cependant d'accéder indirectement à des informations liées à la dynamique comme l'extension spatiale liée à d'un mode dynamique (déplacement carré moyen) ou des informations géométriques liées à la dynamique du système via le Facteur de Structure Incohérent (EISF), une grandeur qui permet par exemple de définir la dimension d'un volume de confinement.
- La diffusion incohérente quasi-élastique (i.e. faiblement inélastique, de l'ordre de quelques meV autour de $\hbar\omega \neq 0$) qui permet la mesure de temps de corrélations associés à des phénomènes relaxationnels ou diffusifs. C'est une sonde classique pour la détermination des coefficients de diffusion et des temps de résidence associés à une dynamique par sauts.
- La diffusion incohérente inélastique est une sonde de la dynamique vibrationnelle. De la même façon que les spectroscopies Infra-rouge ou Raman, elle permet de déterminer des densités d'états vibrationnels (la distribution en énergie des modes de vibration du système). Contrairement à ces deux techniques qui dépendent de la polarisabilité du nuage électronique, l'interaction neutron-noyau étant purement nucléaire, il n'y a pas de transitions interdites.

Les contributions cohérentes et incohérentes de l'intensité diffusée sont impactées par la composition isotopique du système. Des dispositifs spécifiques, dits d'analyse de polarisation,

permettent d'accéder uniquement à la fraction cohérente ou incohérente de l'intensité diffusée¹⁴⁶.

Les conséquences expérimentales de ces notions de cohérences et d'incohérences permettent expérimentalement de distinguer entre les comportements collectifs et les individuels. Le Tableau 7 récapitule les valeurs des sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente d'espèces chimiques et d'isotopes qui constituent les matériaux étudiés dans le cadre de notre projet.

Isotope	σ_{coh} (barn)	σ_{inc} (barn)	σ_{abs} (barn)
C	5,55	0,001	0,0035
O	4,232	0	0,000191
H	1,7583	80,27	0,3326
D	5,592	2,05	0,000519

Tableau 7 : Sections efficaces de diffusion de différents isotopes. Les sections efficaces d'absorptions, σ_{abs} sont données pour un longueur d'onde incidente de 1,8 Å. (d'après Varley F. Sears)¹³⁷

L'atome d'hydrogène présente une section efficace de diffusion incohérente 40 fois supérieure à celle du deutérium, son isotope. Aussi, en comparant les valeurs numériques du Tableau 6, il apparaît que dans les composés hydrogénés, la contribution incohérente de l'hydrogène domine largement toutes les contributions de diffusion des autres atomes. A l'aide de la dynamique incohérente le facteur de structure du POE peut donc être directement lié à la dynamique individuelle des protons de l'échantillon.

a) Spectromètres utilisés

(1) Spectromètre à temps de vol : SHARP

SHARP est un spectromètre à temps de vol, CRG⁶ Français géré par le Laboratoire Léon Brillouin (Saclay) à l'Institut Laue Langevin (Grenoble). Il est conçu pour des études de diffusion quasi-élastique et inélastique de neutron. Il délivre des longueurs d'onde incidentes comprises entre 4 et 6 Å. Un faisceau monochromatique intenses de neutrons de longueur d'onde λ_0 , sélectionné par un monochromateur en graphite pyrolytique, est dirigé vers l'échantillon. L'énergie des neutrons incidents est $E_i = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m_n \lambda_0^2}$. A partir de ce faisceau continu, un *chopper* de Fermi (un collimateur tournant à des vitesses de l'ordre de 10000 tr/min) situé en amont de l'échantillon, crée des bouffées (*pulses*) de neutrons. Après interaction avec l'échantillon ils sont collectés par un ensemble de détecteurs situés à une distance d de l'échantillon (Figure 64). Pour chaque bouffée de neutrons, nous mesurons le temps t (le « temps de vol ») mis pour parcourir la distance échantillon-détecteur. L'énergie finale des neutrons est $E_f = \frac{1}{2} m v^2$ avec $v=d/t$. La loi de conservation de l'énergie devant être respectée, la différence entre E_f et

⁶ CRGs - ILL Neutrons for Society

E_i est due à la présence de mode dynamique d'énergie $\hbar\omega$: $E_i - E_f = \hbar\omega$. Un schéma du spectromètre est présenté sur la Figure 64 : nous observons trois faisceaux monochromatiques sélectionnés par réflexion de Bragg. Ces trois faisceaux possèdent une énergie légèrement différente. Le *chopper* de Fermi permet aux neutrons les plus lents (bleu) d'atteindre l'échantillon avant les neutrons les plus rapides (rouge) de sorte que les neutrons diffusés de manière élastique atteignent les détecteurs au même temps. Cette astuce, appelée *time focussing*, permet d'augmenter le flux sans pénaliser la résolution en énergie.

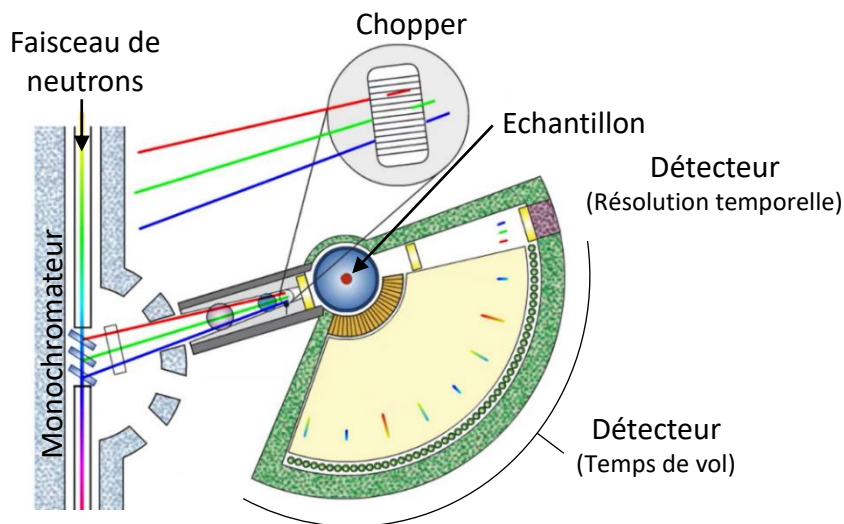


Figure 64 : Schéma du fonctionnement du spectromètre SHARP⁷.

Sur SHARP, la diffusion quasi-élastique du POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 en *bulk* et sous confinement ont été étudiées à température ambiante.

(2) Spectromètre à rétrodiffusion : IN16B

Le spectromètre utilisé pour la mesure de la dynamique à l'échelle nanométrique est le spectromètre à géométrie inversée IN16B de l'Institut Laue Langevin (ILL). IN16B dispose d'une très bonne résolution en énergie ($\sim 0,75 \mu\text{eV}$) et d'une gamme d'énergie de $\pm 30 \mu\text{eV}$.

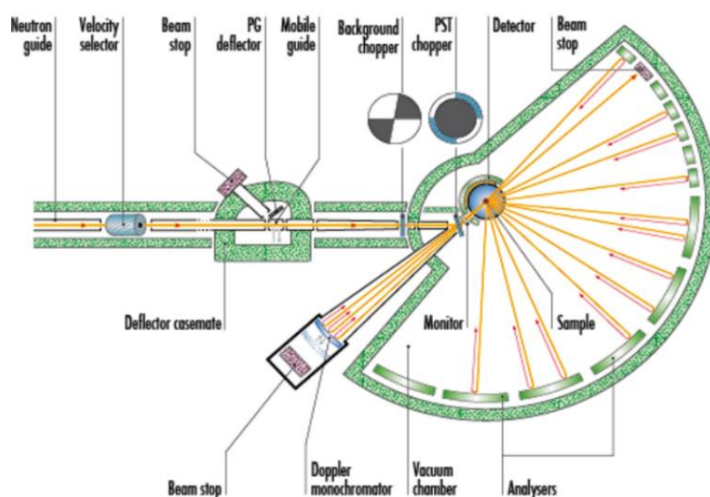


Figure 65 : Schéma détaillé du spectromètre à géométrie inversée IN16B⁸.

⁷ <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/sharp/description/instrument-layout>

⁸ <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/in16b/description/instrument-layout>

La Figure 65 représente schématiquement le spectromètre IN16B. Le faisceau de neutrons (en jaune) est conduit jusqu'à l'appareil par un guide de neutrons. Le faisceau est ensuite découpé en bouffées par plusieurs *choppers*. Les bouffées de neutrons sont envoyées vers un monochromateur qui diffracte les neutrons en direction de l'échantillon avec une énergie $E_i \pm 30 \mu\text{eV}$. Après interaction avec l'échantillon, les neutrons sont diffusés dans toutes les directions. Seuls ceux avec une énergie finale définie par des cristaux analyseurs disposés de façon sphériques autour de l'échantillon sont rétrodiffusés vers les détecteurs.

2. Dynamique rapide

Des mesures QENS ont été effectuées sur les différents matériaux composant la membrane de NTC-VA à 300 K :

- Le POE $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hydrogéné avec des sels de lithium [OE]:[Li]=25 en *bulk*,
- la membrane de NTC vide (en PS-d),
- la membrane de NTC remplie par le POE $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hydrogéné avec des sels de lithium [OE]:[Li]=25.

Lors d'une expérience QENS, la dynamique de l'échantillon est sondée le long du vecteur de diffusion Q . Les NTC étant macroscopiquement alignés, il est donc possible de mesurer la dynamique parallèlement ou perpendiculairement aux tubes (Figure 66)

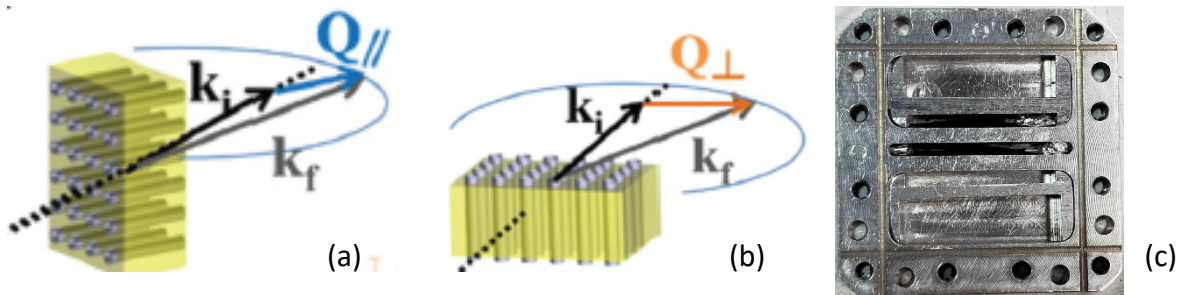


Figure 66 : L'échantillon a été sélectivement orienté pour sonder la dynamique le long (a) ou perpendiculaire (b) aux NTC. (c) Les membranes, ici visibles en noir, sont rangées dans des casiers. La rotation de la cellule de 90° selon un axe perpendiculaire à la surface de la cellule permet d'obtenir les configurations (a) ou (b). L'orientation de la cellule montrée ici correspond à la configuration (b).

La cellule permettant d'empiler plusieurs morceaux de membrane (vide puis pleine) est représentée sur la Figure 66 (c). La masse de membrane vide avant et après imbibition de l'électrolyte est la même pour faciliter l'analyse des données.

Sur la Figure 67, les spectres QENS du POE *bulk* et confiné sont représentés pour différentes valeurs de Q . Le pic central correspond au signal élastique provenant des atomes immobiles (ou trop lent à cette résolution), n'échangeant donc pas d'énergie avec les neutrons. De part et d'autre de ce pic nous observons le signal quasi-élastique. Sa largeur à mi-hauteur, Γ , permet d'obtenir des informations sur la dynamique du système : plus il est large plus la dynamique est rapide. Si la largeur à mi-hauteur augmente avec Q , alors nous observons un phénomène diffusif. Si elle est constante avec Q , c'est un phénomène localisé.

Les spectre de gauche correspondent au POE [OE]:[Li]=25 en *bulk*, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur, Γ , du signal quasi-élastique en fonction de Q est clairement visible.

Les spectres de droite correspondent au POE [OE]:[Li]=25 confiné dans la membrane de NTC-VA/PS-d. Le pic élastique correspondant à la membrane de NTC est plus important du fait de la contribution élastique importante du PS-d. Ceci est confirmé par le spectre de la membrane vide (Figure 68). La largeur du pic évolue également avec Q , mais est moins évidente en raison de l'importante différence de quantité de PS-d (~ 80 mg) par rapport à l'électrolyte confiné dans les tubes (~ 8 mg).

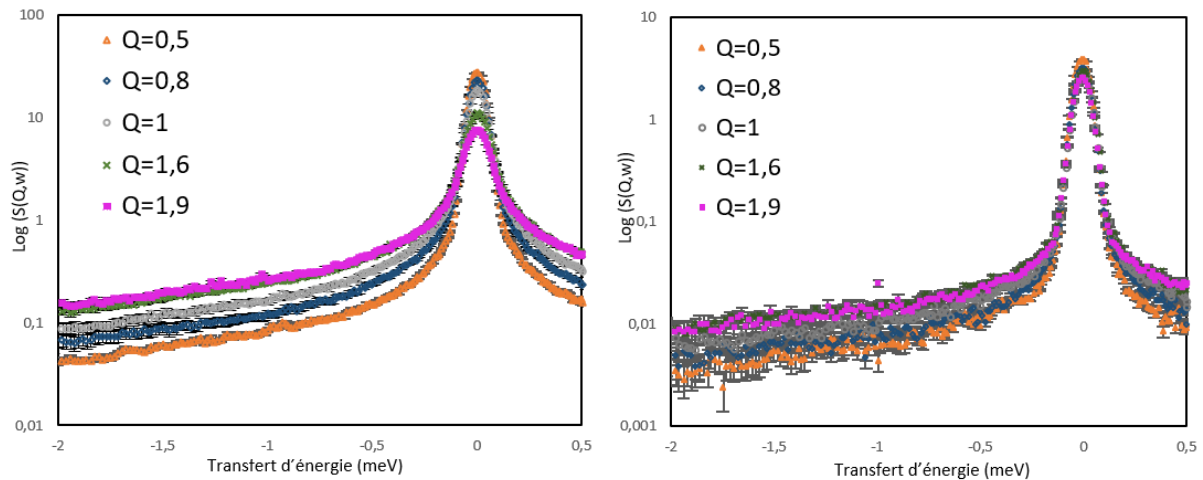


Figure 67 : Spectres QENS obtenus pour différentes valeurs de Q (a) POE [OE]:[Li]=25 en *bulk* ; (b) Correspondant au POE [OE]:[Li]=25 confiné dans les membranes de NTC-VA/PS-d

La Figure 68 représente les spectres QENS obtenus pour la membrane vide, pleine et l'électrolyte *bulk* à différentes valeurs de Q . Les spectres de la membrane ont été décalés arbitrairement pour faire correspondre le signal quasi-élastique avec celui POE *bulk*. Nous pouvons alors comparer qualitativement les résultats obtenus.

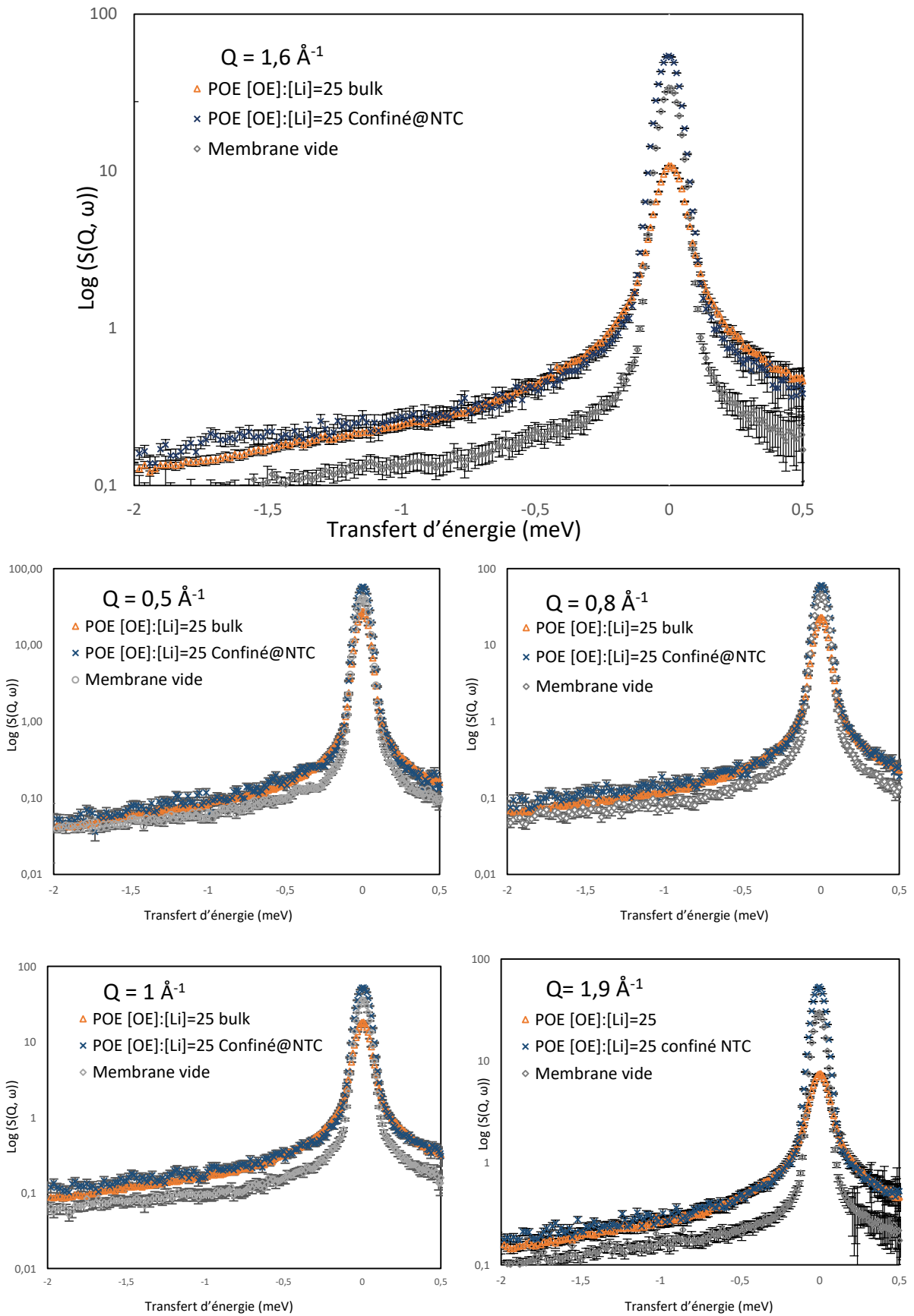


Figure 68 : Spectres QENS obtenus pour la membrane vide (ronds en gris), pleine (croix en bleu) et l'électrolyte bulk (triangles oranges) à différentes valeurs de Q .

La comparaison des spectres QENS pour les mêmes valeurs de Q entre le POE [OE]:[Li]=25 confiné et POE en *bulk*, semble montrer un signal quasi-élastique très similaire. En utilisant un modèle de diffusion adapté, il serait possible de déterminer un coefficient de diffusion pour le POE *bulk*. Aucun phénomène de confinement n'étant détectable à cette température de 298 K, nous n'avons pas effectué d'analyse fine des résultats. Puisque c'est la problématique centrale de notre étude, nous nous sommes concentrés sur l'analyse de la dynamique en fonction de la température.

3. Etude en température

a) Inelastic Fixed Window Scan (IFWS)

Sur IN16B, il est également possible de fixer une valeur de transfert d'énergie pour observer l'évolution de l'intensité quasi-élastique (pour chaque Q) en fonction de la température. Ce type de mesure est appelée *Inelastic Fixed Window Scan* (IFWS). La Figure 69 illustre la valeur de transfert d'énergie choisie, 2 μeV correspond à des modes de dynamiques avec un temps caractéristique d'environ 300 ps.

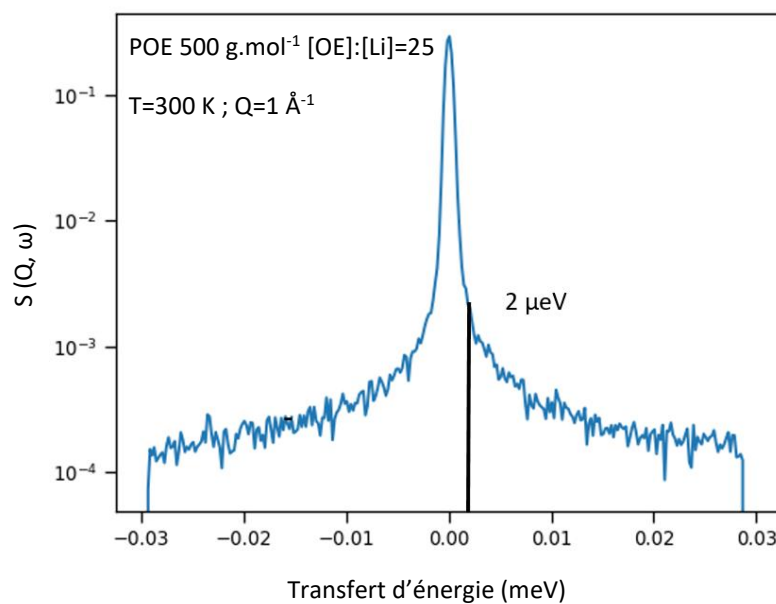


Figure 69 : Exemple de spectre QENS mesuré sur IN16B. Lors d'un IFWS le transfert d'énergie est fixé à 2 μeV pour suivre l'évolution de l'intensité du signal en fonction de la température (pour chaque valeur de Q).

Cette méthode est un moyen d'obtenir un aperçu de l'activation des processus dynamiques avec la température. Les neutrons diffusés avec un transfert d'énergie donné sont mesurés en réalisant une rampe de température. Lorsqu'un processus dynamique s'active à une température donnée, l'intensité diffusée augmente jusqu'à atteindre un maximum. En continuant à augmenter la température, le processus dynamique devient trop rapide pour être détectable sur la fenêtre dynamique étroite de l'instrument (30 μeV) et donc en particulier à 2 μeV l'intensité détectée diminue. Les IFWS pour le POE *bulk* et le POE sous confinement nanométrique sont représentés sur la Figure 70.

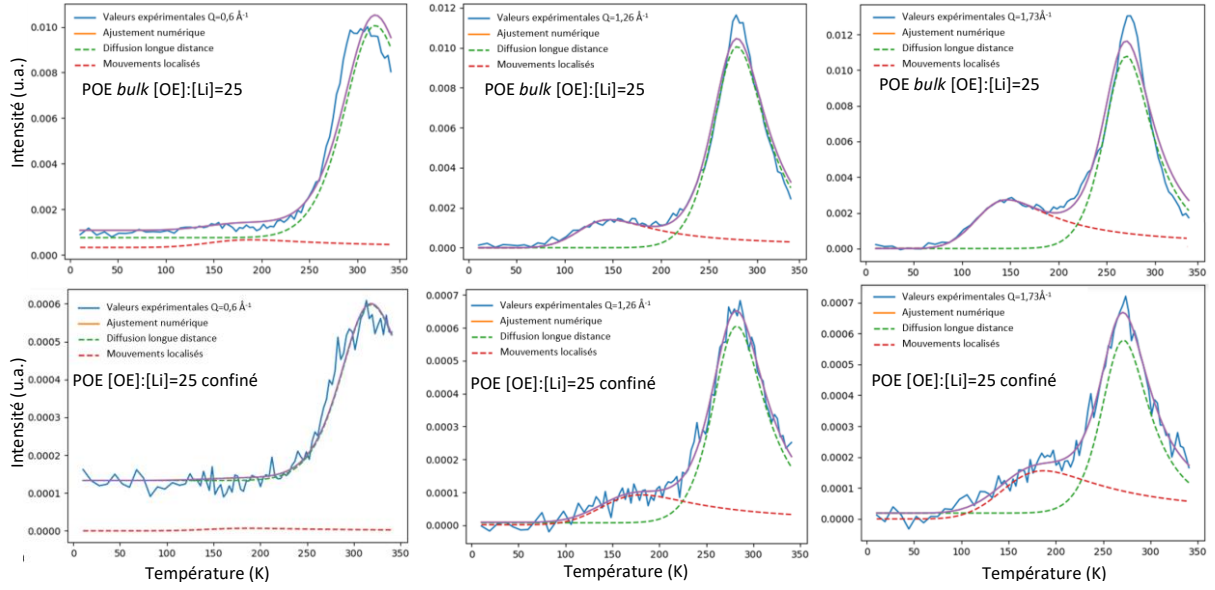


Figure 70 : Courbes IFWS, où le transfert d'énergie est fixé à 2 μm pour différentes valeurs de Q . Le POE en bulk et POE confiné @NTC sont superposés pour mettre en évidence un décalage en température du phénomène d'activation du processus de diffusion à longue distance

Pour obtenir une interprétation plus poussée des données, les IFWS sont ajustées avec l'équation suivante^{148,149} (Équation 23 Équation 24), en supposant que les processus dynamiques puissent être décrits par une fonction lorentzienne.

L'intensité des courbes IFWS évolue en fonction de la température, du transfert d'énergie sélectionné, et de Q et peut s'écrire :

$$S(T, Q, \Delta E) = A \cdot \frac{\Gamma_1(T)}{\Gamma_1^2(T) + \Delta E^2} + B \cdot \frac{\Gamma_2(T)}{\Gamma_2^2(T) + \Delta E^2} + C$$

Équation 23

Avec : A et B deux facteurs d'échelles,

$\Gamma_1(Q, T) = DQ^2$ un modèle de diffusion Fickienne qui évolue avec Q ,

ΔE l'énergie fixée (2 μeV).

C un bruit de fond plat

Nous supposons ici que D et Γ_2 suivent une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_\infty \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \text{ et } \Gamma_2(T) = \Gamma_\infty e^{-\frac{E_A}{kT}}$$

Équation 24

Avec D_∞ et Γ_∞ les limites à haute température des signaux D et Γ_2 .

La fonction $\Gamma_2(T)$ permet l'ajustement numérique de mouvements très localisés visibles pour les valeurs de $Q=1,26 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q=1,73 \text{ \AA}^{-1}$. Cette dynamique correspond aux changements conformationnels⁸⁵ au sein du monomère, ces mouvements localisés sont observables à partir de 100 K. Ces derniers semblent être impactés par le confinement nanométrique. Toutefois,

pour l'application visée de ce système, ils ne seront pas étudiés dans le détail durant ce document.

La fonction $D(T)$ quant à elle permet l'ajustement numérique de la diffusion à longue distance visible pour les différentes valeurs de Q et centrée autour de 300 K. Il semble que ces phénomènes soient légèrement impactés par le confinement nanométrique. A partir des valeurs issues des ajustements numériques des processus de diffusion à longue distance il est possible de déterminer un coefficient de diffusion $D(T)$ à partir de l'Équation 24.

Les valeurs issues des ajustements numérique pour le POE *bulk* et le POE confiné ainsi que les coefficients de diffusion des processus de diffusion à longue distance obtenus à 300 K sont répertoriées dans les Tableau 8 et Tableau 9.

Valeurs de Q (\AA^{-1})	E_v (eV)	D_∞ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D(300 \text{ K})$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
0,6	$2,70 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$6,99 \times 10^{-7}$
1,26	$2,72 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$6,39 \times 10^{-7}$
1,73	$2,78 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$5,05 \times 10^{-7}$

Tableau 8 : Valeurs obtenues par ajustement numérique du processus de diffusion à longue distance pour le POE *bulk*

Valeurs de Q (\AA^{-1})	E_v (eV)	D_∞ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D(300 \text{ K})$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
0,6	$2,70 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$6,99 \times 10^{-7}$
1,26	$2,75 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$5,67 \times 10^{-7}$
1,73	$2,74 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-7}$

Tableau 9 : Valeurs obtenues par ajustement numérique du processus de diffusion à longue distance pour le POE confiné

Globalement, les valeurs d'énergie d'activation sont sensiblement les mêmes pour les deux systèmes, concernant le coefficient D_∞ il est même identique. Les coefficients de diffusion des processus de diffusion à longue distance obtenus à 300 K sont moyennés pour ces trois valeurs de Q . Pour le POE *bulk* le coefficient des processus de diffusion est de $6,14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour le POE confiné il est de $5,82 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette différence ne semble pas suffisamment significative pour montrer une différence de dynamique sous confinement nanométrique dans les NTC-VA, sachant que les énergies d'activation et D_∞ résultent d'ajustements numériques.

Toutefois, cette représentation en IFWS et les ajustements numériques ne mettent pas clairement en évidence une différence de dynamique moléculaire entre le POE *bulk* et le POE sous confinement nanométrique. De plus, il est difficile d'observer une différence de températures à laquelle s'active cette diffusion entre les deux systèmes. Pour observer l'impact du confinement, il est possible de s'intéresser au déplacement carré moyen.

b) Résultats POE *bulk* et confiné - Déplacement carré moyen

Le déplacement carré moyen (*mean-square displacement* MSD) $\langle u^2 \rangle$ permet d'évaluer l'extension spatiale d'un mouvement atomique dû à un mode dynamique. Il permet en particulier de déceler des changements dynamiques en fonction de la température. Par exemple, lors d'un processus de fusion, les atomes n'étant plus localisés au sein du cristal mais

pouvant diffuser à longue distance, le $\langle u^2 \rangle$ augmente de façon abrupte. Dans le cas où la microcalorimétrie type calorimétrie différentielle à balayage (DSC) n'est pas utilisable en raison de la masse trop faible d'échantillon ou de mauvais contacts thermiques, comme c'est le cas dans cette étude. Ainsi ce type de données s'avère essentiel.

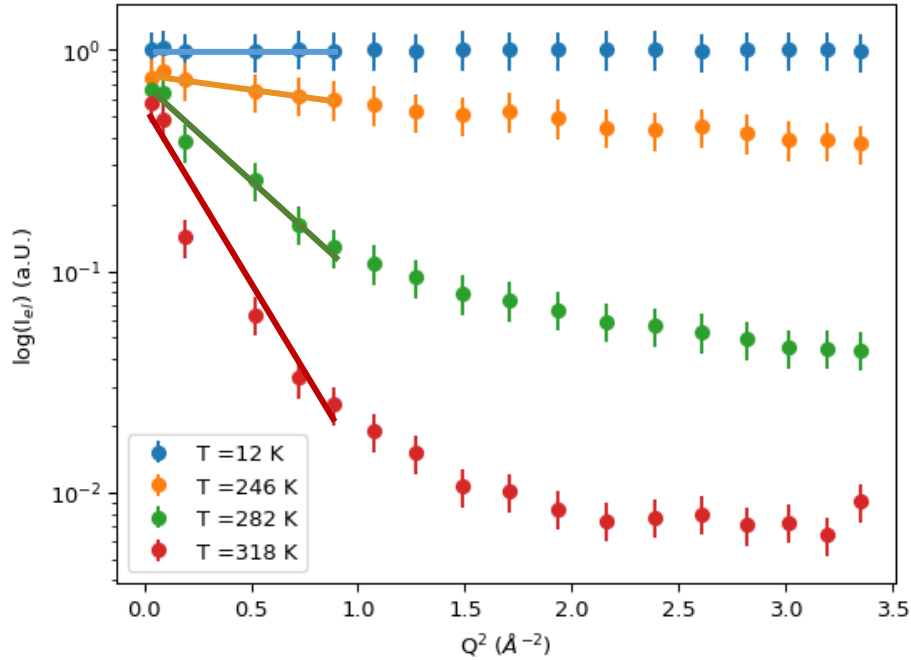


Figure 71 : Courbes de $\log(S(Q, \omega=0))$ en fonction de Q^2 pour 4 températures différentes pour le POE bulk.

Pour déterminer le déplacement carré moyen nous analysons la dépendance en Q du signal de diffusion élastique selon :

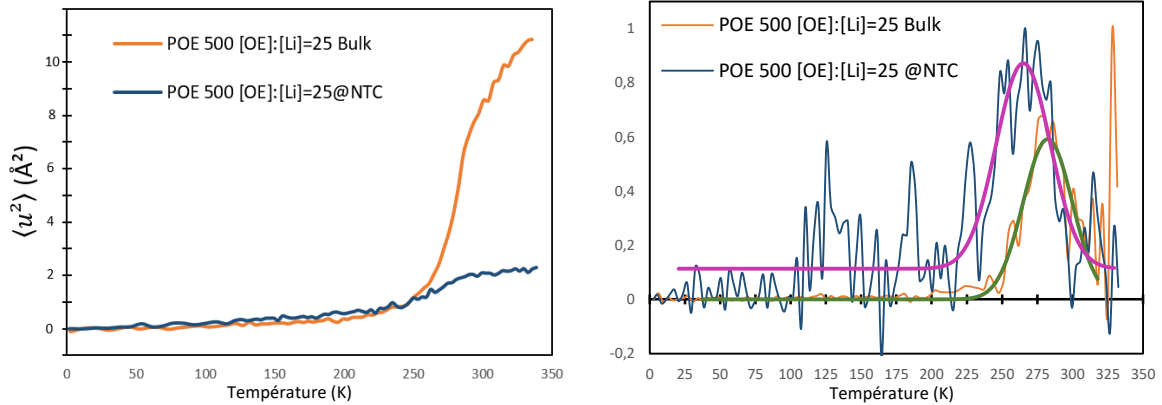
$$S_{inc}(Q, \omega = 0) \approx \exp\left(-Q^2 \frac{\langle u_H^2 \rangle}{3}\right)$$

Équation 25

Sur la Figure 71 il est possible d'observer pour quatre températures, 12 K, 246 K, 282 K et 318 K le logarithme de l'intensité, $\ln(S(Q, \omega = 0))$ en fonction de Q^2 . Pour de faibles températures (12 K et 246 K), le signal est directement analysable avec l'expression de l'Équation 25 et à chacune de ces températures, il est possible d'extraire un $\langle u^2 \rangle$. Ce n'est plus le cas lorsque les températures sont plus élevées (282 K et 318 K). Deux processus dynamiques semblent intervenir. Notre interprétation est que la décroissance exponentielle à petit Q (jusqu'à 1 \AA^{-2}) traduit l'apparition d'un processus de diffusion à longue distance et que l'intensité pour $Q > 1 \text{ \AA}^{-2}$ correspond à des processus de relaxation localisés, en particulier des changements conformationnels⁸⁵ à l'échelle des monomères. Dans le cadre de ce travail, seul le premier phénomène nous intéresse. Pour obtenir le déplacement carré moyen $\langle u_H^2 \rangle$, les courbes de la Figure 71 sont donc ajustées numériquement jusqu'à $Q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$.

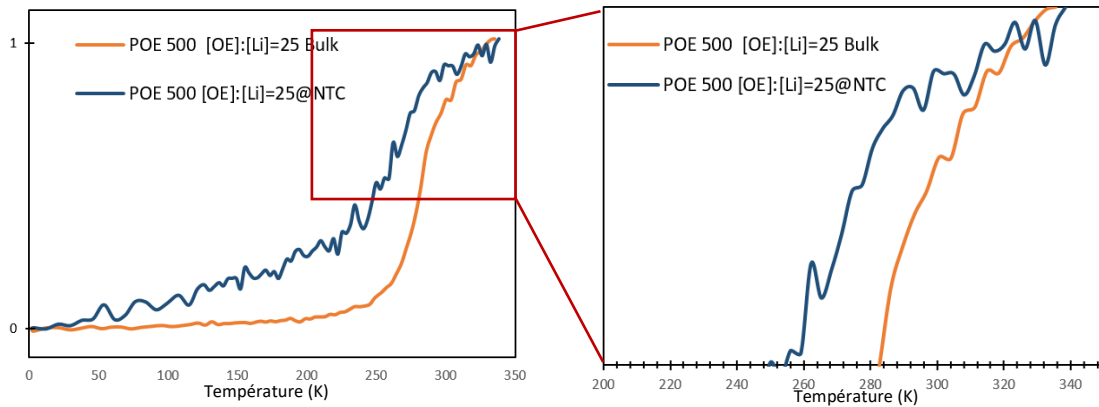
Le déplacement carré moyen $\langle u_H^2 \rangle$ est déterminé de cette manière pour toutes les températures scannées pour le POE bulk et pour le POE sous confinement. Il est alors possible

de représenter $\langle u_H^2 \rangle$ en fonction de la température pour l'ensemble des valeurs de Q ajustées numériquement pour le POE *bulk* et le POE sous confinement (Figure 72(a)).



(a) Courbe du déplacement carré moyen $\langle u_H^2 \rangle$, pour $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$, en fonction de la température pour le POE *bulk* et le POE sous confinement.

(b) Dérivée du déplacement carré moyen $\langle u_H^2 \rangle$ de (a) en fonction de la température pour le POE *bulk* et le POE sous confinement.



(c) Déplacement carré moyen de (a) normalisé pour POE *bulk* et confiné en fonction de la température.

(d) Agrandissement sur le changement de pente du déplacement moyen carré normalisé de (c) pour POE *bulk* et confiné en fonction de la température.

Figure 72 : Regroupement des données du déplacement carré moyen issues de l'ajustement numérique

Sur la Figure 72 (a), il apparaît qu'au-dessus de 250 K, le MSD du POE est plus petit que celui du cas *bulk*. Ce résultat est peut-être causé par la contribution élastique importante du PS-d.

Une analyse fine en température peut cependant être instructive. La Figure 72 (b) correspond à la dérivée des courbes (a). Elle révèle un changement d'inflexion des MSD de la Figure 72 (a) à des températures différentes. Un ajustement de chaque pic par une gaussienne identifie les changements dynamiques à 282,5 K pour le POE *bulk* et à 265,1 K et pour le POE confiné. Nous interprétons cette différence comme due à une fusion du POE à plus basse température lorsqu'il est sous confinement² contrairement au POE *bulk*. Un tel abaissement de la température de fusion sous confinement est attribuable à l'effet Gibbs-Thomson abordés dans le chapitre 1 : sous confinement nanométrique, il est possible de décaler la T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures selon $\Delta T_M \propto 1/d$ où d est la taille caractéristique d'un pore.

La Figure 72 (c) représente le déplacement carré moyen normalisé et la Figure 72 (d) un agrandissement sur la zone d'intérêt montrant un changement de pente. Ces différentes représentations mettent en évidence une activation du processus de diffusion à longue distance à une température plus faible pour le POE sous confinement nanométrique comparé au POE *bulk*.

Afin d'identifier ce décalage en température nous pouvons également analyser le $S(Q)$ mesuré par des détecteurs de diffraction présents sur IN16B. Sur la Figure 73 (a) il est possible d'identifier des pics de Bragg à 1,4 et 1,7 \AA^{-1} pour des températures inférieures à 270 K. Ces pics ne sont pas observables pour le POE confiné dans les NTC-VA. Les raisons expliquant ce phénomène sont imputables à la limitation de la croissance des domaines de POE cristallins sous confinement. L'élargissement des pics de Bragg qui en résulte ramène leur signal au niveau du bruit de fond (la statistique est faible) et ne permet pas de les identifier.

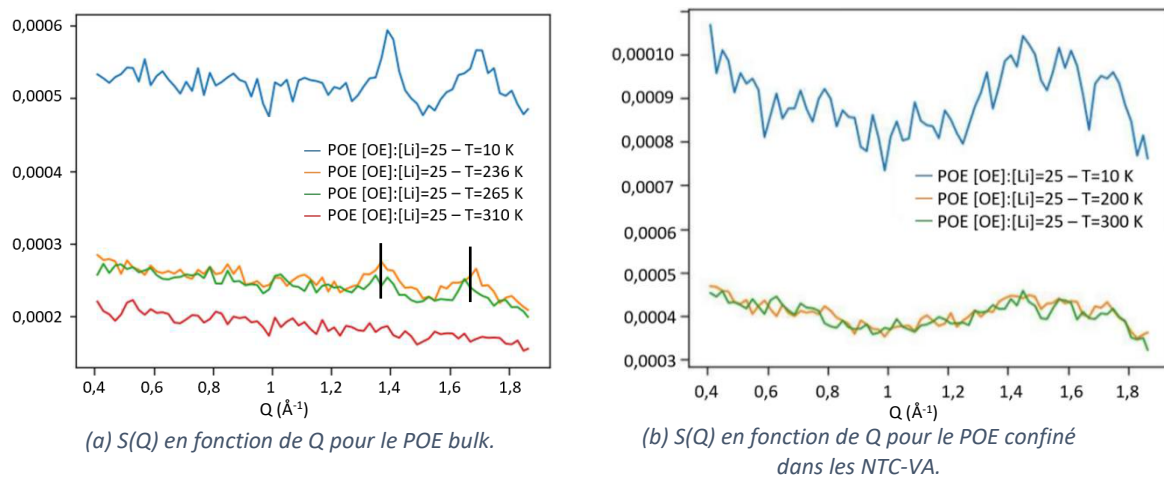


Figure 73 : $S(Q)$ en fonction de Q issus des détecteurs à diffraction de IN16B (a) correspond au POE bulk (b) au POE sous confinement.

Ainsi grâce à l'étude du déplacement carré moyen des processus de diffusion à longue distance il a été possible de mettre en évidence une dynamique différente entre le POE *bulk* et le POE sous confinement nanométrique. Un abaissement de la température de fusion d'environ 17 K a pu être mis en évidence. C'était l'un des objectifs de ce travail.

Une étude de ces processus dynamiques à une échelle supérieure permet de compléter cette étude de dynamique à multi-échelle. Ainsi, des expériences de mesure de coefficient de diffusion à une échelle micrométrique (μm , ms) ont été réalisées par résonance nucléaire magnétique à gradient de champ pulsé. Ces mesures ont également été effectuées sur le POE en *bulk* et sous confinement nanométrique avec une concentration en sel de lithium LiTFSI identique. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

B. Dynamique à l'échelle micrométrique par Résonance Magnétique Nucléaire

La technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet d'obtenir des informations structurales par l'interprétation du comportement de l'aimantation nucléaire (moment magnétique du noyau) soumis à un champ magnétique \vec{B} suite à une excitation par un champ radiofréquence (RF). Les spins précessent autour de cet axe avec une fréquence angulaire de résonance, appelée fréquence de Larmor ω . La fréquence de Larmor dépend du rapport gyromagnétique ($\text{rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), caractéristique de la nature du noyau étudié. Il est alors possible de déceler le comportement propre à chaque noyau séparément.

Si cette impulsion est à la bonne fréquence (fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$) alors il y a résonance, et le signal RMN enregistré correspond au retour à l'équilibre des spins qui ont été basculés.

1. RMN à gradient de champ pulsé - *Pulse field Gradient PFG*

La RMN à gradient de champ permet de sonder les mécanismes de diffusion au sein d'un matériau à une échelle intermédiaire, de l'ordre du micromètre. Elle permet de mesurer le coefficient d'auto-diffusion d'une espèce dans un mélange. Cette technique de RMN repose sur le codage spatial des molécules par un gradient de champ et la détection du signal RMN après un temps de diffusion libre variable, Δ .

Les mesures en *bulk* réalisées à Grenoble et sur les systèmes confinés au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay utilisent la même séquence d'impulsions, un écho de spin stimulé et des gradients de champ. Cette séquence (NMR-PFG-STE) est illustrée sur la Figure 74.

Elle est basée sur deux gradients de champ et trois impulsions radiofréquences. A $t=0$, les spins sont basculés par une impulsion de 90° . Puis, un gradient de champ G d'une durée δ est appliqué, permettant de coder la position des spins. Une deuxième impulsion radiofréquence bascule les spins de 90° le long de l'axe longitudinal. Après la durée de diffusion Δ , une nouvelle impulsion de 90° bascule les spins dans le plan transversal, pour permettre de mesurer la magnétisation. Un nouveau gradient G est alors appliqué pour décoder la position des spins et le signal est enregistré.

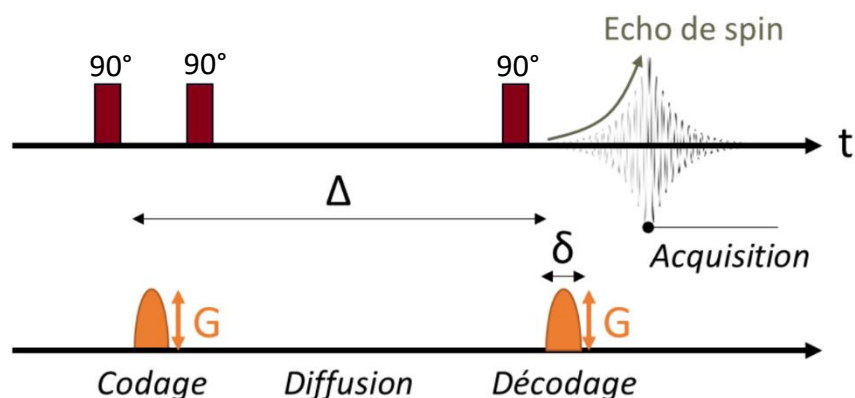


Figure 74 : Schéma d'un écho de spin stimulé. (d'après la thèse de G. PIANA)¹⁵⁰

Cette expérience est réalisée avec différentes valeurs de Δ , le signal I_G obtenu suit la loi de Stejskal et Tanner¹⁵¹ :

$$I_G = I_0 e^{-\gamma^2 \delta^2 G^2 D_{RMN} \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)} e^{(-\Delta/T_1)} e^{(-\delta/T_2)}$$

Équation 26

Avec :

- I_0 l'amplitude du signal quand le gradient de champ est nul,
- D_{RMN} le coefficient d'auto-diffusion à l'échelle de la RMN.

Les temps de relaxation appelés T_1 et T_2 sont liés respectivement à la relaxation spin-réseau (longitudinale) et à la relaxation spin-spin (transverse). La connaissance de ces temps caractéristiques est essentielle pour déterminer la faisabilité de la mesure et dimensionner les paramètres de la séquence RMN.

A Grenoble, la RMN utilisée est une Bruker ultrashield 400 plus (champ magnétique de 9,4 T, fréquence de résonance des protons 400 MHz), et des gradients de champs pouvant atteindre 50 G.cm^{-1} . La RMN utilisée à Orsay est basée sur un spectromètre Tecmag et utilise également un aimant de 9,4 T, avec des gradients de champ pouvant atteindre 1000 G.cm^{-1} .

2. Mesures de diffusion en *bulk*

Le POE 500 g.mol^{-1} [OE]:[Li] *bulk* a été étudié par RMN. Pour chaque signal l'évolution logarithmique de l'intensité $\log(I)$ est tracé en fonction du gradient au carré G^2 à partir de 15 champs différents. Les différents paramètres d'expériences sont fixés à $\delta = 2 \text{ ms}$, $\Delta = 300 \text{ ms}$ et $\gamma = 4,258 \times 10^3 \text{ Hz.G}^{-1}$ pour le noyau du proton.

La Figure 75 représente l'intensité en fonction de la valeur du gradient appliqué. A partir de l'équation de la loi de Stejskal et Tanner, les valeurs expérimentales peuvent être ajustées numériquement. Cet ajustement numérique permet de déterminer les valeurs du coefficient d'auto diffusion $D_{RMN} = 1,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 30°C . Ces mesures de RMN ont été effectuées de -20°C à 60°C .

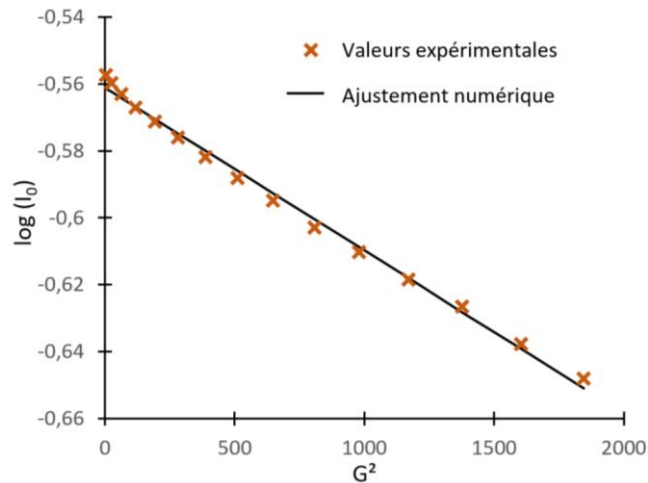


Figure 75 : Evolution de l'intensité en fonction de la valeur de l'impulsion G appliquée pour le noyau d'hydrogène. La courbe d'ajustement en noire est obtenue à partir de l'équation de Stejskal et Tanner¹⁵¹.

L'évolution de la diffusion est linéaire en fonction de la température, suivant une loi d'Arrhenius. Il est alors possible d'écrire :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Équation 27

Avec :

- D_0 un facteur pré exponentiel
- E_a l'énergie d'activation
- k la constante de Boltzmann $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$.

Pour les polymères tels que le POE, le modèle décrivant la diffusion par sauts est le modèle de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)¹⁵². Ce modèle décrit un phénomène de diffusion par sauts dans un matériau amorphe. Il est valable lorsque les températures sont supérieures à la température de transition vitreuse du polymère. La mobilité des espèces chargées est assistée par les chaînes de polymères. Le coefficient de diffusion peut alors s'écrire :

$$D(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{k(T - T_0)}\right)$$

Équation 28

Avec :

- A le facteur pré exponentiel
- k la constante de Boltzmann $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
- B la pseudo énergie d'activation reliée à l'expression du volume libre
- T la température (K)
- T_0 la température de Vogel, égale à $T_g - 50^\circ\text{C}$. Pour le POE 500 g.mol^{-1} LiTFSI [OE]:[Li]=25, la température de transition vitreuse est estimée à entre -70°C et -80°C ² (On prendra la valeur $T_g = -75^\circ\text{C}$ pour ces travaux de thèse).

A partir des équations des courbes de la Figure 76, l'énergie d'activation du POE 500 g.mol⁻¹ [OE]:[Li]=25 est déterminée avec le modèle d'Arrhenius et le modèle du volume libre VTF.

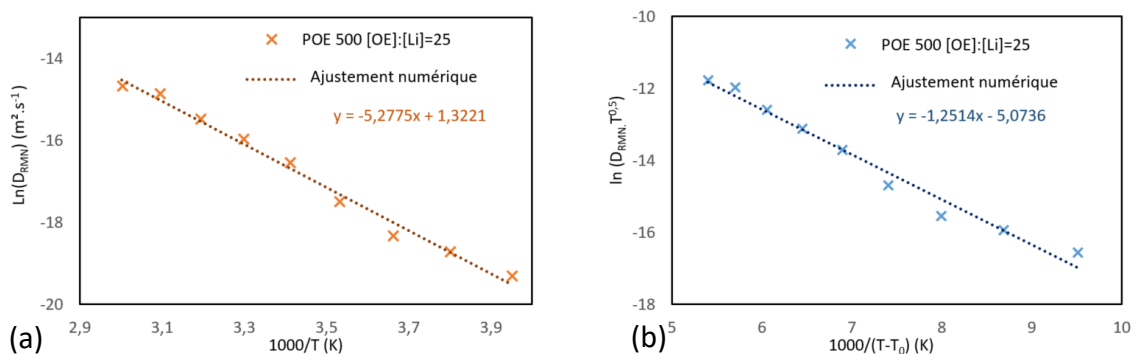


Figure 76 : Evolution du D_{RMN} en fonction de la température pour POE 500 g.mol⁻¹ [OE]:[Li]=25 (a) avec l'ajustement VTF et (b) avec l'ajustement Arrhenius.

Ainsi avec les équations des ajustements numériques des courbes, il est possible de déterminer la pseudo énergie d'activation du volume libre dans le modèle de VTF et l'énergie d'activation avec le modèle d'Arrhenius (Tableau 10).

	Arrhenius Ea (meV)	VTF B (meV)
POE LiTFSI [OE]:[Li]=25 - Bulk	454	107

Tableau 10 : Valeur de l'énergie d'activation (Arrhenius) et la pseudo énergie d'activation du volume libre (VTF).

Ces énergies d'activation ainsi mesurées pourront être comparées à celles obtenues par électrochimie lors du prochain chapitre.

L'ajustement numérique des données par le modèle d'Arrhenius ou VTF a été possible dans les deux cas et semble bien correspondre aux points expérimentaux. La raison expliquant ce phénomène est très certainement du fait qu'ici nous étudions un POE dont la température de transition vitreuse est très éloignée de celles fixées dans cette étude.

3. Mesures de diffusion sous confinement nanométrique

Afin de poursuivre cette étude comparative entre le POE *bulk* et le POE sous confinement, des membranes de NTC-VA remplies de POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 ont été analysées avec les mêmes séquences, mais avec un gradient de champ plus important. Les membranes ont été réalisées avec du PS-d (99% deutérium) afin d'annuler un maximum le signal des protons ¹H. Cependant il en reste toujours un petit pourcentage correspondant à la fraction non deutérée du polymère mais leur temps de relaxation est court et disparaît lors d'une expérience de diffusion (on s'attend d'ailleurs à ce que leur coefficient de diffusion soit également bien plus faible). Les mesures de diffusion sous confinement ont été réalisées par le Dr. P. Judeinstein au laboratoire de Physique du Solide à Orsay. Afin de maximiser la quantité de matière à analyser, des membranes préalablement remplies de POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 sont superposées dans un tube de RMN. L'alignement des NTC dans la membrane permet de mesurer le coefficient de diffusion seulement dans l'axe des tubes.

La même séquence d'écho de spin stimulés a été utilisée pour ces mesures. Les spectres obtenus avec POE 500 g.mol⁻¹ [OE]:[Li]=25 à 300 K pour les trois noyaux ¹H, ⁷Li et ¹⁹F sont présentés sur la Figure 77. Pour chacun de ces noyaux, sont représentées trois spectres correspondant au signal RMN *i)* de l'électrolyte *bulk*, *ii)* de l'électrolyte confiné, et *iii)* de celui obtenu après une séquence PFG-STE-RMN.

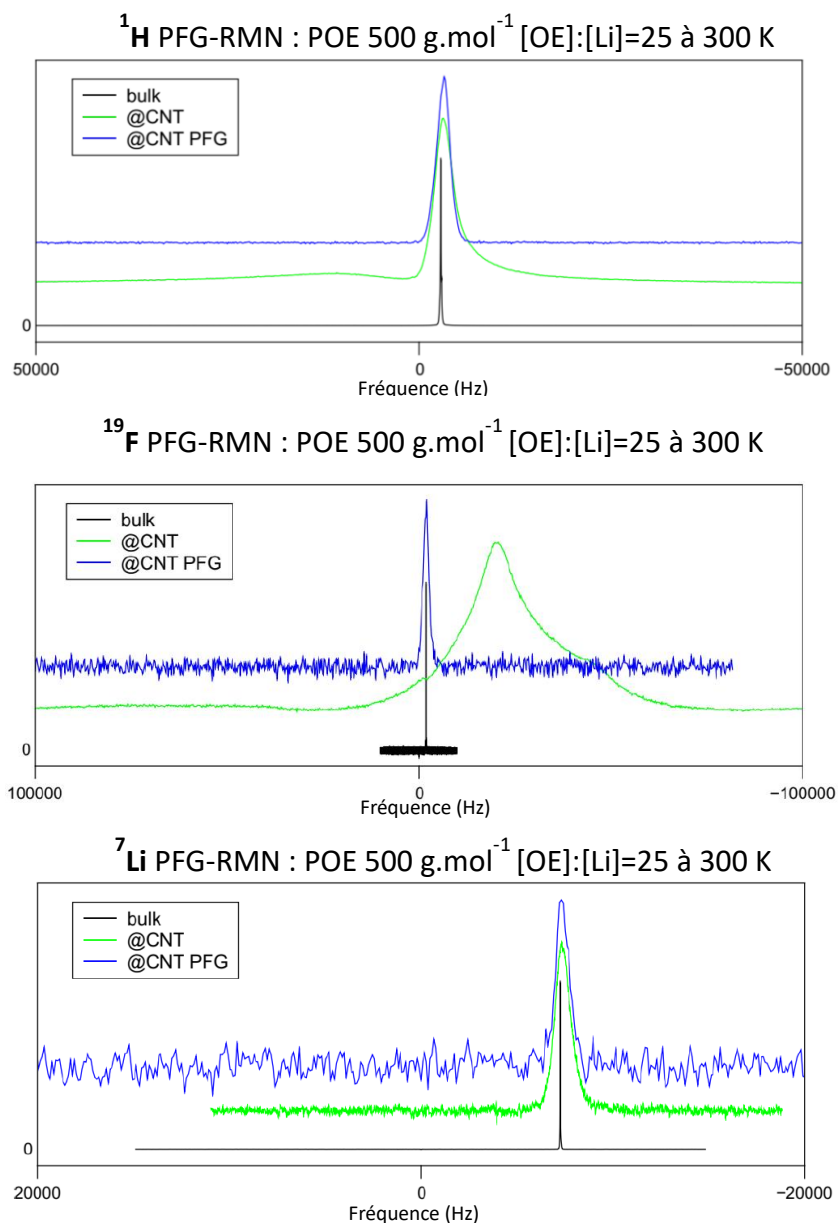


Figure 77 : Spectres RMN obtenus pour les noyaux ¹H, ⁷Li, ¹⁹F pour POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 à 300K. La courbe noire correspond au POE *bulk*, la courbe verte au signal confiné et la courbe bleue au signal confiné filtré par la mesure en gradient de champ.

Pour les trois noyaux, d'importantes différences sont observables entre les spectres du POE *bulk* et du POE confiné. Globalement, les signaux s'élargissent notablement et le déplacement chimique est un peu affecté. Pour le spectre du fluor, le signal très large correspond au téflon qui est présent dans la sonde.

Pour les mesures de diffusion avec la séquence PFG-STE sur le système confiné, nous remarquons également que le signal RMN résultant est très faible par rapport au spectre de référence, et certaines composantes disparaissent. La faible intensité du signal est probablement liée à des temps de relaxation relativement courts des espèces. C'est par exemple ce qui est mis en évidence dans le Tableau 11 qui indique pour les *bulks* qu'un seul temps de relaxation T_2 . Les systèmes confinés présentent systématiquement deux temps de relaxation dont l'un très court de l'ordre de quelques ms montrant que cette composante ne peut pas être mesurée d'après une expérience de PFG-NMR-STE. Ces deux temps de relaxation sont observables uniquement pour le noyau d'hydrogène (et n'ont pas pu être mis en évidence pour le fluor en raison du signal de la sonde). Ces problèmes sont assez systématiques dans le cas des fluides confinés¹⁵³.

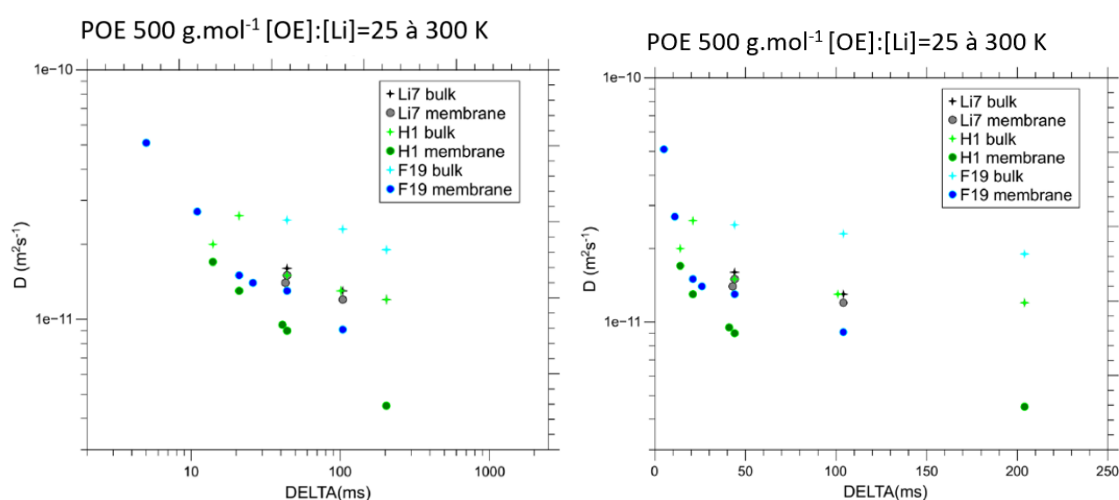


Figure 78 : Evolution du coefficient d'auto-diffusion en fonction du Δ pour les trois noyaux étudiés, en bulk et sous confinement dans la membrane de NTC-VA.

Afin d'approfondir ce point, des mesures ont été effectuées avec différentes valeurs de Δ . L'évolution de la diffusion en fonction de Δ est tracée sur la Figure 78.

	POE 500 <i>bulk</i> (^1H)	POE 500@NTC (^1H)	Li^+ <i>bulk</i> (^7Li)	Li^+ @NTC (^7Li)	TFSI^- <i>bulk</i> (^{19}F)	TFSI^- @NTC (^{19}F)
D ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ($\Delta \geq 100 \text{ ms}$)	1,2	0,46 (+10% lent)	1,3	1,1	2,0	0,9
D ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ($\Delta \geq 40 \text{ ms}$)	1,5	0,85	1,6	1,5	2,3	1,3
D ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ($\Delta \geq 20 \text{ ms}$)	2,0	1,8	/	/	/	/
T_1 (ms)	545	475	347	178	~ 1000	Sonde téflon
T_2 (ms)	> 250	< 1 ms pour « confiné » +5,7 et 11,3 ($R=0,26$)	143	78	~ 400	Sonde téflon

Tableau 11 : Récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion et de temps de relaxation pour chaque noyau du POE 500 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ LiTFSI [OE]:[Li]=25 en bulk et sous confinement dans les NTC.

En comparant les différents coefficients de diffusion pour les différents noyaux étudiés en *bulk* et sous confinement, il est difficile de montrer un effet du confinement. Concernant l'atome d'hydrogène, un deuxième temps de relaxation est observable mais ce dernier est très court. Pour les autres noyaux étudiés, ce deuxième temps de relaxation n'est même pas observable. Ceci nous indique que le comportement mesuré pour les trois noyaux de l'électrolyte ne représente qu'une petite partie de l'électrolyte présent dans ces membranes.

A l'échelle d'étude de la RMN (ms et μm), il n'a pas été possible de mesurer des différences importantes entre le POE *bulk* et le POE sous confinement nanométrique.

C. Conclusion de l'étude multi-échelle

Au cours de ce chapitre, une étude multi-échelle du POE 500 g.mol^{-1} LiTFSI [OE]:[Li]=25 en *bulk* et sous confinement nanométrique a été réalisée. Lors de cette étude, nous avons commencé à nous intéresser à la dynamique rapide en étudiant les spectres de diffusion quasi élastique des neutrons sur SHARP. Une étude comparative des différents éléments composants la membrane de NTC-VA/PS imbibée de POE 500 g.mol^{-1} LiTFSI [OE]:[Li]=25 n'a pas permis de mettre en évidence d'effet particulier sur la dynamique moléculaire en confinement nanométrique. La raison expliquant ce phénomène est que la quantité de POE hydrogéné au sein des NTC-VA est faible par rapport à celle de PS-d masquant ainsi les phénomènes quasi élastiques. Une étude plus approfondie sur le mécanisme de diffusion au sein du POE en *bulk* n'a pas été effectuée car il n'aurait pas été possible de montrer une différence marquée avec le POE sous confinement.

Cette étude multi-échelle s'est poursuivie avec une étude sur IN16B avec une analyse *Inelastic Fixed Window Scan*, avec une énergie de transfert fixée à $2 \mu\text{eV}$ correspondant à des modes de dynamiques avec un temps caractéristique d'environ 300 ps. Sur ces IFWS nous avons pu déterminer deux types de processus dynamiques. Le premier plus localisé est détecté à basse température et correspondant à des mouvements localisés. Ces mouvements localisés sont des mouvements de changements conformationnels⁸⁵ au sein du monomère du POE. Le second processus correspond à une diffusion à longue distance. Concernant ce processus dynamique de diffusion à longue distance nous avons pu déterminer des coefficients de diffusion à 300 K issus de l'ajustement numérique des données pour le POE *bulk* et sous confinement. Un coefficient de $6,14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour le POE *bulk* et de $5,82 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour le POE confiné à 300 K. En comparant ces valeurs de diffusion entre *bulk* et confiné il est difficile de mettre en évidence un impact du confinement sur la dynamique moléculaire.

Afin de montrer un décalage en température des activations de ces phénomènes de diffusion à longue distance provoqué par le confinement nanométrique, nous nous sommes intéressés au déplacement carré moyen des protons. L'étude de ces déplacements carrés moyen des protons pour des valeurs de $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$, nous a permis de mettre en évidence un abaissement du point de fusion du POE sous confinement de 17K comparé au POE *bulk*. Cet abaissement de la température de fusion sous confinement est lié à l'effet Gibbs-Thomson. Cet effet

montre qu'il est possible de décaler T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures selon $\Delta T_M \propto 1/d$ où d est la taille caractéristique d'un pore. La fusion du POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 en *bulk* est observable à environ 282 K. Sous confinement la fusion est possible à environ 265 K, rendant donc possible l'utilisation du séparateur de batterie que nous proposons à des températures inférieures à 0°C. C'est l'un des objectifs de notre étude.

Pour compléter cette étude multi-échelle, le système a été étudié à une échelle plus large. Des expériences de mesure de coefficient d'auto diffusion à une échelle micrométrique (μm , ms) ont été réalisées par résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé. Lors de ces expériences de RMN-PFG nous avons pu déterminer un coefficient d'auto-diffusion de $D_{RMN}=1,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 en *bulk* à 300K. Des mesures sous confinement nanométrique ont été effectuées par le Dr. Patrick Judeinstein au laboratoire de Physique du solide de Saclay. Cependant le T_2 mesuré en confinement est trop court pour pouvoir mesurer le coefficient d'auto-diffusion à l'aide d'une expérience de PFG-NMR-STE.

Pour compléter ces mesures de dynamique moléculaire à multi-échelle, nous proposons d'étudier dans le prochain chapitre des mesures d'électrochimie par deux méthodes complémentaires. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à une étude de la membrane dans une cellule Swagelok. Nous réaliserons des mesures de résistance en électrodes bloquantes, puis des mesures des nombres de transport et de cyclages avec des électrodes actives en lithium métal. Dans un deuxième temps, des mesures plus précises sur une quantité de tubes restreinte permettront de valider les résultats obtenus, et de s'intéresser à un autre électrolyte, le OMIM TFSI 1M LiTFSI.

IV. Electrochimie et approche nanométrique

Ce chapitre s'intéresse aux propriétés de transport de l'électrolyte en *bulk* et en confinement. Il est divisé en 2 sous parties. La première concerne l'étude de la membrane de NTC en tant que séparateur de batterie. Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe, des mesures de cyclage et de nombre de transport sont réalisées dans une cellule *Swagelok*. Ensuite, dans une seconde partie, l'étude se concentre sur une zone beaucoup plus restreinte de la membrane (approche à l'échelle nanométrique). En effet, sur une multitude de ces pores NTC non connectés, les fluctuations de conductivité ne sont pas caractérisables par les techniques spectroscopiques classiques, seule une conductivité moyenne est mesurée. Différentes stratégies pour atteindre un pore unique dans une membrane de NTC sont présentées. Des mesures de grande précision (nA voire pA) sont détaillées afin d'appuyer les résultats obtenus sur l'ensemble du système. Un autre électrolyte déjà utilisé plus tôt dans ces travaux de thèse est de nouveau utilisé pour ces mesures tube-unique, il s'agit du OMIM TFSI, LiTFSI 1M.

A. Etude du système global

L'étude du système global, c'est-à-dire de l'ensemble des NTC de la membrane, par spectroscopie d'impédance complexe, permet de déterminer la conductivité de l'électrolyte sous confinement dans les nanotubes de carbone. Les résultats obtenus sont comparés à la conductivité mesurée en *bulk*. Des mesures de cyclage et de nombre de transport sont aussi présentés.

1. Théorie – Spectroscopie d'impédance complexe

Cette technique apparaît comme étant une méthode de référence pour l'étude des mécanismes de conduction dans un grand nombre de matériaux, dans lesquels le transport de charges est assuré par des ions.

La spectroscopie d'impédance complexe (abrégée SIE ou *EIS* en anglais) est une technique qui consiste à appliquer un faible signal de tension alternatif (de l'ordre du millivolt) sur des systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Une large bande de fréquence peut être utilisée, allant du méga-hertz au milli-hertz. Pour chaque fréquence la mesure du déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée est déterminée. Il est ainsi possible d'obtenir une réponse électronique correspondant à l'état du système au moment de la perturbation.

Le signal d'entrée peut être alors écrit de la manière suivante :

$$V(t) = |\Delta V|. \sin(\omega t)$$

Équation 29

$|\Delta V|$ est l'amplitude de la tension, ω est la fréquence angulaire et t est le temps, avec $\omega = 2 \times \pi \times f$.

La réponse sinusoïdale de sortie est obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage qui dépend des éléments électriques constituant le système.

Signal de sortie :
$$I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

Équation 30

$|\Delta I|$ est l'amplitude de la densité de courant, φ correspond à la différence de phase.

Du fait que les grandeurs $V(t)$ et $I(t)$ contiennent des informations d'amplitude et de phase, il est possible de les représenter par des nombres complexes $Z(t)$.

Ainsi $Z(t)$ correspond à :

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)}$$

Équation 31

La représentation de telles mesures se fait à l'aide d'un graphique qui va ainsi exprimer une partie réelle Re (annoté parfois Z') et une partie imaginaire $Im(Z)$ (annotée parfois Z'') pour les fréquences utilisées.

Avec :

$$Z' = |Z| * \cos(\varphi)$$

$$Z'' = |Z| * \sin(\varphi)$$

Équation 32

Cette mesure, valable pour une seule fréquence, est répétée sur la gamme fréquentielle définie afin d'avoir une représentation complète du système électrochimique étudié. On représente communément ces données en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, appelé diagramme de Nyquist.

Il est possible de modéliser les diagrammes de Nyquist obtenus avec différents composants électroniques pour en extraire des grandeurs physiques comme des résistances ou des capacités. Cette méthode d'analyse des systèmes électrochimiques par des mesures impédance-métrie a été introduite en 1960 par Sluyters¹⁵⁴. Cette modélisation va permettre une meilleure compréhension des différents phénomènes. Il est en quelque sorte possible de représenter un système en plusieurs composants électroniques.

Sur la Figure 79 un diagramme de Nyquist type et son circuit équivalent sont représentés. En ordonnée nous retrouvons la partie imaginaire, et en abscisse la partie réelle. Cette représentation montre un système disposant d'électrodes bloquantes ayant été utilisées pour certaines expériences (sans transfert de charge aux électrodes). Ainsi, il est possible de définir plusieurs composants électroniques à partir de ce diagramme de Nyquist¹⁵⁵. A haute fréquence, l'impédance est en générale nulle. Ensuite, un demi-cercle représentant un condensateur à double couche (C_{dl}), avec à son sommet la valeur de fréquence liée à la capacité du condensateur¹⁵⁵. A l'intersection de ce demi-cercle avec l'abscisse il est possible de lire la résistance de l'électrolyte (R_e), cette dernière est donnée en Ohm. Enfin une droite disposant d'un angle à 45° correspond à l'impédance de Warburg (W). L'impédance de Warburg représente la diffusion semi-infinie des charges au sein de l'électrolyte. Cette

dernière apparaît en général infinie car les mesures à très basses fréquences demanderaient un temps de mesure très long, voire infini.

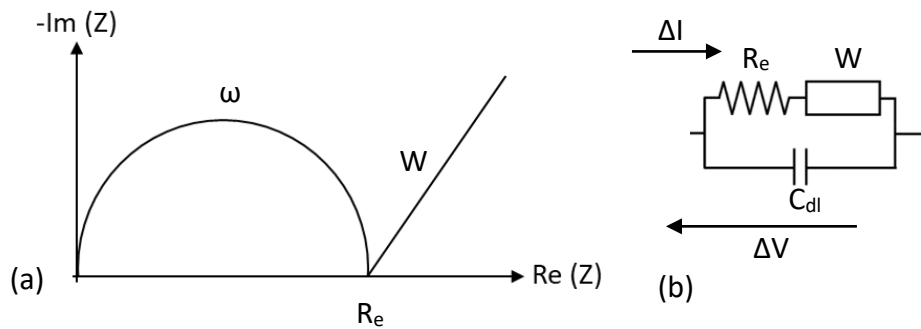


Figure 79 : (a) Représentation d'un diagramme de Nyquist d'une cellule électrochimique avec électrode bloquante d'un système liquide, (b) Représentation en circuit équivalent.

La Figure 80 représente un système électrochimique avec des électrodes actives. C'est-à-dire des électrodes permettant un transfert de charges avec les ions constituant l'électrolyte. Dans ce cas il existe des phénomènes interfaciaux supplémentaires dus à l'insertion et la désinsertion des ions entre l'électrode et l'électrolyte. De ce fait, le système dispose de résistances supplémentaires. La figure est une représentation simplifiée et ne fait pas apparaître tous les phénomènes interfaciaux. Ainsi, le demi-cercle correspondant au condensateur ne démarre pas à l'origine du graphique. Les points à hautes fréquences vont correspondre à la résistance de l'électrolyte (R_e). L'intersection du demi-cercle (aux moyennes ou basses fréquences) avec l'axe des abscisses, correspond à $R_e + R_t$, où R_t , appelée aussi résistance de transfert, correspondant aux phénomènes interfaciaux entre l'électrolyte et l'électrode. Sur cette figure l'impédance de Warburg est aussi représentée.

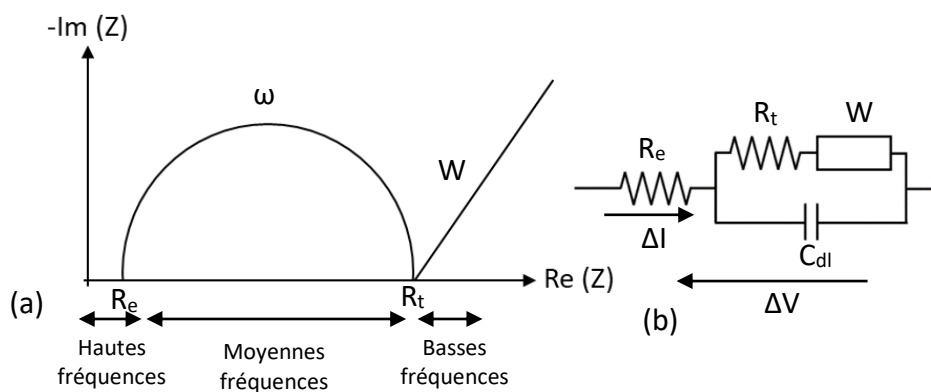


Figure 80 : (a) Représentation d'un diagramme de Nyquist d'une cellule électrochimique avec électrode actives, (b) Représentation de son circuit équivalent.

Ces représentations sont des cas simplifiés et idéaux qui permettent de présenter les différentes données qu'il est possible d'obtenir à l'aide de diagramme de Nyquist. Cependant dans la réalité, le demi-cercle correspondant au condensateur n'est pas aussi parfait¹⁵⁶. Ainsi il est possible d'ajouter un élément communément appelé CPE ou élément à phase constante qui va permettre de compléter les caractéristiques non idéales du condensateur. Comme énoncé précédemment entre l'électrode et l'électrolyte, il existe une double couche

électrique qui présente des caractéristiques capacitives. Cependant, ces caractéristiques sont loin de celles d'un condensateur idéal. La rugosité de la surface, la capacité de fuite et la distribution non uniforme ont été rapportées pour expliquer ce comportement non idéal¹⁵⁷. Le demi-cercle va apparaître plus « affaissé » et le condensateur à double couche C_{dl} est ainsi remplacé par Q dans les circuits équivalents. Le passage de l'un à l'autre est permis grâce à la formule suivante : $RQ = (RC_{dl})^\alpha$, avec α l'angle entre la capacité et l'axe des abscisses.

2. Système étudié

Le système d'intérêt de cette étude est la membrane de nanotubes de carbone remplie par un électrolyte liquide. L'électrolyte liquide est un POE de 500 g.mol^{-1} . Pour cette masse molaire le POE est liquide à température ambiante, pour des températures plus faibles il est d'aspect cireux. Des sels de lithium sont ajoutés à l'oligomère, la solution est chauffée à 80°C sous agitation afin de les dissoudre. Le sel de lithium utilisé est le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium ou Li(TFSI). La quantité de sel dans la solution n'est pas un paramètre majeur dans cette étude. L'objectif est de comparer la conductivité ionique de la solution de POE une concentration fixe en sels de lithium confinée dans les nanotubes de carbone à la conductivité du POE en *bulk*.

La concentration de travail choisi pour cette étude a été fixée à 1 M soit un rapport $[\text{EO}]:[\text{Li}] = 25$. La conductivité augmente en fonction de la concentration en Li(TFSI) pour atteindre un maximum et diminue lorsque la viscosité de l'électrolyte devient trop importante.

Ces mesures ont été réalisées en utilisant la spectroscopie d'impédance complexe. En analysant le diagramme de Nyquist il est possible de déterminer la résistance de l'électrolyte comme montré précédemment.

La résistance permet de calculer la conductivité ionique de notre électrolyte à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = L/R.S$$

Équation 33

Cette formule prend en compte la géométrie de la cellule avec :

- L la distance entre les deux électrodes (cm),
- S la surface active (cm^2),
- R la résistance issue de la mesure d'impédance (Ohm).

La conductivité ionique est exprimée en S.cm^{-1} .

Les conductivités obtenues seront comparées avec les résultats obtenus sous confinement nanométrique.

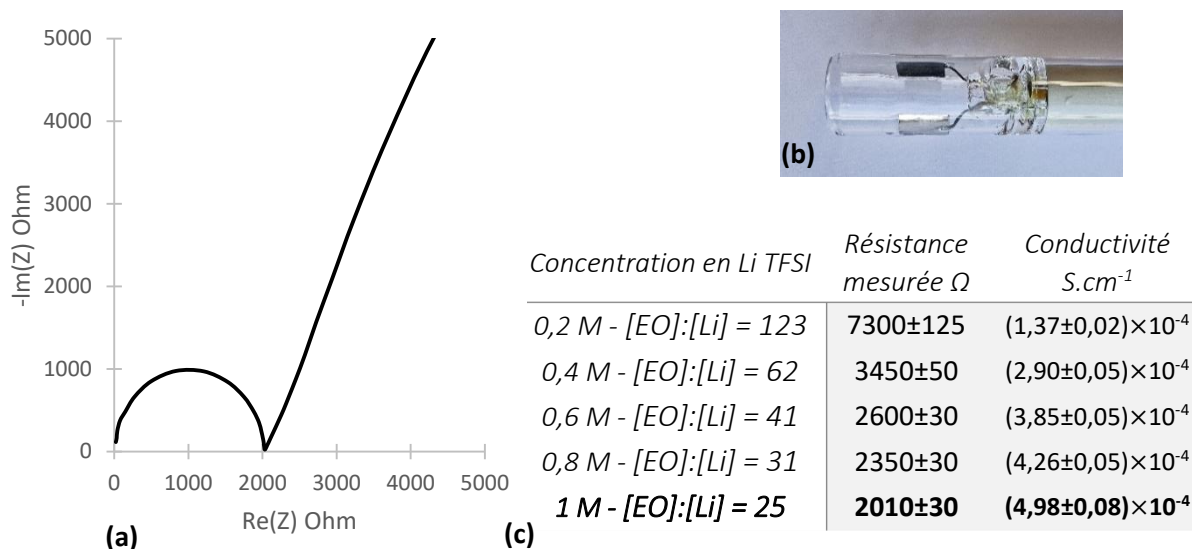


Figure 81 : (a) Représentation de Nyquist pour une solution de POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [EO]:[Li] =25, (b) Electrode de mesure de bulk utilisée pour les mesures de résistances des différentes solutions (c) tableau récapitulatif des résistances et conductivités pour différentes concentration en LiTFSI obtenues à température ambiante.

a) Swagelok – Cellule de mesure étanche

L'électrode de mesure de *bulk* composée de plaques de platine (Jenway™) ne permet pas une mesure de la conductivité ionique de l'électrolyte au sein des nanotubes de carbone. Un autre système de mesure permettant l'étude de la conductivité ionique au sein de la membrane de NTC doit être utilisée. La cellule de mesure qui semble être adaptée à ces mesures de conductivité est la Swagelok d'après le nom de la marque qui les fabrique.

Initialement, l'entreprise Swagelok conçoit des produits pour systèmes fluides, des assemblages et des services destinés aux secteurs des hydrocarbures, de la chimie et de la pétrochimie, des semi-conducteurs, des transports et de l'énergie. Une pièce de raccord a dû être modifiée afin de disposer d'un conduit central de diamètre constant pour permettre un bon assemblage des différents composants. La Figure 82 représente le système utilisé pour les mesures.

Un séparateur microporeux est utilisé afin d'empêcher un court-circuit en raison de la conductivité électrique des nanotubes de carbone composant la membrane. A terme l'objectif est de retirer ce séparateur, pour cela des travaux sont en cours sur le greffage permettant d'isoler électriquement les NTC. Il peut être aussi envisageable de remplacer les séparateurs par une fine couche de polymère solide, comme dans les travaux de Bouchet et al.¹⁵⁸

De chaque côté de la pièce centrale de 8 mm de diamètre (6) deux collecteurs de courant (1) avec des paires de joints permettent une bonne étanchéité. A l'intérieur de la pièce centrale conductrice il est nécessaire d'ajouter un isolant électrique afin d'éviter les court-circuits. Cet isolant est un film fin de poly(ester) appelé Mylar (5). Après avoir ajouté cet isolant nous pouvons assembler les différents composants en « strates », de la gauche vers la droite : une électrode bloquante ou active (1), un séparateur microporeux (2), la membrane de NTC

imbibée d'électrolyte (3), un second séparateur microporeux servant aussi de réservoir à l'électrolyte (2), une autre électrode bloquante ou active suivant le type de mesures (1) et enfin un ressort permettant une bonne pression dans le système (4).

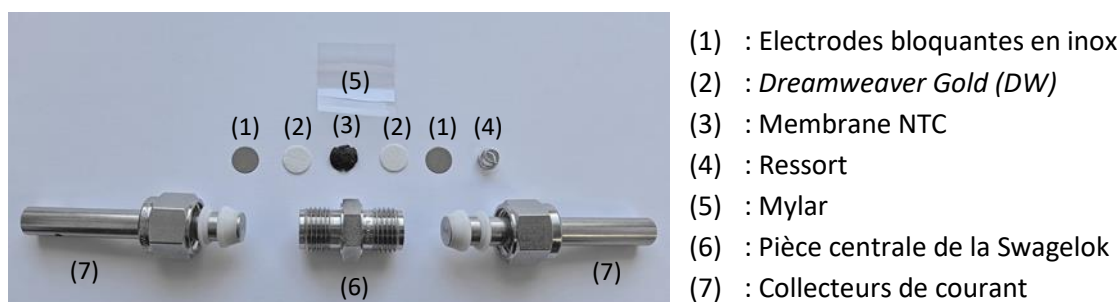


Figure 82 : Image de la cellule électrochimique Swagelok et du montage utilisé en électrode bloquante.

Un séparateur en poly(amide) aromatique appelé *Dreamweaver Gold (DW)* a été utilisé. Ce dernier dispose d'une épaisseur de 30 μm et d'une porosité d'environ 37%. Les différentes mesures présentées dans les prochaines parties ont été réalisées avec ce séparateur qui semble être optimal pour nos expériences de mesures de conductivité ionique.

b) Stratégie de mesures

La stratégie expérimentale consiste à mesurer l'impédance du système $DW|NTC|DW$ et celle du même système sans la membrane de NTC (soit $DW-DW$) pour extraire la résistance, $R_{POE@NTC}$, induite par le POE confiné dans les NTC. Pour cela, des mesures avec différents nombres de DW ont été réalisées afin de montrer que la conductivité déterminée est la même suivant le nombre de DW . Les résultats obtenus de 1 à 4 DW imbibés de POE LiTFSI [EO]:[Li]=25 sont représentés sur la Figure 83.

Ces résultats montrent qu'il est possible de considérer que l'ajout d'un DW impacte très faiblement les valeurs de conductivité (la résistance mesurée est quasiment proportionnelle au nombre de DW). Les écarts observés peuvent être expliqués par : une pression légèrement différente, un écart de température, l'ajout d'une interface entre chaque DW .

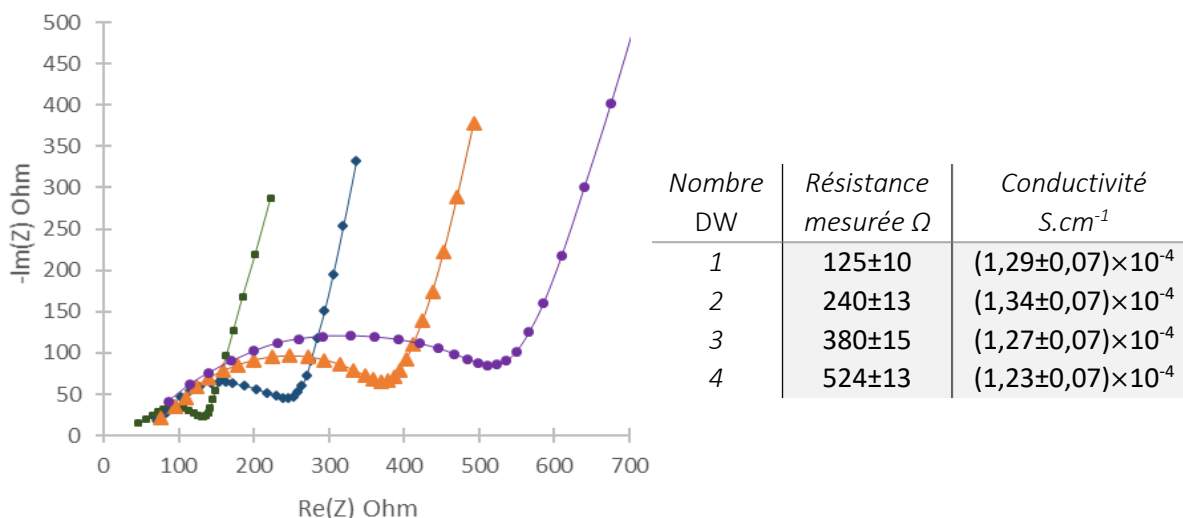


Figure 83 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour différents nombres de DW 25°C imbibé d'une solution de POE 500 $g.mol^{-1}$ LiTFSI [EO]:[Li]=25 et tableau récapitulatif des résistances et conductivités correspondantes.

Les valeurs de résistances déterminées à partir des diagrammes de Nyquist sont obtenues par ajustement avec un modèle. Pour cela, un circuit électrique équivalent au système étudié est déterminé et est représenté Figure 84. Seul les points expérimentaux correspondant au demi-cercle sont ajustés pour déterminer la résistance mesurée.

Pour ces mesures effectuées avec des électrodes bloquantes, le spectre d'impédance complexe devrait commencer à l'origine du repère (à haute fréquence). Toutefois le montage est très loin du cas d'école d'un électrolyte liquide mesuré avec l'électrode de la Figure 81 (b). Une résistance $R1$ est donc ajoutée en série au circuit équivalent, communément utilisé pour un électrolyte, à savoir $R2//Q$. Les ajustements sont réalisés à l'aide du logiciel *EC-Lab*.

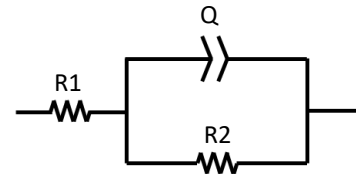


Figure 84 : Schéma du circuit équivalent du système

3. Mesures POE *bulk* et confiné en température

Après avoir validé la stratégie de mesure expérimentale consistant à montrer que l'ajout d'un *DW* n'impacte que très peu la valeur de la conductivité, il est possible d'ajouter la membrane de nanotubes de carbone entre deux *DW*. Comme expliqué précédemment, il est nécessaire d'utiliser des séparateurs microporeux empêchant un court-circuit causé par la conduction électrique des nanotubes de carbone. Ce séparateur poreux va aussi servir de réservoir à l'électrolyte.

Afin d'imbiber la membrane de NTC, elle est pompée sous vide dans un ballon afin de chasser l'air présent dans les pores. Ensuite, à l'aide d'une seringue l'électrolyte est ajouté au ballon et couvre l'entièreté de la membrane. Le ballon est chauffé à 50°C et maintenu sous vide pendant 1h afin de remplir l'intérieur des tubes. Le ballon est par la suite rentré dans la boîte à gants afin de maintenir l'électrolyte sans contact avec l'air et éviter toute prise en eau (le POE est hygroscopique). L'excès d'électrolyte sur la membrane est retiré et deux *DW* imbibés du même électrolyte sont déposés de chaque côté de la membrane. Pour les mesures de spectroscopie d'impédance complexe à venir (comparaison de l'électrolyte confiné et en *bulk*), nous utilisons des électrodes bloquantes. La Figure 85 représente les deux systèmes qui sont comparés dans cette étude. Pour les mesures du nombre de transport et les cyclages galvanostatiques, nous utilisons des électrodes de lithium.

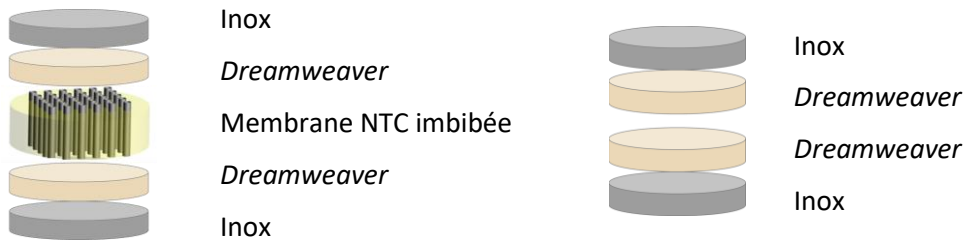


Figure 85 : Schéma des systèmes électrochimiques à électrodes bloquantes (a) Système DW|NTC|DW (b) Système DW - DW.

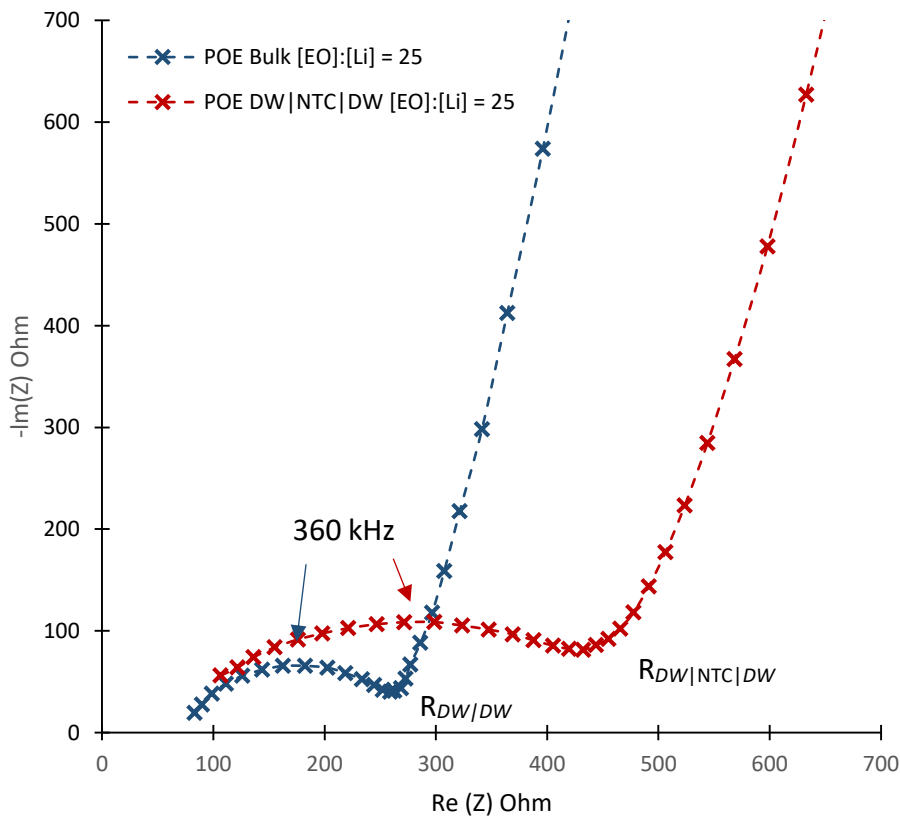


Figure 86 : Diagramme de Nyquist pour 2 DW imbibés de POE LiTFSI [OE]:[Li]=25 appelé Bulk (en bleu) et la membrane NTC imbibée de POE LiTFSI [OE]:[Li]=25 entre deux DW appelée POE DW|NTC|DW (en rouge) à 25°C.

Afin d'étudier ce système considéré comme tout solide une fréquence de 35 MHz permettrait d'obtenir un spectre commençant à l'origine du repère. La fréquence utilisée ici est de 7 MHz, le potentiostat VMP300 utilisé ne permet pas d'appliquer de si hautes fréquences.

a) Détermination de la résistance par impédance complexe

D'après les mesures de SIE représentées sur la Figure 86 nous pouvons déterminer la résistance des deux DW, R_{DW} et celle du système DW|NTC|DW, $R_{DW|@NTC|DW}$. Nous obtenons les valeurs suivantes : $R_{DW|DW} = 240 \pm 13$ Ohm et $R_{DW|@NTC|DW} = 475 \pm 15$ Ohm.

On peut ainsi écrire $R_{DW|@NTC|DW} - R_{DW|DW} = R_{@NTC}$, soit $R_{@NTC} = 235 \pm 28$ Ohm.

La conductivité ionique du POE [EO]:[Li] = 25 dans les tubes est alors égale à :

$$\sigma_{NTC} = \frac{L}{R_{@NTC} * S_{effective}} = (2,17 \pm 0,14) \times 10^{-3} \text{ S. cm}^{-1}$$

Équation 34

Avec :

- σ la conductivité ionique en S.cm^{-1} ,
- L , la longueur des NTC dans la membrane ($\sim 100 \mu\text{m}$),
- S , la surface effective, soit la surface multipliée par la porosité de la membrane ($\sim 4\%$) $S_{effective}$ pour un diamètre de tube de $4,1 \text{ nm}$ et une densité de $3 \times 10^{11} \text{ tubes.cm}^{-2}$.

Cette hypothèse permet de calculer la conductivité du POE avec [EO]:[Li] = 25 de LiTFSI confiné à l'intérieur des nanotubes de carbone. Il est possible de déterminer le gain de conductivité en comparant la conductivité du POE [EO]:[Li] = 25 LiTFSI @DW avec celle dans les NTC.

Le gain de conductivité mesuré par rapport au POE [EO]:[Li] = 25 LiTFSI@DW est 16 ± 2 à 25°C . Il faut noter que lors de ces mesures en Swagelok la pression n'est pas totalement contrôlée d'une expérience à l'autre. Il y a également de faibles fluctuations de température pouvant impacter cette valeur de gain. Un autre facteur ayant un impact considérable sur ces mesures de conductivité est la porosité de la membrane de NTC. Il est difficile de vérifier avec exactitude la densité de tubes pour chaque membrane, si tous les tubes sont bien ouverts et tous remplis d'électrolyte. Notons que le calcul de $S_{effective}$ considère tous les tubes ouverts et donne donc une valeur à minima.

Ces mesures de conductivité ionique en *bulk* dans 2 DW et dans la membrane de NTC ont aussi été effectuées à différentes températures. Une rampe de température de -10°C à 55°C à l'aide d'une étuve et d'un système de refroidissement. Pour les valeurs obtenues à des températures négatives (-10°C), le système de refroidissement fluctuait. Les valeurs ont été moyennées sur 20 cycles de mesures d'impédance complexe.

b) Comparaison des différents systèmes

(1) Estimation des gains entre les différents systèmes

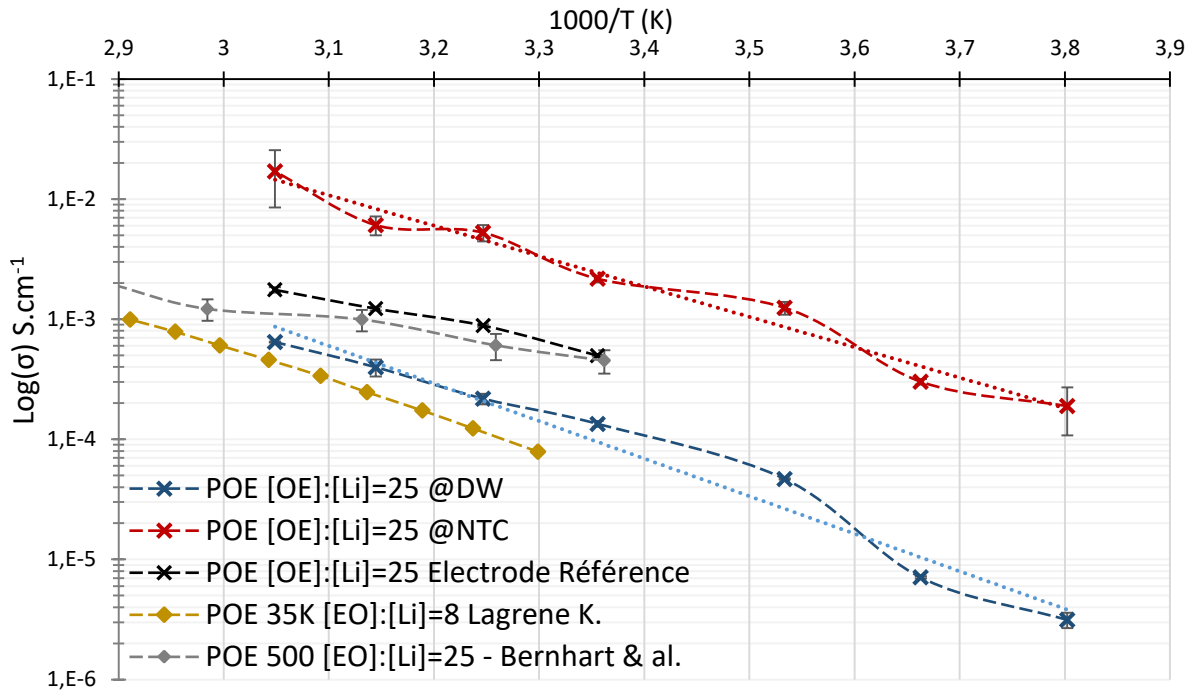


Figure 87 : Conductivité ionique du POE LiTFSI pour différents systèmes en fonction de la température, les symboles en croix sont les données déterminées expérimentalement, les symboles pleins correspondent à des données de la littérature. Les courbes en trait plein représentent les courbes de tendance permettant de déterminer le coefficient directeur de la courbe.

Le graphique de la Figure 87 récapitule les conductivités ioniques en coordonnées d'Arrhenius pour différents systèmes. Les systèmes expérimentaux correspondent au symbole en forme de croix, les deux autres jeux de données correspondent à des systèmes de la littérature.

Afin de mettre en évidence les gains de conductivité mesurés par rapport au système d'étude le POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25, nous proposons une représentation graphique sur la Figure 88.

Un gain de conductivité de 4±1 est obtenu à 25°C en comparant les résultats expérimentaux obtenus entre la conductivité ionique du POE 500 g.mol⁻¹ [OE]:[Li]= 25 déterminée sous confinement et celle déterminée à l'aide de l'électrode de mesure en *bulk* (Figure 81 (b)). Ce gain de conductivité correspond à un gain de dimension, les nanotubes de carbone permettent un confinement unidimensionnel diminuant la tortuosité et permettant un seul axe de transport.

La comparaison avec le système issu des travaux de thèse de Lagrene K.⁹² correspondant à un POE de 35K g.mol⁻¹ [OE]:[Li]= 8, ou la conductivité est optimale pour cette concentration en sel de lithium met en évidence un gain plus important. Ces valeurs correspondent à un électrolyte de référence utilisé au sein des batteries lithium métal polymère. Le gain de conductivité à 35°C est de 43±8. Ce gain est bien plus important car la conductivité ionique du

POE 35 kg.mol⁻¹ est plus faible, la raison est son poids moléculaire supérieur à la masse d'enchevêtrement limitant ainsi les mouvements de diffusion au sein du polymère.

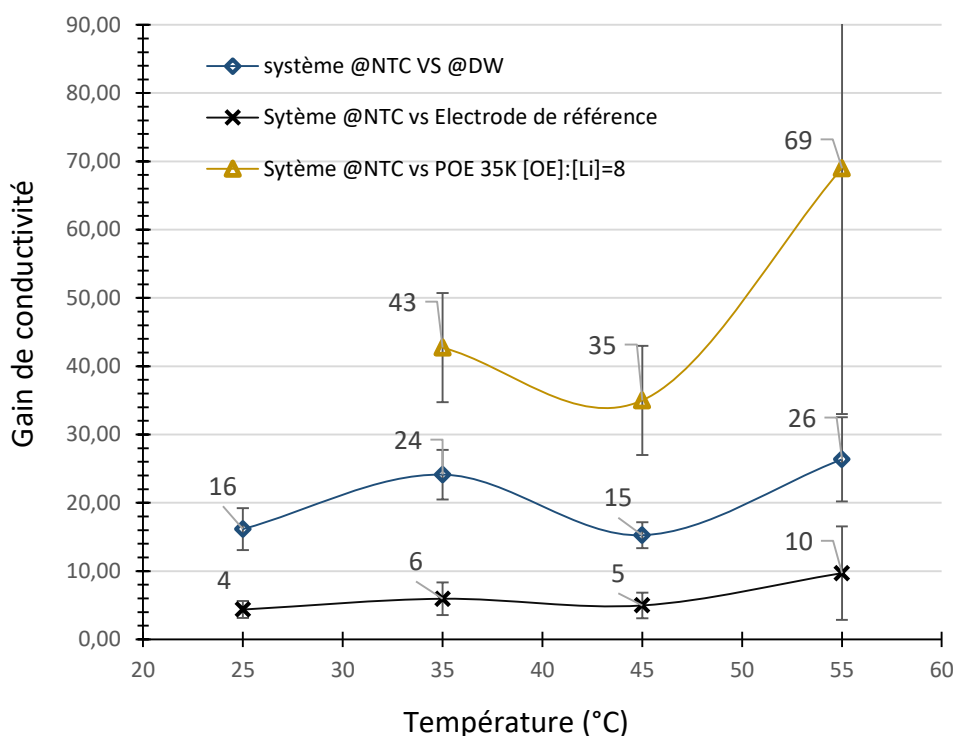


Figure 88 : Représentation graphique des gains en fonction de la température comparé au système POE@NTC par rapport au système @DW, le système en bulk, et un système de référence utilisé dans les batteries LMP.

(2) Détermination des énergies d'activation

L'intérêt de cette représentation en coordonnées d'Arrhenius est de déterminer une énergie d'activation à partir des coefficients directs obtenus. L'équation d'Arrhenius est la suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

Équation 35

Avec :

- σ la conductivité (S.cm⁻¹)
- σ_0 un facteur pré exponentiel (S.cm⁻¹)
- E_a l'énergie d'activation (J)
- k la constante de Boltzmann (8,617×10⁻⁵ eV.K⁻¹)
- T la température (en K)

Pour les polymères tel que le POE le modèle décrivant la diffusion par saut est le modèle de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)¹⁵². Ce modèle décrit un phénomène de diffusion par saut dans un matériau amorphe. Il est utilisable lorsque les températures sont supérieures à la température de transition vitreuse du polymère. La mobilité des espèces chargées est assistée par les chaînes de polymères. La conductivité peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{k(T - T_0)}\right)$$

Équation 36

Avec :

- σ la conductivité (S.cm⁻¹)
- A le facteur pré exponentiel
- k la constante de Boltzmann 8,617×10⁻⁵ eV.K⁻¹
- B la pseudo énergie d'activation reliée à l'expression du volume libre
- T la température (K)
- T_0 la température de Vogel, égale à $T_g - 50^\circ\text{C}$. Pour le POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25, la température de transition vitreuse est estimée entre -70°C et -80°C² (Nola valeur $T_g = -75^\circ\text{C}$ pour ces travaux de thèse).

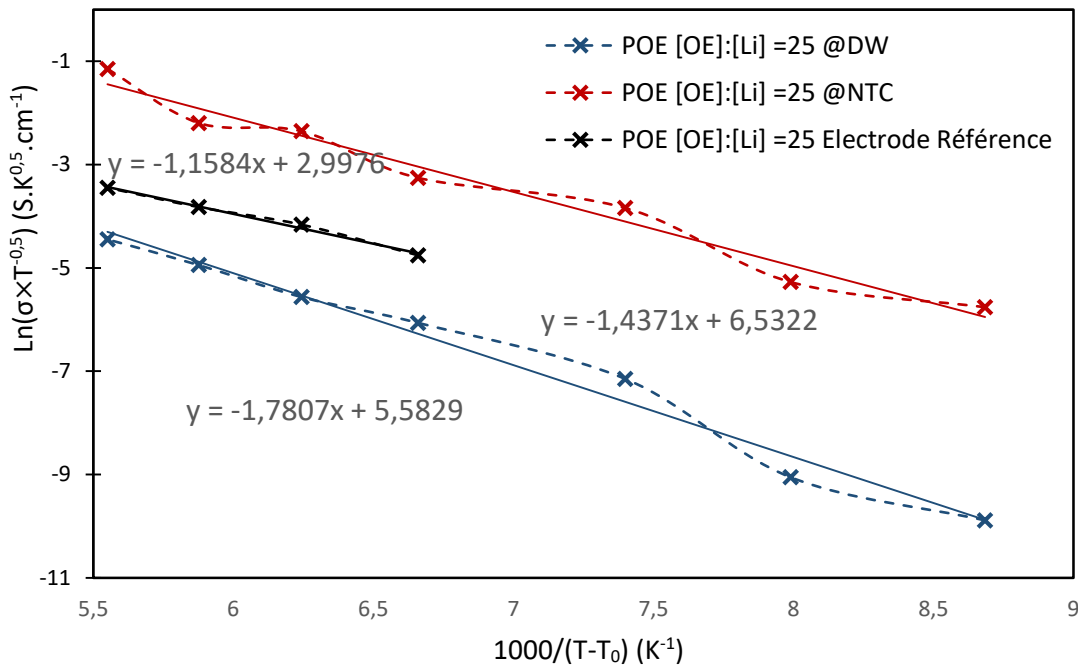


Figure 89 : Ajustements des valeurs expérimentales du POE [OE]:[Li]=25 pour les différents systèmes.

	Arrhenius Ea (meV)	VTF B (meV)
POE [OE]:[Li]=25 @DW	620	153
POE [OE]:[Li]=25 @NTC	502	123
POE [OE]:[Li]=25 Electrode Référence	347	100

Tableau 12 : Energies d'activation mesurées par le modèle d'Arrhenius et par le modèle VTF.

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues par le modèle d'Arrhenius semblent indiquer un comportement qui pourrait expliquer les gains de conductivité déterminés entre le système composé des 2 DW et du système composé de la membrane de NTC-VA. L'énergie d'activation

est plus faible lors d'une mesure en *bulk* puis lorsque l'électrolyte est confiné dans les NTC-VA et est plus élevée dans les *DW*.

Le modèle VTF quant à lui renseigne sur la pseudo énergie d'activation reliée à l'expression du volume libre *B*. D'après les mesures effectuées cette énergie semble être plus importante lorsque l'électrolyte est confiné dans les NTC-VA et plus faible lorsqu'il est dans les *DW*.

Afin de compléter ces mesures d'énergie d'activation et de mieux expliquer ces différences entre les systèmes, des mesures de RMN permettraient de valider ou d'appuyer ces résultats. Concernant les résultats avec le modèle VTF, une étude où le poids moléculaire varierait pour étudier l'impact du confinement sur la pseudo énergie d'activation reliée à l'expression du volume libre.

Ce système composé d'une membrane de NTC-VA dispose d'une bonne conductivité, qui lui est conférée de par l'électrolyte de faible poids moléculaire. Cette conductivité est aussi améliorée en raison de son confinement uni-axial réduisant la tortuosité est permettant uniquement une seule direction de passage des ions.

Toutefois, la conductivité ionique n'est pas suffisante pour évaluer le bon transport des ions lithium dans le milieu, il est notamment impossible de différencier la contribution de chaque ion. Cette information est fournie par la détermination du nombre de transport.

4. Mesure du nombre de transport

Un critère de performance pour les séparateurs dans les accumulateurs au lithium est le nombre de transport. Cela correspond à la capacité de l'ion Li^+ de se déplacer d'une électrode à l'autre. Il est alors important en plus de la conductivité globale de l'électrolyte de le prendre en compte. Si tous les ions présents sont parfaitement dissociés, le nombre de transport t_i de chaque ion dans la solution peut être défini comme le rapport entre la conductivité ionique de l'ion et la conductivité globale de l'électrolyte. Dans les électrolytes polymères ce nombre de transport du lithium est généralement inférieur à 0,5 du fait de la contribution du contre-ion¹⁵⁹.

Le nombre de transport peut être déterminé de différentes méthodes expérimentales. Dans notre cas, il a été mesuré par polarisation potentiostatique par la méthode de Bruce et Vincent. Cette méthode est utilisée pour les électrolytes polymères^{160,161}. Elle repose sur l'application d'un potentiel faible et constant entre deux électrodes de lithium entraînant une diminution du courant initial I_0 jusqu'à une valeur considérée comme l'état stationnaire I_∞ . L'application d'un champ électrique constant va alors entraîner plusieurs phénomènes.

- Au début de l'expérience, l'application d'un potentiel constant ΔV va induire un courant I_0 du fait de la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique.
- Au niveau des électrodes de lithium des réactions d'oxydo-réduction ont lieu, entraînant un courant faradique.
- L'électrode de lithium étant bloquante pour les autres ions, les anions (chargés) vont s'accumuler à l'électrode négative, créant un gradient de concentrations d'ions. Ce qui

entraîne ainsi une diffusion inverse au champ électrique et équilibre les concentrations dans l'électrolyte.

- En fin d'expérience, un état d'équilibre est atteint. Il en résulte un courant I_∞ lié aux réactions du lithium aux électrodes seulement

a) Mesure du nombre de transport dans les DW

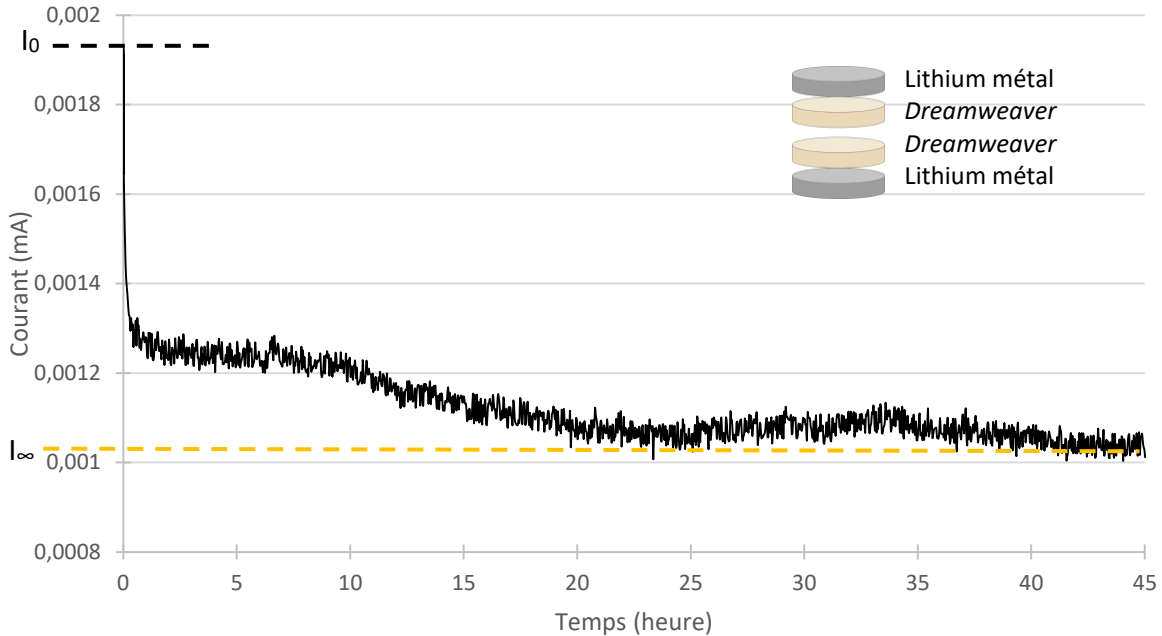


Figure 90 : Chrono-ampérométrie pour 2 DW POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 - potentiel appliqué + 10 mV (Ech.1).

Théoriquement si le courant dû au lithium est constant durant toute l'expérience, le nombre

de transport peut s'écrire :

$$T_{Li} = I_\infty / I_0$$

Équation 37

Cependant, en réalité des réactions parasites d'oxydo-réduction et essentiellement de dépôt comme la formation de film de passivation peuvent avoir lieu. Afin d'en tenir compte, la méthode de Bruce et Vincent propose de caractériser la cellule avant et après la polarisation par spectroscopie d'impédance. La formule pour déterminer le nombre de transport s'écrit alors :

$$T_{Li} = \frac{I_\infty(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_\infty R_\infty)}$$

Équation 38

Avec :

- T_{Li} le nombre de transport du lithium,
- I_0 le courant à l'état initial,
- I_∞ le courant relevé à l'état stationnaire,
- R_0 la résistance dans la couche de passivation à l'état initial,

- R_{∞} la résistance dans la couche de passivation à l'état stationnaire,
- ΔV le potentiel faible appliqué.

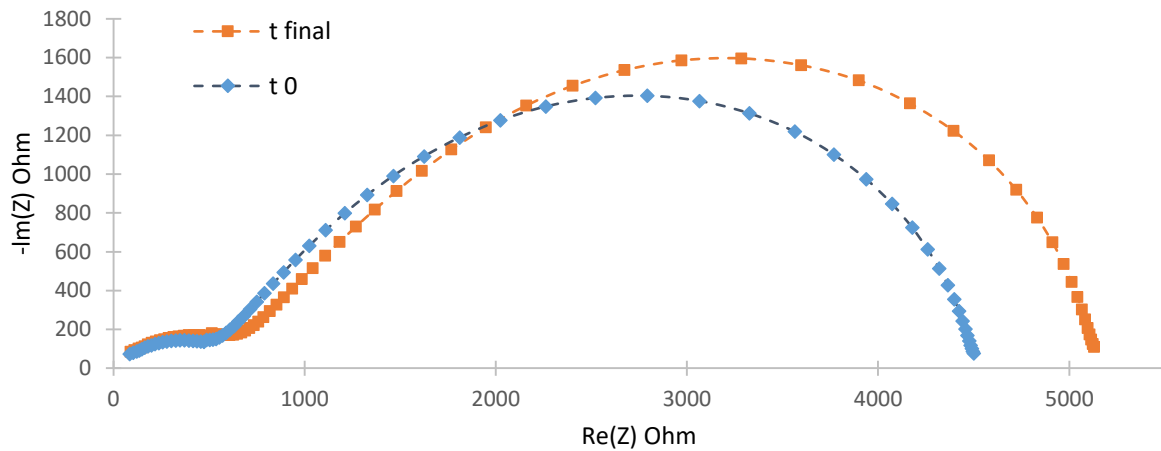


Figure 91 : Diagramme de Nyquist des impédances mesurées avant (t_0) et après (t_{final}) la polarisation, dans le système 2 POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 – Ech.1.

Ces courbes d'impédance sur la Figure 91 ont été obtenues pour t_0 après 20h de stabilisation, et t_{final} après une chrono-ampérométrie de 45h. Les gammes utilisées de fréquence vont de 7 Mhz à 1Hz

Il existe aussi une autre formule pour déterminer le nombre de transport exprimé par Watanabe et *al.*¹⁶², la formule est la suivante :

$$T_{Li-wata} = \frac{R_{\text{électrolyte}}}{(\Delta V/I_{\infty}) - R_t}$$

Équation 39

Où $R_{\text{électrolyte}} = \frac{\Delta V}{I_0} - R_0$, correspondant à la résistance de l'électrolyte. $R_{\text{électrolyte}}$ peut être déterminé en ajustant le demi-cercle à haute fréquences sur le diagramme de Nyquist avant la chrono-ampérométrie. Le Tableau 13 présente les résultats $R_{\text{électrolyte}}$ noté R_{elyte} obtenus. R_t correspond à la résistance des transferts de charge (résistance du demi-cercle à basses fréquences) qui d'après Watanabe et *al.* correspond à $R_{\infty} - R_{\text{électrolyte}}$.

Le Tableau 13 montre qu'il est parfois irréalizable de déterminer un nombre de transport à partir de la méthode de Bruce et Vincent, puisqu'elle donne parfois une valeur négative (échantillon n°2), ce qui n'a aucun sens physique.

On observe que la valeur théorique du nombre de transport, T_{Li} , est toujours supérieure à celle déterminée par la méthode de Bruce et Vincent ou Watanabe, montrant bien qu'il existe des phénomènes parasites se produisant au niveau des interfaces.

Ech.	I_0 (mA)	I_∞ (mA)	R_0 (Ω)	R_∞ (Ω)	R_{elyte} (Ω)	T_{Li}	$T_{\text{Li-B-V}}$	$T_{\text{Li-WATA}}$
1	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	4520	5159	720 ± 15	0,54	0,16	0,14
2	$2,11 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	5339	5561	960 ± 30	0,52	-0,17	0,21
3	$1,77 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$	4200	3600	820 ± 20	0,58	0,24	0,17
4	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	5391	6168	300 ± 15	0,74	0,12	0,20

Tableau 13 : Nombre de transport mesuré avec les deux méthodes Bruce et Vincent et Watanabe.

Pour l'échantillon n°1 la mesure du nombre de transport par la méthode de Bruce et Vincent et Watanabe sont très proches. Cela peut signifier plusieurs choses :

- La résistance de contact est négligeable face à la résistance de l'électrolyte,
- La contribution des complexes ioniques est négligeable,
- Il existe peu voire pas de réactions d'oxydoréductions importantes au cours de l'expérience, évitant les courants parasites.

Pour l'échantillon n°3, la mesure de la résistance R_0 est supérieure à celle de R_∞ . Il est probable que lors de la mesure de R_0 la stabilisation ne soit pas totale, entraînant ainsi cet écart de mesure.

Pour l'échantillon n°4, la mesure du nombre de transport est effectuée sur un seul DW. R_{el} est environ 2 fois plus faible que pour les autres mesures disposant de 2 DW. Les valeurs de nombre de transport sont proches de celle mesurées pour le reste des échantillons.

Globalement le nombre de transport mesuré reste faible dans ce système. Ces mesures montrent qu'il existe probablement des réactions parasites d'oxydo-réduction et essentiellement la formation de dépôt au niveau des interfaces. Dans la littérature, ce nombre de transport est généralement inférieur à 0,5 en raison du mouvement du contre-ion. Dans certaines études il est mesuré entre 0,25 et 0,35^{163,164}. D'après une étude¹⁶⁵ ils suggèrent un mécanisme de transport des ions Li qui implique un mouvement des cations couplé aux mouvements segmentaires des chaînes polymères. De plus, une coordination plus forte entre le lithium et l'oxygène de l'ester pourrait réduire les fractions d'ions " libres " et ainsi diminuer le nombre de transport.

b) Mesure du nombre de transport dans la membrane NTC-VA

Dans ce système composé de $DW|NTC|DW$ plusieurs mesures de nombre de transport ont été réalisées. Le Tableau 14 récapitule l'ensemble des données mesurées pour 6 échantillons différents.

Lors des 4 premiers essais le temps de stabilisation n'est pas assez long. La mesure de R_∞ est soit quasiment similaire à R_0 ou inférieure à cette dernière, indiquant que les phénomènes interfaciaux ne sont pas stables dans le temps et fluctuent.

En augmentant le temps de stabilisation avant la mesure en chrono-ampérométrie à partir du 5^{ème} essai, un comportement particulier est observable. Les mesures d'impédance complexe montrent une variation importante de la valeur de R_0 . Cette valeur se stabilise après 25 cycles soit après 37h en alternant 1h30 de « circuit ouvert » et une mesure d'impédance. Malgré cette stabilisation, la mesure du nombre de transport théorique n'est pas correcte en raison du courant chrono-ampérométrie qui ne fluctue quasiment pas.

D'après les mesures du nombre de transport par la méthode de Bruce et Vincent nous obtenons des résultats très dispersés avec de nombreux nombres de transports négatifs. Seules deux mesures positives ont pu être obtenues : 0,25 et 0,68 respectivement pour les échantillons n°3 et n°5. La valeur de 0,68 semble très peu probable.

En raison de ces résultats très disparates nous pouvons penser que la détermination du nombre de transport par cette méthode est contestable pour ce système.

Ech.	I_0 (mA)	I_∞ (mA)	R_0 (Ω)	R_∞ (Ω)	R_{elyte} (Ω)	T_{LI}	T_{LI-BV}	$T_{LI-WATA}$
1	$1,61 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-4}$	17650	14100	1580	0,25	-1,1	0,13
2	$4,56 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-5}$	26100	26800	1280	0,01	-0,09	5×10^{-3}
3	$3,39 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-4}$	23000	20900	1500	0,63	0,25	5×10^{-2}
4	$9,77 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-5}$	20500	20500	1380	0,08	-0,07	$1,3 \times 10^{-2}$
5	$-1,35 \times 10^{-3}$	$-1,47 \times 10^{-3}$	4915	11430	1780	1,09	0,68	-0,1
6	$1,77 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-4}$	10200	7480	700	0,19	-0,19	3×10^{-2}

Tableau 14 : Nombre de transfert mesuré avec les deux méthodes Bruce et Vincent et Watanabe dans notre système $DW|NTC|DW$.

Par la méthode de Watanabe et *al.* les valeurs obtenues sont assez faibles et différentes les unes des autres. La résistance R_{elyte} a aussi été déterminée en ajustant numériquement les spectres d'impédance complexe. Cette mesure a été possible pour un plus grand nombre

d'échantillons que dans le cas de la méthode de Bruce et Vincent. Toutes fois, pour ces deux méthodes, il a été difficile d'obtenir un R_∞ stable dans le temps, compliquant parfois la mesure de I_0 . De plus, lors de ces mesures, nous déterminons un nombre de transport global sur l'ensemble du système $DW|NTC|DW$ et pas uniquement sur le séparateur de NTC-VA.

Pour l'échantillon 6, des mesures d'impédance avec des fréquences beaucoup plus basses ont été réalisées. La gamme de fréquences utilisées est de 7 Mhz à 200 μ Hz. Sur le spectre d'impédance de la représentation de Nyquist de la Figure 92, les différents composants du système peuvent être décomposés et représentés en circuits équivalents (Figure 93).

D'après des travaux sur un système similaire (composé de plusieurs couches) ^{158,166} au système étudié ici, il est possible de décomposer la résistance de polarisation $R_{polarisation}$ de ce matériau comme une somme de plusieurs résistances. R_p peut alors être décomposée comme étant la somme de l'électrolyte *bulk* (migration, R_{elyte}), du transfert de charge interfaciale (R_{ct}) et de la résistance de diffusion (R_{dif}).

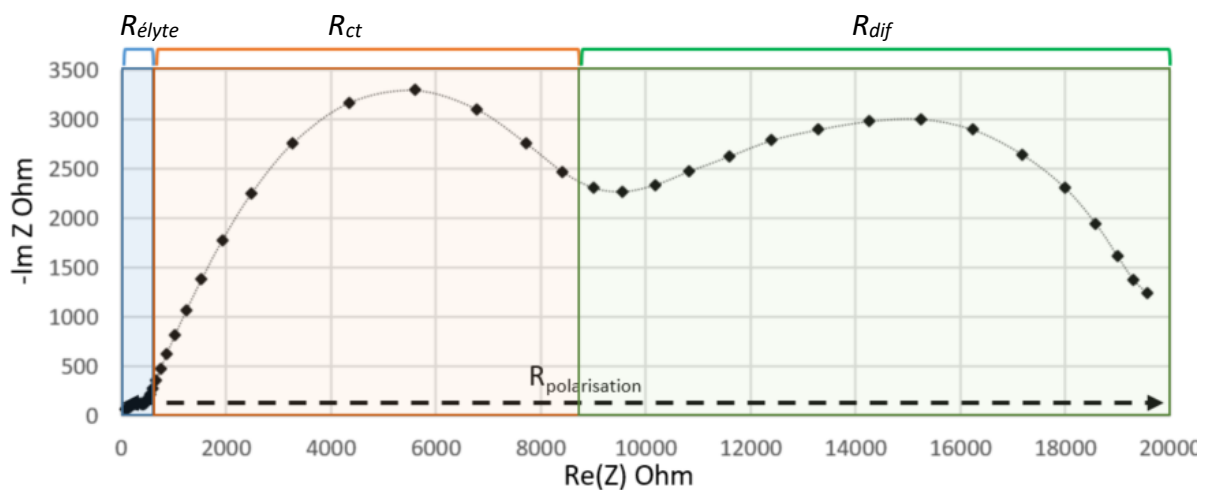


Figure 92 : Représentation Nyquist de la mesure d'impédance de l'échantillon n°6.

Ce système peut alors être représenté par un circuit équivalent de la Figure 93 :

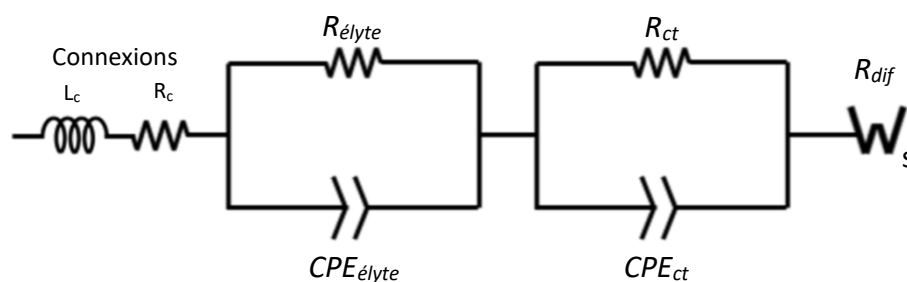


Figure 93 : Schéma du circuit équivalent de la représentation de Nyquist pour l'impédance mesurée de l'échantillon n°6.

Cette décomposition est possible du fait des différents phénomènes existant pour différents domaines de fréquence :

- Le domaine des hautes fréquences ($HF > 10^5$ Hz) correspond à l'électrolyte *bulk*, perturbée par les effets inductifs HF dus aux connexions.

- Le domaine des moyennes / hautes fréquences (mHF = $10^5 - 10$ Hz) est généralement attribuée à la formation d'une couche de surface et/ou au transfert de charge électronique^{148,167,151}.
- Le domaine des basses fréquences (BF = $10 - 10^{-4}$ Hz) aux processus de diffusion ionique.

Nous pouvons alors calculer le nombre de transport au sein d'un système à multicouches comme celui étudié et proposé par Isaac et al.¹⁵⁸. En partant de la formule de Bruce et Vincent :

$$t^+ = \frac{R_{el}}{R_{el} + R_{dif}}$$

Équation 40

Ils montrent que cette équation peut être convertie pour s'appliquer au multicouche, et obtiennent la formule suivante :

$$t_{multilayer}^+ = \frac{2R_{elSPE} + 2R_{elCE}}{2R_{elSPE} + R_{elCE} + 2R_{difSPE}}$$

Équation 41

Avec dans leur étude *SPE* (pour *Solid Polymer Electrolyte* en Anglais) un POE et *CE* une céramique. Leur système est composé de la manière suivant : *SPE|CE|SPE*. Par analogie avec le système *DW|NTC|DW*, nous pouvons écrire à partir de l'Équation 41 :

$$t_{multilayer}^+ = \frac{\frac{2l_{DW}}{\sigma_{DW}} + \frac{l_{NTC}}{\sigma_{NTC}}}{\frac{2l_{DW}}{\sigma_{DW}} + \frac{l_{NTC}}{\sigma_{NTC}} + \frac{2l_{DW}(1 - t_{DW}^+)}{\sigma_{DW}t_{DW}^+}}$$

Équation 42

Avec le système *DW|NTC|DW* :

- l_{DW} : l'épaisseur du *DW* (30 μm)
- σ_{DW} : la conductivité ionique de l'électrolyte d'un *DW* ($1,34 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$)
- l_{NTC} : l'épaisseur de la membrane de NTC-VA (100 μm)
- σ_{NTC} : la conductivité ionique de l'électrolyte dans la membrane ($2,17 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$)
- t_{DW}^+ : le nombre de transport pour un *DW* (moyenne des résultats obtenus par la méthode B-V et Watanabe 0,18).

Le nombre de transport multicouche déterminé à l'aide de cette formule est de **0,19±0,06**.

Ce nombre de transport est proche de celui mesuré pour les *DW*. Toutefois, vu les résultats obtenus par les méthodes de B-V et Watanabe il est difficile de conclure sans reproductibilité. Il faut noter que cette valeur est une valeur moyennée sur les différentes couches et il est difficile d'évaluer l'impact que pourrait avoir le nombre de transport de la membrane de NTC sur le nombre de transport multicouche.

c) Conclusion nombre de transport

Bien que le protocole de la mesure du nombre de transport semble simple, la réalisation de mesures valables et exploitables est complexe.

Les précautions à prendre sont multiples :

- Il faudrait utiliser la même quantité de matière pour chaque essai et ne pas en mettre en excès pour éviter les problèmes de courants parasites pendant la chronoampérométrie,
- Le lithium devrait avoir toujours la même surface et être pur pour une bonne répétabilité,
- Le système devrait être totalement à l'équilibre avant de faire la mesure.

Or, dans le cas de cette étude, il n'est pas possible d'utiliser la même quantité de matière. De plus d'un échantillon à un autre la membrane n'est pas la même, pouvant ainsi modifier la quantité de liquide à l'intérieur de cette dernière.

Concernant l'équilibre du système, même après plusieurs heures (60h) il est arrivé que les résistances R_0 ou même R_∞ varient fortement. Ces variations importantes peuvent laisser penser que des phénomènes continuent de se dérouler aux interfaces et peuvent évoluer même après un temps de stabilisation important.

5. Mesures de cyclage

Les mesures de cyclage ont été effectuées en mode galvanostatique, un courant constant est appliqué et l'évolution du potentiel est mesurée. Pour ces expériences différents courants ont été appliqués pendant un temps défini de 8 minutes, en alternant courant positif et négatif. La cellule est composée d'électrodes de lithium. Il est possible d'observer des phénomènes de désinsertion et d'insertion ainsi que la formation d'une couche de passivation au niveau des interfaces avec le lithium métal.

Tout comme le reste de cette étude électrochimique, le point central est la comparaison du système composé de deux DW au système global composé de la membrane de NTC. Afin d'éviter tout contact direct, et ainsi les courts circuits, des électrodes de lithium métal d'un diamètre de 6 mm sont séparées par des DW et une membrane de 8 mm de diamètre. Différents courants sont appliqués $\pm 5 \mu A$, $\pm 10 \mu A$ et $\pm 25 \mu A$. Correspondant respectivement à des densités de courant de $1,77 \times 10^{-5}$, $3,45 \times 10^{-5}$ et $8,84 \times 10^{-5} A.cm^{-2}$.

La courbe de la Figure 94 représente la tension mesurée pour les différents courants en fonction du temps exprimé en heure. Le cyclage dure environ 18h pour chaque courant.

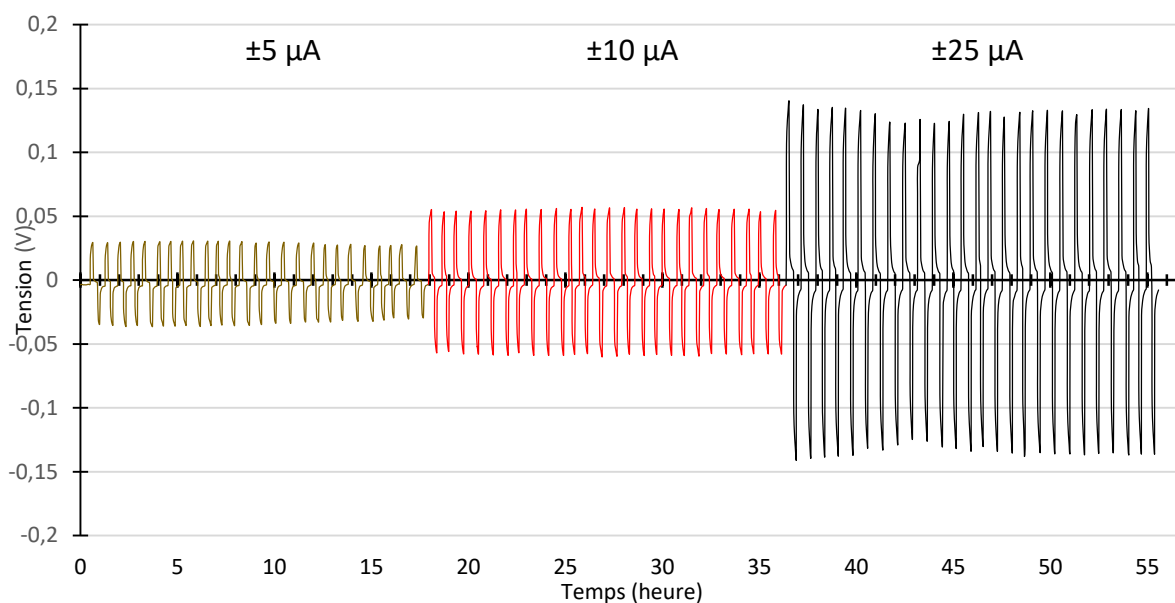


Figure 94 : Courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour une cellule Li|DW-DW|Li imbibée par POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 pour différents courants ±5 μA, ±10 μA et ±25 μA appliqués 8 minutes.

Ces courbes de cyclage galvanostatique montrent que l'électrolyte, le POE 500 g.mol⁻¹ avec [OE]:[Li] =25 est stable dans les DW au contact du lithium métal dans le temps. Du fait que le système est composé de lithium métal aux électrodes et d'un électrolyte dont la quantité de matière n'est pas connue il n'est pas possible de tracer l'évolution de sa capacité spécifique

La mesure de la résistance de ce système peut être chiffré afin de le comparer au système composé de notre membrane de NTC.

Le courant appliqué et la tension résultante sont connus, il est possible de déterminer la résistance du système complet (en prenant compte des différentes interfaces constituant notre système). Pour la loi d'ohm est utilisée :

$$U = R/I$$

Équation 43

La résistance du système est déterminée à 5800 ± 500 Ω. En utilisant l'Équation 33 permettant de déterminer la conductivité =qui prend en compte de la surface spécifique, nous obtenons une conductivité de (9,9±0,9)×10⁻⁶ S.cm⁻¹ (en considérant une surface active de la taille des électrodes de lithium de 6 mm de diamètre). Cette valeur est plus faible que celles qui ont pu être mesurées à l'aide de l'électrode platine platiné qui était de 4,98×10⁻⁴ S.cm⁻¹ ou celle mesurée dans les Swagelok avec les électrodes bloquantes. Cette conductivité est plus faible en raison des phénomènes interfaciaux supplémentaires qui interviennent lors du cyclage avec des électrodes de lithium.

Tout comme pour les différentes expériences électrochimiques menées jusqu'à présent la membrane de NTC est insérée entre deux DW. Le système est alors composé d'une électrode de Lithium, un DW, la membrane de NTC, un DW, et une électrode de lithium, comme schématisé sur la Figure 95.

Pour le cyclage du système composé de la membrane (Figure 95) la stabilité n'est pas aussi bonne que dans le cas de l'expérience précédente, notamment pour la plus grande valeur de courant. Nous observons également un décalage de l'OCV. Pour des courants positifs la valeur de la tension semble être fixe à environ 0,22 V, alors que pour des courants négatifs nous observons d'importantes fluctuations allant de -0,35 V à -0,71 V. Ce système a été cyclé à $\pm 25 \mu\text{A}$ pendant 50 heures supplémentaires, la réponse en tension reste similaire à celle observée ici, il n'y a pas de court-circuit.

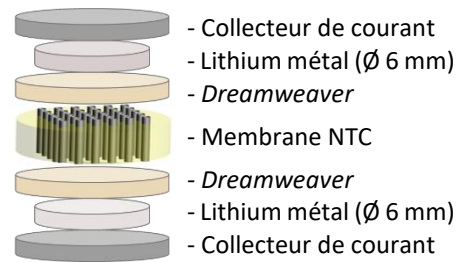


Figure 95 : Schéma du système en cyclage.

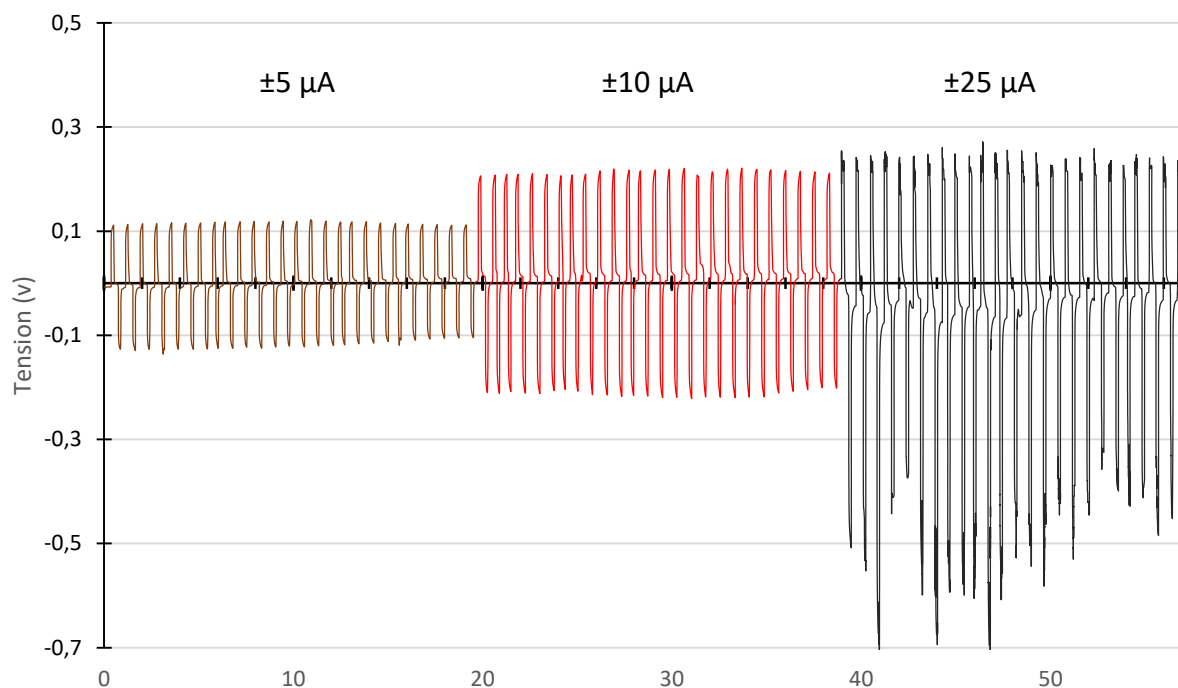


Figure 96 : Courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour une cellule Li-DW|NTC|DW-Li imbibée par POE 500 g.mol^{-1} et 1M de LiTFSI, pour différents courants $\pm 5 \mu\text{A}$, $\pm 10 \mu\text{A}$ et $\pm 25 \mu\text{A}$ appliqués 8 minutes.

Grâce à ces courbes de cyclage de la Figure 96 la résistance de ce système peut être déterminée. Pour l'ensemble du système composé de 2 DW de chaque côté de la membrane nous calculons une résistance d'environ $(22300 \pm 1000) \Omega$. Une analyse simplifiée consiste à considérer que la seule différence entre les cyclages réalisés ci-dessus est la présence ou non de la membrane de NTC. Nous cherchons donc à extraire sa résistance de la résistance globale par soustraction :

$$R_{@NTC} = R_{DW|NTC|DW} - R_{DW|DW} = 22300 - 5800 = 16500 \Omega \text{ soit } (16500 \pm 1500) \Omega.$$

La conductivité résultante est de $(5,64 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur de conductivité est bien inférieure de celle déterminée avec les électrodes bloquantes par spectroscopie d'impédance. Les phénomènes interfaciaux contribuent majoritairement à la résistance globale du système. En ajoutant la membrane de NTC nous ajoutons une interface NTC|DW et nous altérons

l'interface $DW|Li$. Notons que ces effets ne sont pas observés par EIS avec des électrodes bloquantes.

Pour améliorer ces expériences de cyclage il est nécessaire de s'affranchir des deux DW qui entourent notre membrane. Pour cela il faudrait isoler électriquement la membrane de nanotube de carbone. Il serait alors possible d'obtenir un système composé uniquement d'une membrane de NTC remplie d'un électrolyte, le nombre d'interfaces serait réduit et il serait possible de mesurer la conduction ionique de l'électrolyte confiné uniquement dans la membrane. Cette stratégie est développée dans la thèse de Nino Modesto.

6. Conclusion électrochimie du système entier

Cette première partie d'électrochimie regroupant les mesures électrochimiques obtenus sur l'ensemble de la membrane séparatrice composée de NTC-VA nous a permis d'obtenir différentes informations.

Tout d'abord, la stratégie de mesure de la conductivité ionique en utilisant différentes quantités de DW semble montrer que la conductivité mesurée en fonction du nombre de DW superposé est très peu impactée. Cela nous a permis d'étudier uniquement la conductivité ionique de la membrane en retirant la composante liée à ces deux séparateurs microporeux lors de l'étude en électrodes bloquantes. De cette manière, des gains de conductivité ionique du POE 500 g.mol^{-1} $[OE]:[Li]=25$ au sein de la membrane ont été mesurés. Un gain d'un facteur 4 ± 1 a été mesuré. Ce gain est très certainement dû à la dimension, la membrane de NTC-VA ne présente pas de tortuosité et réduit ainsi les possibilités de déplacement des ions comparée à une solution liquide. En comparant avec un électrolyte de référence déjà utilisé pour les batteries LMP, le POE 35 kg.mol^{-1} $[OE]:[Li]=8$ un gain d'un facteur 43 ± 8 a pu être déterminé à 35°C . Ce gain important est lié à la différence de poids moléculaire qui influe de manière importante la conductivité ionique. Il a aussi été possible de réaliser des mesures à des températures inférieures à 0° sans rupture importante de la conductivité ionique contrairement à des POE de plus haut poids moléculaire qui cristallise avant ces températures, abaissant drastiquement la conductivité ionique.

La détermination d'énergie d'activation et de pseudo activation du volume libre ont aussi été obtenues dans les 2 systèmes sur les mêmes gammes de température ; le système avec deux DW , le système NTC-VA après soustraction de la composante des DW . Ces énergies d'activation montrent que l'énergie à fournir est plus importante dans le cas du système à deux DW que dans le séparateur NTC-VA, que ce soit avec un ajustement numérique avec le modèle d'Arrhenius ou dans le cas d'un modèle VTF. Cela permet de montrer un comportement plus avantageux du système NTC-VA par rapport au DW .

Des mesures de nombre de transport dans le système à 2 DW ont été effectuées par deux méthodes avec des électrodes actives. La méthode de Bruce et Vincent et la méthode de Watanabe ont permis d'obtenir des résultats assez reproductibles et similaires. Le nombre de

transport moyen pour Bruce et Vincent est de $0,17 \pm 0,06$ et avec la méthode de Watanabe $0,18 \pm 0,04$.

La détermination de ces nombres de transport par les mêmes méthodes effectuées au sein de la membrane séparatrice de NTC-VA est plus compliquée à analyser et pas reproductibles. Lors des mesures la stabilisation des phénomènes interfaciaux était difficilement atteignable, même après plusieurs heures de stabilisation. Ainsi, les valeurs déterminées sont assez dispersées. Il est difficile donner avec exactitude un nombre de transport pour ce système. De plus, les mesures par les méthodes de Bruce et Vincent ou Watanabe renseignent d'un nombre de transport sur l'ensemble du système $DW|NTC|DW$.

Un nombre de transport multicouche de $0,19 \pm 0,06$ a aussi été déterminé. Ce dernier est obtenu avec les caractéristiques du séparateur microporeux et de la membrane séparatrice (épaisseur, conductivité et nombre de transport pour le séparateur microporeux). Il se rapproche des mesures effectuées pour les DW .

Les mesures de nombre de transport sont certes faciles à mettre en œuvre mais la réalisation de mesures valables et exploitables n'est pas évidente. La répétabilité et la cohérence des résultats ne sont pas constantes. Une méthode complémentaire à l'électrochimie aurait peut-être pu nous confirmer certaines mesures.

Enfin des mesures de cyclage sur les deux systèmes avec des électrodes actives en lithium métallique ont été menées. Pour le système composé de 2 DW , la stabilité du cyclage a pu être observée pour différentes valeurs de courant imposés 5, 10 et 25 μA et un temps de cyclage total de plus de 55 h. Concernant le système composé de la membrane séparatrice au milieu de 2 DW , dans les mêmes conditions d'expérience, la stabilité de la tension semble être moins bonne pour 25 μA . Cependant, il n'y pas de court-circuit observable même après 55h supplémentaires de cyclage à 25 μA .

Le problème pour l'ensemble de ces mesures en électrodes actives est la présence des séparateurs microporeux de chaque côté de la membrane. En effet que ce soit pour la mesure du nombre de transport ou encore du cyclage, les résultats obtenus correspondent à l'ensemble du système. Pour effectuer des mesures sans ces séparateurs il faudrait isoler électroniquement la membrane. Des recherches dans ce sens ont déjà été initiées par Nino Modesto durant ses travaux de thèse.

Une autre limite à cette étude concerne l'approximation du nombre de tube réellement ouverts et remplis par l'électrolyte. En effet nous avons fait le choix de prendre la valeur de surface spécifique correspondant à l'ensemble des tubes remplis et ouverts. Nous avons négligé le remplissage incomplet et la tortuosité possible des tubes. Ainsi, des mesures plus précises sans séparateur et sur une quantité de tubes restreinte permettraient de valider les résultats obtenus. C'est dans cette optique que s'inscrit le projet pore unique, cherchant à montrer les phénomènes pouvant exister au sein d'un seul tube ou d'un nombre de tube plus restreint.

B. Stratégie et préparation d'un matériau à pore unique

1. Principe

Il a récemment été montré que le confinement nanométrique dans les membranes de nanotubes de carbone permet d'augmenter d'un ordre de grandeur la conductivité des électrolytes des piles au lithium¹⁶⁹. Sur une multitude de ces pores NTC non connectés, les fluctuations de conductivité ne sont pas caractérisables par les techniques spectroscopiques classiques, seule une conductivité moyenne est mesurée. C'est dans ce cadre-là que l'étude du pore unique pourra nous fournir des informations supplémentaires sur les phénomènes pouvant survenir au sein des NTC. L'analyse du "bruit rose" obtenu par la technique du "Single Pore" peut révéler si la conductivité importante qui a été observée est due à une mobilité anormale et/ou à des fluctuations de concentration de charges induites par le confinement nanométrique.

Avant de s'intéresser à la conduction ionique et l'analyse du bruit dans notre matériau à pore unique, il faut être en mesure d'obtenir un tel matériau. Les points majeurs pour ce matériau sont : la possibilité de réaliser une croissance de NTC sur ce dernier et de disposer d'un matériau suffisamment résistant lors des mesures dans la cellule électrochimique. La stratégie pour obtenir un nanopore unique est de réaliser une croissance de NTC classique, de former une membrane en imbibant l'espace inter-tube par une solution de polystyrène et de toluène, et d'ouvrir les NTC à leurs sommets par abrasion mécanique comme présenté précédemment. Ensuite une sonde ionique focalisée (FIB de l'anglais *Focused Ions Beam*) permettrait de réaliser un trou de taille nanométrique en perçant le support de croissance. D'après les mesures de densité de NTC, nous pouvons estimer la distance moyenne entre les nanoparticules catalytiques de fer autour de 13 nm. Ainsi, statistiquement, à la fin du perçage au FIB, la membrane pourrait disposer d'un seul pore ouvert des deux côtés (Figure 97) si le trou FIB fait une vingtaine de nanomètres.

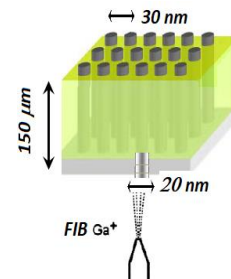


Figure 97 : Membrane NTC pore unique produite par FIB.

Cette membrane à pore unique est montée dans une cellule électrochimique et le "bruit" de la conductivité ionique peut être mesuré. La densité spectrale de puissance (*PSD*) de ce bruit montre une dépendance de $1/\text{fréquence}$ ¹⁷⁰. Ce "bruit rose" est une caractéristique commune rencontrée dans les dispositifs électroniques mais aussi sur le courant ionique à travers les nanopores. L'intégration du bruit rose permet de distinguer les processus de transport "fluides" (petit bruit) ou "bloqués" (grand bruit). L'analyse complète conduit à une mesure directe d'une conductivité « pure », c'est-à-dire non perturbée par une moyenne sur un grand nombre de pores.

2. Présentation du FIB

Le FIB est un instrument optique qui focalise et scanne un faisceau d'ions accélérés sur un échantillon. Généralement les FIB sont couplés avec un microscope électronique à balayage. Contrairement au MEB, le FIB n'utilise pas un canon à électrons mais ordinairement des ions de Gallium.

Un tel appareil peut être utilisé de deux manières :

- Pour former des images en collectant les électrons secondaires générés par l'interaction des ions incidents et de la surface de l'échantillon (comme un MEB).
- Pour pulvériser localement la surface du matériau. Permettant ainsi de fabriquer directement des nanostructures désirées, de réaliser des coupes de matériau, ou dans notre cas de percer un matériau pour obtenir un pore de taille nanométrique.

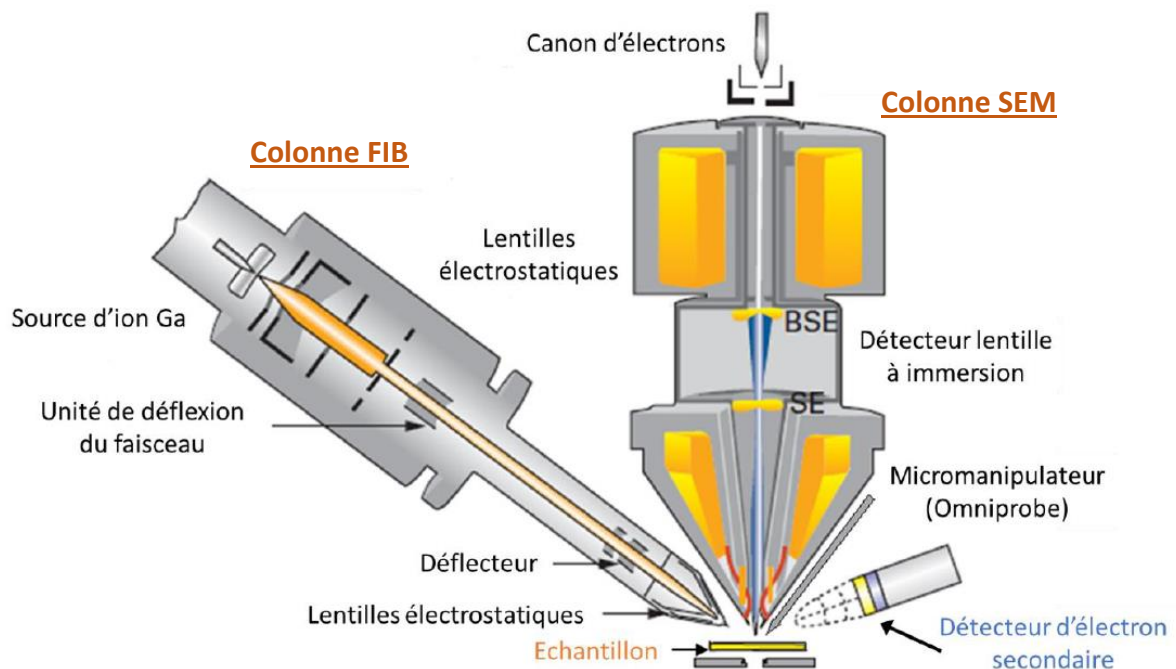


Figure 98 : Représentation schématique du FIB/MEB. (d'après la thèse de Joyce ROQUE)¹⁷¹

La Figure 98 représente un FIB couplé avec une MEB qui a été utilisé au cours de cette thèse (FIB *NVision* 50). Il est possible de modifier différents paramètres, tels que la tension d'accélération des ions gallium, le courant, la « géométrie » du faisceau ou encore la dose correspondant au paramètre temporel. Le contrôle du courant permet de définir la taille du diamètre du faisceau et donc du pore. Par exemple, pour un courant de 10 pA le FIB peut correspondre à un diamètre de faisceau d'une dizaine de nanomètres. La limite basse de courant sur la majorité des FIB est de 1 pA.

Cependant, tout comme pour le MEB et son canon à électrons, les ions gallium vont interagir avec le matériau irradié. Lorsque les ions irradient la surface de l'échantillon et pénètrent profondément dans le matériau ils peuvent être déviés par la matière. Ainsi, si l'épaisseur du matériau à percer est trop importante les interactions seront plus nombreuses et le diamètre

du trou percé ne sera pas le même du côté où le faisceau est concentré et du côté débouchant. Nous pouvons considérer que le trou a une forme conique. Cela rajoute un paramètre important dans l'obtention du pore unique, il faut que l'épaisseur à percer ne soit pas trop importante.

3. Conception d'un matériau single pore

Plusieurs matériaux ont été utilisés dans l'optique de l'obtention d'un pore unique de taille nanométrique. L'acquisition d'un tel matériau est délicat du fait des nombreux critères requis.

a) Premier matériau : Silicium sur isolant – SOI (Silicon On Insulator)

Le support de croissance est une *SOI (Silicon On Insulator)* ayant subi une gravure *RIE (Reactive Ion Etching)* en face arrière permettant d'obtenir une épaisseur localisée de $3\ \mu\text{m}$ (loin des $600\ \mu\text{m}$ des *wafers* habituellement utilisés), visible sur la Figure 99. Le pore unique est obtenu à l'aide d'un FIB bombardant des ions de gallium à travers la zone d'intérêt de $3\ \mu\text{m}$ comme illustré sur la Figure 99.

Lors des essais de perçage de la SOI de $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur il est possible de régler les différents paramètres du FIB Weiss *crossbeam*. Tout d'abord, il est nécessaire d'incliner l'échantillon à un angle de 54° afin d'être perpendiculaire au faisceau du FIB. En se situant à une distance de travail de l'échantillon de $5\ \text{mm}$, il est possible d'être « héliocentrique » entre le faisceau d'électron du MEB et du FIB (ce qui permet l'observation de la même zone avec les deux types de faisceaux).

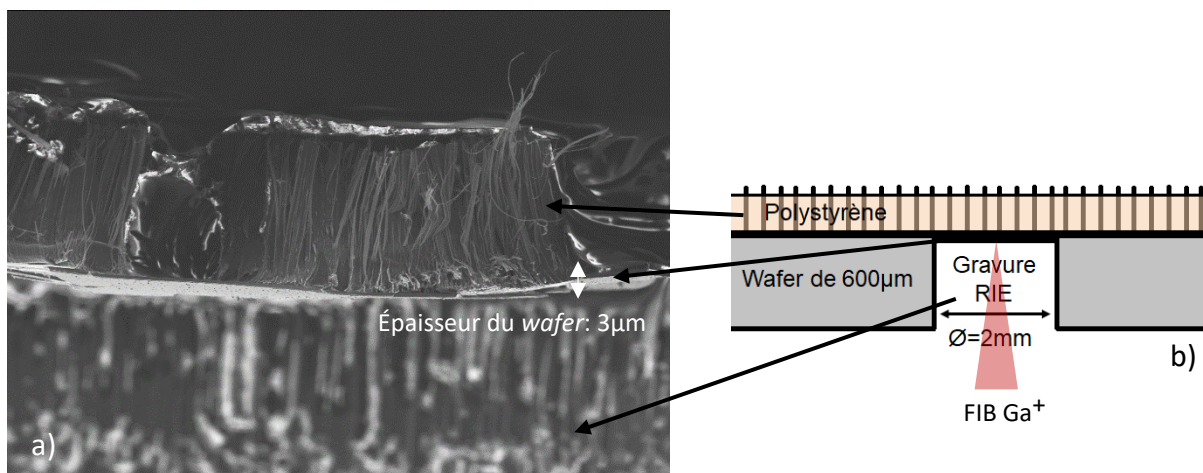


Figure 99 : Photographie MEB d'une membrane sur une SOI avec la croissance de NTC-VA et le polystyrène (a), schéma de SOI, avec une épaisseur localisée de $3\ \mu\text{m}$ (b).

Ce FIB Weiss *crossbeam* contrairement au FIB NVision 40 qui a été le plus utilisé dans cette étude dispose d'une fonction de « chemin » de faisceau, permettant de déplacer le faisceau sur la zone d'intérêt à percer. Pour ce matériau ce mode est plus intéressant qu'un faisceau statique en mode « spot » au vu des différents résultats obtenus.

Après avoir affiné les différents paramètres, nous avons obtenu des trous débouchants de moins de 100 nm. Les paramètres utilisés sont : une tension de 30 kV, un mode de faisceau « circulaire » avec un rayon de 150 nm (Figure 100), un courant de 20 pA (qui correspond à un faisceau de diamètre d'environ 35 nm) et enfin une dose de $3,6 \times 10^4$ mC.cm⁻² ce qui correspond à un perçage d'une durée d'environ 21 minutes.

R= 150 nm

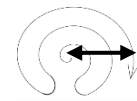


Figure 100 : Mode de faisceau circulaire.

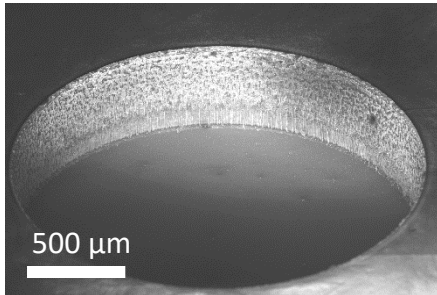


Figure 101 : Photographie MEB du côté où la RIE a été réalisé et là où le trou est amorcé.

Sur la Figure 101, il est possible d'observer la gravure RIE effectuée sur la face arrière du SOI, c'est de ce côté-ci que le trou est réalisé. Afin d'observer si le trou est bien débouchant de l'autre côté, la croissance et la formation de la membrane en NTC ne sont pas réalisées.

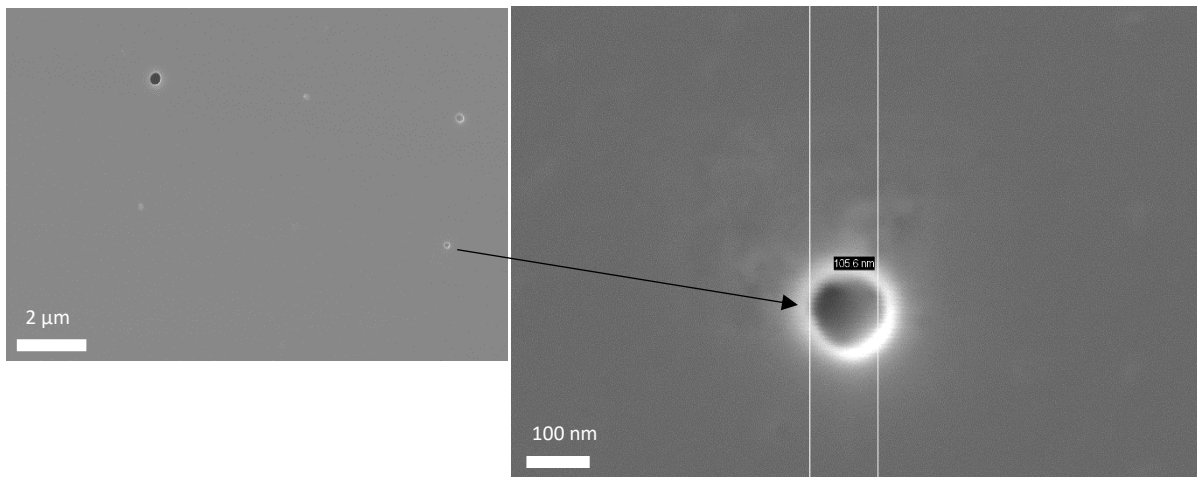


Figure 102 Photographie MEB du côté débouchant du trou obtenu avec les paramètres précédemment cités.

Un des inconvénients de ce matériau est l'épaisseur à percer, il est difficile de percer une épaisseur aussi importante (3 µm) car le trajet des ions de gallium présente une certaine divergence angulaire comme expliqué précédemment. Avec les faibles courants utilisés il est possible d'assister parfois à un remaniement/réorganisation de la matière à l'intérieur du cratère. Le faisceau creuse mais en même temps la matière des parois s'affaisse à l'intérieur du cratère, bouchant ainsi le trou. Malgré cette épaisseur, en affinant davantage ces paramètres il a été possible d'obtenir des diamètres d'environ 50 nm.

Ce matériau semblait être un bon candidat pour obtenir des trous de taille nanométrique. Son principal avantage était la croissance de nanotubes de carbone quasi similaires à ceux obtenus sur les supports de croissance « classiques ». Il dispose d'une résistance mécanique suffisante pour être étudié au sein de la cellule électrochimique. La mise au point du faisceau d'ions lourds était aussi favorisée du fait de l'évacuation facile des charges.

Cependant, lors de l'étape d'imbibition de l'espace inter-tube par la solution de polystyrène et de toluène, l'évaporation du solvant crée des forces de constriction. Ces forces entraînent la création de craquelures et la rupture de cette zone plus fine, comme observable sur la photo MEB (Figure 103).

Ce matériau a été abandonné pour ces raisons mais aussi pour le traitement complexe préliminaire permettant la réduction du *wafer*.

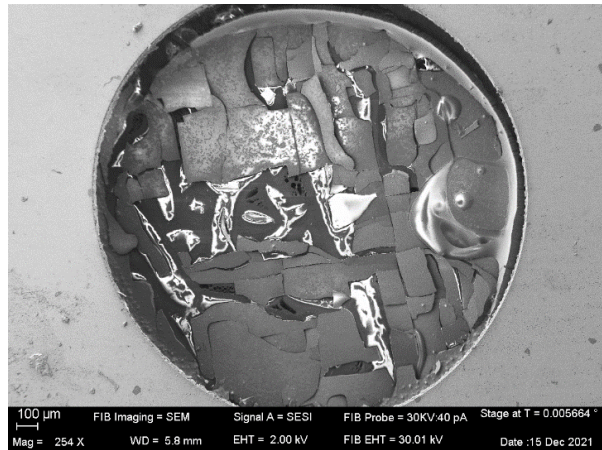


Figure 103 : SOI au niveau de la zone à percer, rupture de la zone plus fine après imbibition.

b) Alumine poreuse – Anodic Aluminium Oxide (AAO)

Ce matériau poreux et hautement organisé paraît être un matériau de choix pour l'obtention d'un pore unique. Du fait de ses pores pouvant être de taille nanométrique et dont l'épaisseur à percer est beaucoup plus faible.

(1) Procédé de croissance

La méthode pour obtenir un oxyde d'aluminium anodique consiste en deux réactions d'anodisation successives d'une feuille d'aluminium pure. Il est possible grâce à ce procédé de contrôler le diamètre des pores et la hauteur, en fonction respectivement, de la puissance de la première anodisation et du temps de la seconde réaction d'anodisation¹⁷². La Figure 104 illustre les différentes étapes du procédé de croissance des AAO.

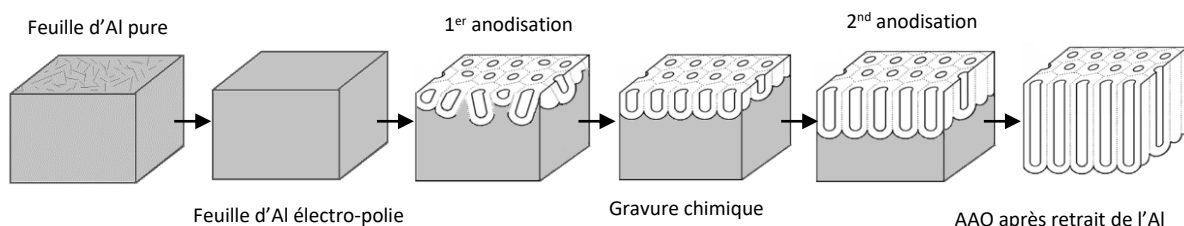


Figure 104 : Procédé de croissance des AAO par anodisation.

Durant cette recherche sur ce matériau, des synthèses d'AAO ont pu être réalisées au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Grâce à ce procédé de fabrication, il est possible d'obtenir des alumines poreuses d'un diamètre d'environ 20 nm. Cette taille de diamètre correspond à un temps de première anodisation de 2h à 17°C dans un bain d'acide oxalique avec une tension de 20 V. La seconde anodisation est réalisée à 5°C, aussi dans de l'acide oxalique à différentes temps d'anodisation. Pour un temps d'anodisation de 3 minutes, nous avons pu obtenir des alumines poreuses d'une hauteur de tubes d'AAO d'environ 100 nm, pour 7 minutes la hauteur obtenue était d'environ 220 nm. Enfin, l'aluminium présent sur la partie basale de l'AAO (Figure 104) est retiré à l'aide d'une solution de CuCl_2 . Nous avons obtenu une

alumine poreuse de 20 nm de diamètre avec différentes hauteurs. En raison de la situation sanitaire et du temps nécessaire pour réaliser ce matériau, nous avons également utilisé des AAO disponibles commercialement (InRedox).

(2) Croissance de NTC à l'intérieur des AAO

Les AAO semblent être un bon candidat pour la croissance de nanotubes de carbone. Le choix de ce matériau est dû à sa haute organisation qui peut servir de support de croissance au NTC. Le but est de réussir à faire croître des nanotubes de carbones à l'intérieur des nanopores de l'AAO (Figure 105). Il s'agit d'un challenge technologique assez important.

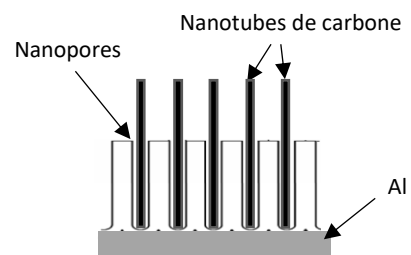


Figure 105 : Croissance de NTC dans une AAO.

Cela permettrait d'obtenir dans les nanopores un nombre réduit de NTC. Lors de ces croissances les AAO utilisées disposent encore de leur support en Aluminium. Le support en aluminium pourra être retiré ultérieurement au niveau de notre zone d'étude à l'aide d'une solution de CuCl_2 . Une solution de polystyrène/toluène sera utilisée afin de former une membrane, puis un culot sera débouché à l'aide du FIB. La partie supérieure des tubes sera ouverte soit par abrasion mécanique ou bien par FIB. Cette membrane constituée d'un pore unique composé d'un NTC pourra être testée en électrochimie.

Avant d'effectuer les croissances, les AAO sont nettoyées à l'aide d'un plasma afin de retirer des impuretés, le catalyseur (fer) est déposé sur le support de croissance et au fond des nanopores par évaporation *e-beam* (*electron beam physical vapor deposition*). Cette évaporation est effectuée dans un équipement spécifique qui a été modifié afin d'obtenir un dépôt extrêmement directionnel. Le but est de déposer le catalyseur au fond du culot tout en minimisant le dépôt sur les parois des pores (si l'alignement de l'échantillon est bon et la hauteur des pores relativement faible de l'ordre de 100 nm). Pour essayer de faire croître un seul NTC par pore d'AAO, nous avons utilisé des paramètres de croissance différents de ceux utilisés pour un *wafers* de silicium. D'après les travaux précédents sur la croissance contrôlée de NTC unique pour des applications d'interconnexions en nanoélectronique¹⁷³, nous avons réussi à faire croître des NTC sur différentes AAO ayant des diamètres de 40 et 20 nm et des hauteurs de 100 et 200 nm.

Lors des premières croissances, la durée d'activation des filaments chauds était trop longue (15 minutes), la croissance était possible mais l'aluminium sur lequel repose la AAO fondait. Des durées d'activation des filaments chauds correspondant à des temps de croissance plus courts ont alors été testés. Notons que dans ce procédé spécifique à la croissance de NTC dans des pores nanométriques la température de l'échantillon évolue en fonction du temps, ce qui explique l'évolution non-linéaire de la hauteur des NTC en fonction du temps.

Durée d'activation des filaments chauds	15 minutes	3 minutes	1 minute
Diamètre de pore - 40 nm	100 μm	80 μm	70 μm
Diamètre de pore - 20 nm	30 μm	20 μm	10 μm

Tableau 15 : Hauteurs des nanotubes en fonction de la durée d'activation des filaments chauds et du diamètre des pores des AAO.

La longueur des AAO ne semble pas influencer la taille des NTC, contrairement au diamètre de pore. Bien que la croissance permette d'obtenir un tapis de NTC-VA sans défaut visible en surface, il est difficile de montrer à l'aide du MEB que les NTC grandissent depuis le fond de la porosité ou non. En effet, il est envisageable que les NTC poussent sur tout le support, et même que certains tubes puissent gêner la croissance de ceux du fond du nanopore (Figure 106).

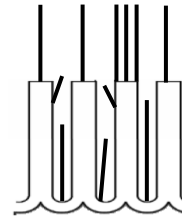


Figure 106 : Exemples de croissances possibles des NTC sur une AAO.

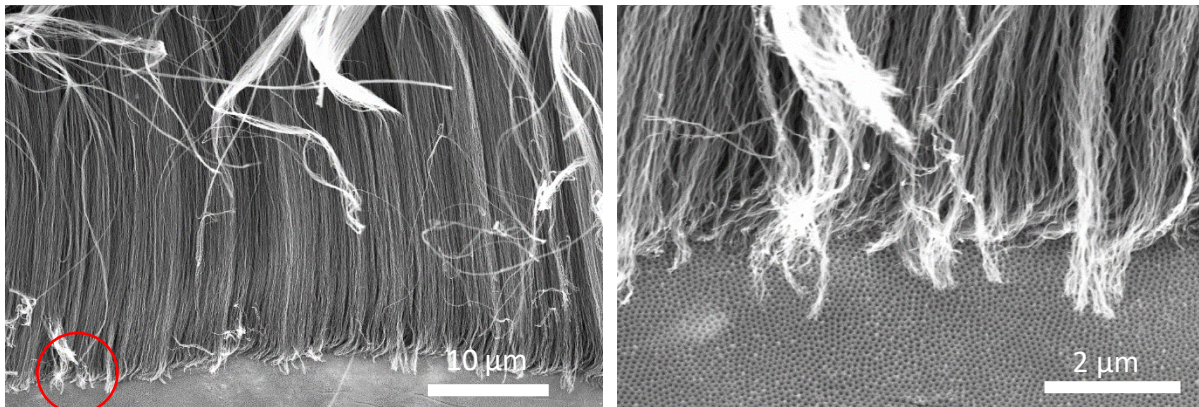


Figure 107 : Cliché MEB de NTC-VA sur AAO - 1 min de croissance, 40 nm de diamètre.

Sur les Figure 107 et Figure 108, il est possible d'observer des NTC sur une AAO, les échantillons ont été pliés, et déposés sur un support MEB, c'est pourquoi certaines zones apparaissent sans NTC. Des observations supplémentaires en réalisant une coupe frontale permettraient d'observer le fond de la porosité de l'alumine poreuse et de confirmer si certains NTC croissent depuis le fond des porosités.

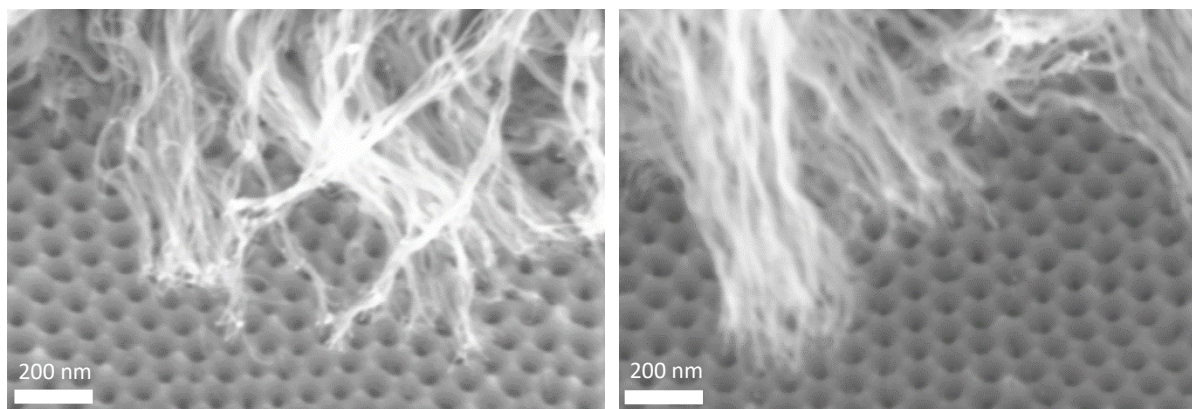


Figure 108 : Cliché MEB de NTC-VA sur AAO - 1 min de croissance, 40 nm de diamètre.

(3) Perçage des AAO

En parallèle de l'observation de la croissance des NTC sur les AAO, un travail sur l'optimisation des paramètres du FIB a été réalisé afin d'obtenir des trous de taille nanométrique.

A l'issue de la formation de la AAO, les pores sont ouverts sur une face,

et fermés par un culot fin d'alumine sur l'autre face (Figure 109). L'épaisseur du culot est de quelques nanomètres, soit la moitié de la distance qui sépare chaque pore entre eux.

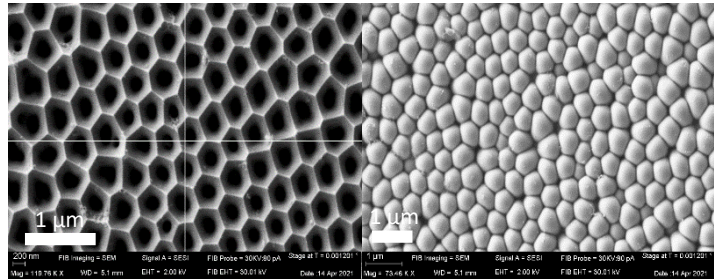


Figure 109 : Images MEB des nanopores à gauche et des culots des AAO à droite.

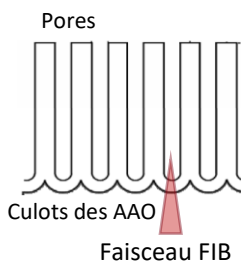


Figure 110 : Schéma perçage AAO.

C'est cette zone de l'alumine poreuse que nous allons ouvrir à l'aide du FIB comme montré sur la Figure 110. L'épaisseur à percer pour déboucher la partie inférieure des AAO étant plus fine que pour la SOI (3 μm), les paramètres du FIB peuvent être de nouveau améliorés afin de réduire le diamètre du trou. Le courant est le paramètre majeur pour déterminer la taille du faisceau d'ions lourds et donc indirectement le diamètre du trou. Cependant, en raison de l'organisation importante et de l'épaisseur fine de ce matériau, la dissipation des charges se fait difficilement. Ainsi, il est difficile pour des AAO avec un diamètre de pore petit d'affiner les réglages de mise au point avec le FIB. Afin d'obtenir une bonne résolution du faisceau d'ions lourds, il est nécessaire que le matériau puisse évacuer un maximum les charges issues des électrons et des ions lourds. Pour réduire un maximum ces effets de charge, une laque conductrice d'argent est utilisée pour fixer l'échantillon au support MEB, et un dépôt de carbone de quelques nanomètres est réalisé sur le dessus de la AAO afin d'augmenter l'évacuation des charges.

De cette façon, des trous débouchant de moins de 80 nm ont été obtenus (Figure 111). Les paramètres utilisés sont : une tension de 30 kV, un courant de 10 pA et une dose de 120 nC.μm⁻¹ soit quelques secondes de perçage. Ces temps de perçage sont beaucoup plus faibles que ceux utilisés pour les SOI (plus de 20 minutes).

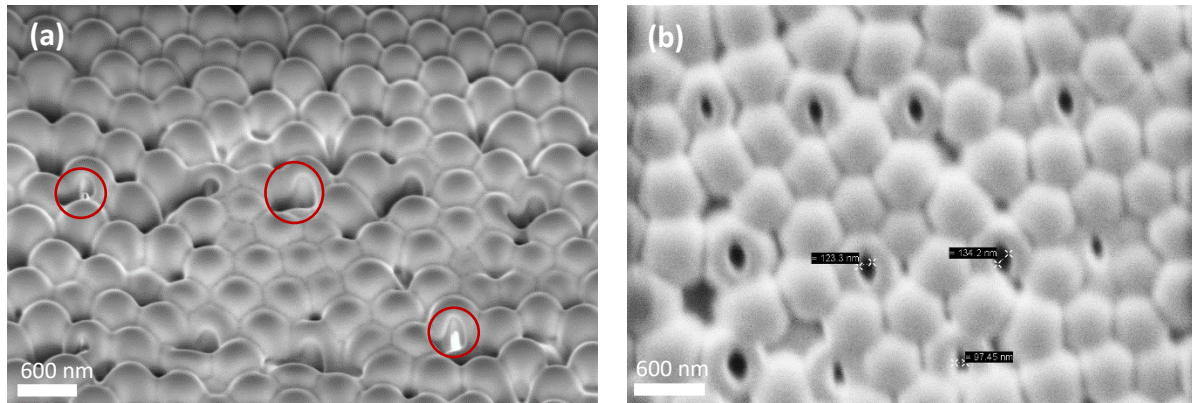


Figure 111 : Cliché des trous obtenus à l'aide du FIB côté culot de la AAO (a) – Image MEB avec un angle de 36° (b) – Cliché FIB du dessus de la même zone, AAO de 80nm de diamètre.

Les alumines poreuses semblent être un matériau approprié pour l'étude en pore unique. Cependant, la croissance des nanotubes reste compliquée. En raison de l'organisation tubulaire de ce matériau, la dépose du catalyseur au fond des nanopores est difficile à réaliser de façon précise. Ceci explique que la croissance ne se fait pas uniquement depuis le fond des porosités mais aussi en surface ou sur les parois du pore. De plus, lors de la création de la membrane il n'est pas certain que les tubes gardent leur orientation verticale car la densité des tubes est plus faible que pour les membranes classiques. L'imbibition de l'intérieur des nanopores d'alumine par la solution de polymère est aussi une étape complexe. Enfin, l'étape consistant à retirer l'aluminium sur la partie basale est très exothermique et peut entraîner la rupture de l'intégrité du matériau.

Pour toutes ces raisons, la mise en œuvre d'une membrane dont les NTC croissent depuis le fond des porosités de l'AAO est assez complexe. Aussi, l'obtention d'un nanotube de carbone unique est abandonnée pour cette structure.

Le matériau reste très intéressant pour étudier la conduction ionique directement à l'intérieur des nanopores de l'AAO. Nous pouvons aussi étudier les comportements pour des diamètres de pores et des surfaces différentes entre les AAO et les NTC-VA.

c) Membrane NTC-VA avec dépôt d'argent

La dernière technique envisagée dans le but d'obtenir un matériau avec un seul nanotube de carbone ouvert est résumée sur la Figure 112. Cette stratégie consiste à réaliser une croissance de NTC sur un support classique et d'obtenir une membrane comme décrit précédemment, de réaliser une abrasion mécanique au centre de la membrane afin de garder un excès de polymère, augmentant sa résistance mécanique. Au niveau de la zone centrale, les tubes sont ouverts des deux côtés. Un dépôt d'argent est réalisé à l'aide d'un appareil de dépôt par évaporation, le « VCM 600 ». Le dépôt d'argent est d'environ 200 nm sur la partie abrasée permettant de fermer l'ensemble des tubes. Ce dépôt a un double rôle, fermer les NTC-VA et permettre l'évacuation des charges de surfaces lors du réglage de la résolution du faisceau d'ions de gallium et empêcher la dérive du faisceau lors du perçage.

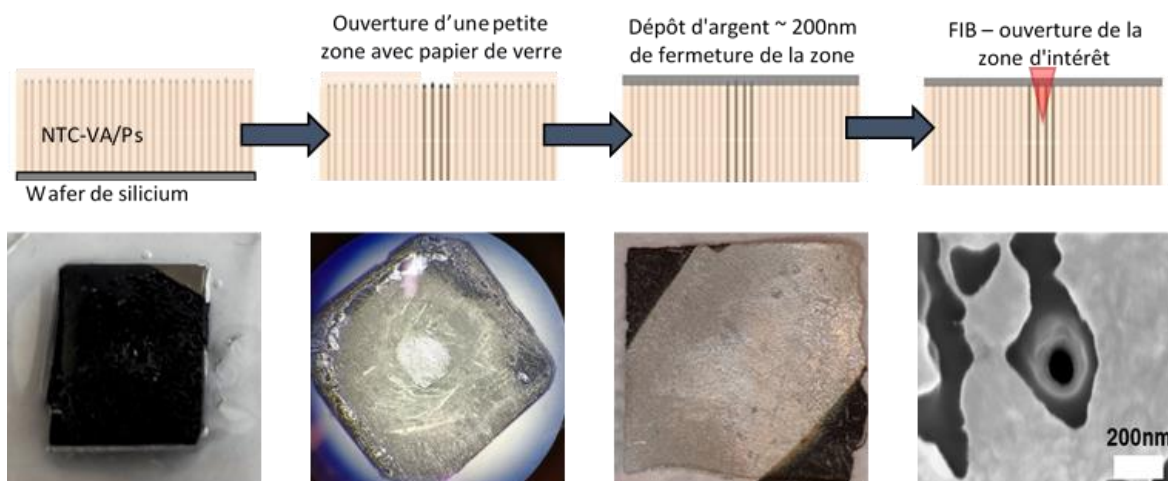


Figure 112 : Schéma des différentes étapes pour obtenir une membrane composée de nanotubes de carbone avec dépôt d'argent et ouverte sur une zone spécifique.

Cette dernière stratégie nous a permis d'obtenir un matériau composé de NTC tous ouverts du côté des pieds des NTC. La possibilité d'ouvrir un nombre de tubes restreint est contrôlée du côté des têtes des NTC à l'aide du FIB en perçant directement à travers le dépôt nanométrique d'argent.

Le dépôt d'argent a aussi été utilisé sur des AAO. Ces dernières ont été achetées chez *inredox*, leur particularité est de reposer sur un support en aluminium plus rigide, et dont une partie centrale a été déjà retirée par l'entreprise. Ainsi, ces AAO sont plus résistantes et les culots à percer sont directement accessibles (Figure 113).

Afin d'augmenter la résistance mécanique de la partie centrale et améliorer la dissipation des charges lors du perçage au FIB, une couche nanométrique d'argent est aussi déposée sur ce matériau. Un tel matériau permettra de comparer les résultats avec notre membrane, il sera aussi possible d'étudier l'impact de la variation du diamètre du pore et de l'effet de surface différents des NTC-VA.

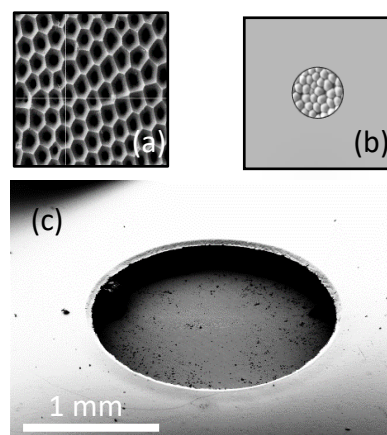


Figure 113 : Schéma représentant (a) côté supérieur ouvert des pores de l'AAO, (b) Côté inférieur ou les culots reposent sur de l'aluminium sauf au centre, (c) image MEB du côté (b).

C. Approche nanométrique

Les mesures de conductivité en pore unique ont pour objectif d'obtenir une mesure de la conductivité plus précise. Lors des mesures effectuées en Swagelok, le nombre de tubes ouverts est grandement approximé. Il est aussi nécessaire d'utiliser des séparateurs microporeux afin d'isoler électriquement la membrane des NTC-VA des collecteurs de courant. Dans le cas de cette étude, il est possible de s'affranchir des séparateurs et le nombre de tubes ouverts est maîtrisé grâce à l'utilisation du FIB.

Des différents matériaux qui ont été présentés lors de la section précédente : la membrane de NTC-VA avec dépôt d'argent et l'alumine poreuse sur son support d'aluminium sont les matériaux qui sont utilisées pour cette étude.

1. Principe

La conductivité σ d'une solution électrolytique correspond à sa capacité à conduire l'électricité. Elle est exprimée en Siemens par centimètre ($S \cdot cm^{-1}$). Dans ce cas il est possible de représenter le nanopore comme une résistance dans un circuit électrique (Figure 114).

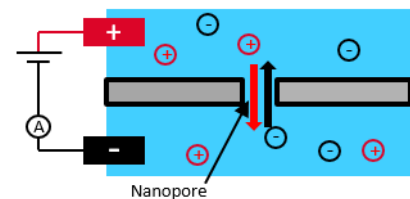


Figure 114 : Schéma d'un nanopore dans un bain électrolytique.

Le courant ionique qui traverse le nanopore est généré via l'application d'une tension entre les électrodes immergées dans des solutions électrolytiques de chaque côté de la membrane. Les électrodes les plus utilisées dans les mesures de *patch-clamp* sont les électrodes argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl). Ces électrodes sont obtenues par l'immersion de fils d'argent dans une solution de javel commerciale pendant plusieurs minutes, jusqu'à noircissement de ces dernières. Les courants mesurés correspondent à la polarisation des électrodes. Les ions viennent s'adsorber à la surface des électrodes. Les charges s'accumulent en se répartissant sur la surface, avec un comportement semblable à la charge d'un condensateur.

La cellule utilisée pour ces mesures est illustrée sur la Figure 115.

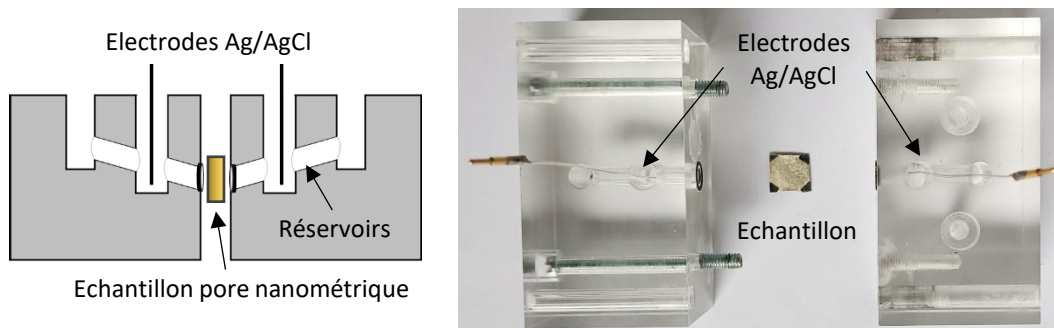


Figure 115 : Schéma et image représentant la cellule électrochimique utilisée.

En appliquant une tension, il va être possible de mesurer un courant qui va dépendre de la résistance du pore et donc de ses caractéristiques, diamètre et longueur. Ces caractéristiques sont en parties déterminées à l'aide du FIB. La longueur est considérée à 100 μm comme pour les différentes expériences menées jusqu'à présent.

Un électrolyte qui n'est pas impacté par le confinement nanométrique est utilisé pour vérifier la taille de trou attendue. Il est possible de déterminer la résistance ou la conductance ($G = 1/R$) théoriquement attendue pour la dimension du pore, en estimant de façon approximative le nombre de tubes et ainsi la surface spécifique. La formule utilisée est la suivante :

$$G_{\text{confiné}} = 1/R_{\text{confiné}} = \frac{S_{\text{NTC ouverts}}}{l_{\text{NTC}}} \times \sigma_{\text{bulk}}$$

Équation 44

G la conductance en Siemens, S (en cm^2) la surface de l'ensemble des tubes présents dans le pore obtenu au FIB. Pour cette expérience en pore unique de taille nanométrique l (en cm) correspond à la longueur du pore. La distance entre les deux électrodes est négligeable puisque qu'il a très peu d'impact sur la mesure comparée à la taille du pore. Enfin σ_{bulk} , la conductivité *bulk* de l'électrolyte non impactée par le confinement nanométrique. Une solution de KCl diluée est utilisée comme électrolyte de référence. Nous faisons ici l'hypothèse que sa conductivité n'est pas modifiée sous confinement.

Dans un second temps, l'électrolyte d'intérêt, dont on cherche à déterminer la conductivité, est utilisé. Une mesure de conductance est de nouveau effectuée, il est alors possible de déterminer une conductivité de cet électrolyte lorsqu'il est confiné, à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma_{\text{électrolyte confiné}} = \sigma_{\text{KCl bulk}} \times \frac{G_{\text{électrolyte confiné}}}{G_{\text{KCl confiné}}}$$

Équation 45

La conductivité de l'électrolyte sous confinement est déterminée. Un rapport entre cette conductivité sous confinement et la conductivité du même électrolyte en *bulk* permet d'obtenir une valeur de gain sous confinement :

$$\text{Gain} = \frac{\sigma_{\text{électrolyte confiné}}}{\sigma_{\text{électrolyte bulk}}}$$

Équation 46

Cette formule ne nous fournit aucune information concernant les fluctuations de densité ou de charges au sein du pore. Pour cela il faut s'intéresser aux spectres de densité de puissance qui nous renseignent sur le type de bruit présent au sein du pore nanométrique.

2. Densité spectrale de puissance

Par conductimétrie il est possible de mesurer l'évolution du courant ionique dans un nanopore en fonction du temps. Comme toutes mesures physiques cette mesure peut être soumise à

une perturbation par différents bruits. Afin d'expliquer les phénomènes pouvant entraîner les gains de conductivité au sein du nanopore, il est nécessaire de comprendre les origines de ces bruits. En analysant un signal de courant en fonction du temps, il est possible d'obtenir un spectre de densité de puissance. Pour cela, plusieurs opérations mathématiques sont nécessaires. Il faut réaliser une transformée de Fourier de ce signal, puis le module de cette transformée est mis au carré et le tout est divisé par la durée du signal. Grâce à ces opérations mathématiques une courbe de densité spectrale du signal permet de différencier les différents types de bruits dans le système étudié.

Nous pouvons citer trois types de bruits différents :

- Le bruit blanc qui va être indépendant de la fréquence,
- Le bruit rouge avec une dépendance à la fréquence de $1/f^2$,
- Le bruit rose avec une dépendance à la fréquence de $1/f$.

La Figure 116 représente les différents types de bruits issus de signaux simples simulés pour le bruit blanc, rouge et un bruit rose mesuré expérimentalement ainsi que leurs densités spectrales de puissance respectives, d'après les travaux de thèse de C. Tasserit¹⁷⁴.

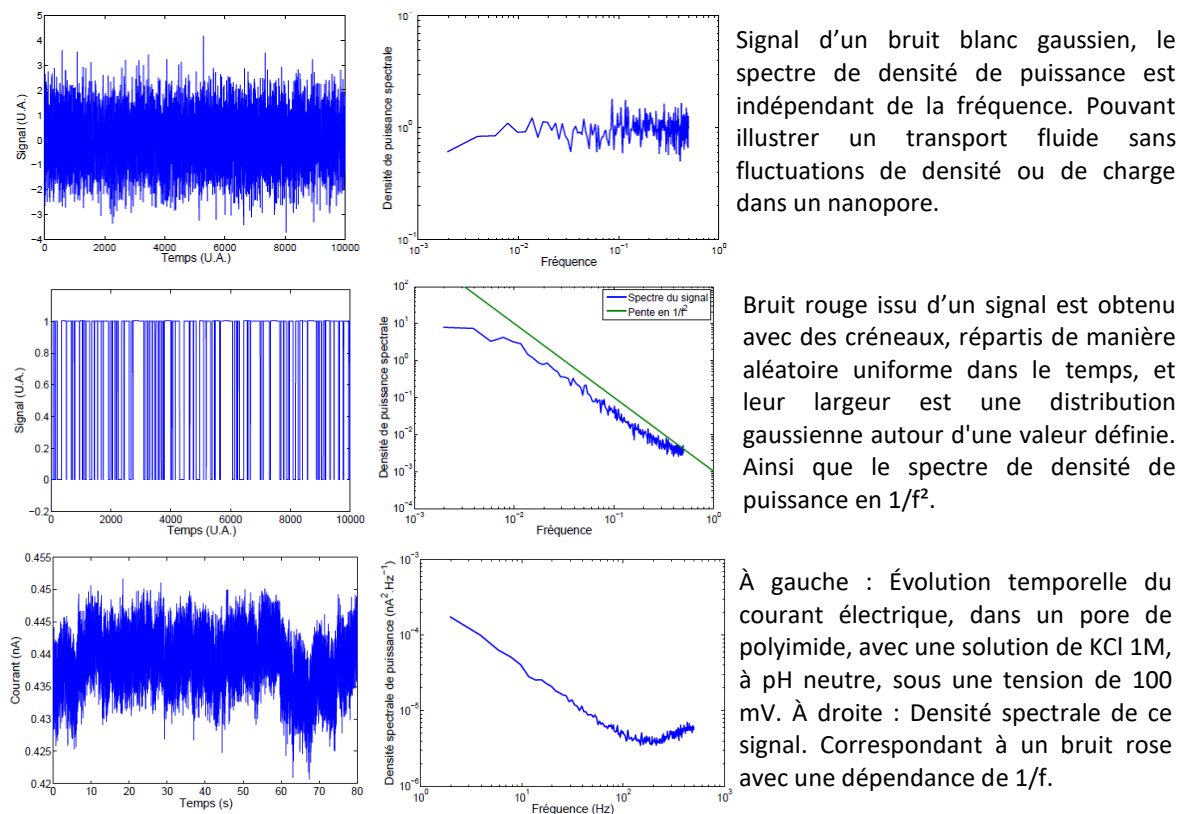


Figure 116 : Différents types de signaux et leur spectre de densité de puissance correspondant d'après C. Tasserit¹⁷⁴.

Les origines du bruit rose sont multiples, mais il est admis qu'il caractérise les fluctuations à relaxation lente. En régime permanent, la vitesse de chaque ion est déterminée par l'équilibre entre la force électromotrice et les frottements dus à la viscosité. L'intensité du courant est proportionnelle au produit de la charge transportée et de la vitesse des ions. Or, la vitesse des ions est elle-même proportionnelle à la charge transportée, ainsi qu'au champ électrique

ressenti. Ainsi, le bruit rose nous renseignera essentiellement sur les possibles changements d'organisation de cet électrolyte dans les nanopores, impactant fortement les frottements dus à la viscosité.

Pour permettre ces mesures de hautes précisions, généralement en nano-ampère voire du pico-ampère suivant la taille du pore, un système de mesure a été mis au point par le Dr. Didier Lairez (Laboratoire des solides irradiés, Institut Polytechnique de Paris et chercheur associé au laboratoire Léon Brillouin).

Un document qui explique le fonctionnement de la mesure et de l'appareil est disponible en annexe.

3. Mesures expérimentales

Différents électrolytes ont été étudiés par cette technique de mesure. Le OMIM TFSI avec 1M de LiTFSI, le POE 500 avec LiTFSI ([EO]:[Li] = 25) et une solution aqueuse de référence de chlorure de potassium à une concentration de 2×10^{-2} M.

Ces différentes solutions ont été mesurées à l'aide de l'électrode de mesure de *bulk* composée de plaques de platine (Jenway™) afin de déterminer leurs conductivités en *bulk*. (Tableau 16)

	Résistance (Ω)	Conductivité ($S \cdot cm^{-1}$)
OMIM TFSI - 1M LiTFSI	2730 ± 52	$(3,66 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
POE 500 $g \cdot mol^{-1}$ - [EO]:[Li] = 25	2040 ± 50	$(4,89 \pm 0,12) \times 10^{-4}$
KCl - 2×10^{-2} M	370 ± 20	$(2,70 \pm 0,1) \times 10^{-3}$

Tableau 16 : Valeurs de résistances et de conductivités pour les différents électrolytes utilisés.

Nous avons choisi de prendre une concentration en KCl faible afin d'avoir une conductivité proche des électrolytes d'intérêts, et s'affranchir de tout effet possible de confinement sur cette solution

a) OMIM TFSI : un liquide ionique

Déjà abordé lors de I.C.4.b)(2) les liquides ioniques disposent d'une organisation particulière en *bulk*, la diffusion à longue distance au sein des liquides ioniques est amoindrie par la tortuosité qui résulte de cette nanostructuration.

Ils disposent de domaines hétérogènes à l'échelle nanométrique. Des expériences à l'aide de techniques neutroniques ont permis de mettre en évidence un pré-pic entre 0,2 et 0,5 \AA^{-1} . Ce pré-pic est attribué à l'organisation nanométrique des liquides ioniques. Il est observable sur la Figure 118, où deux liquides ioniques sont représentés, le 1-Butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (BMIM TFSI) et le 1-Méthyl-3-octyl-imidazolium-tétrafluoroborate (OMIM BF_4). (Figure 117)

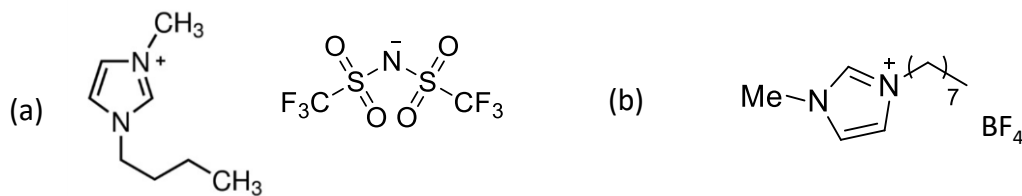


Figure 117 : Formules chimiques (a) BMIM TFSI (b) OMIM BF₄.

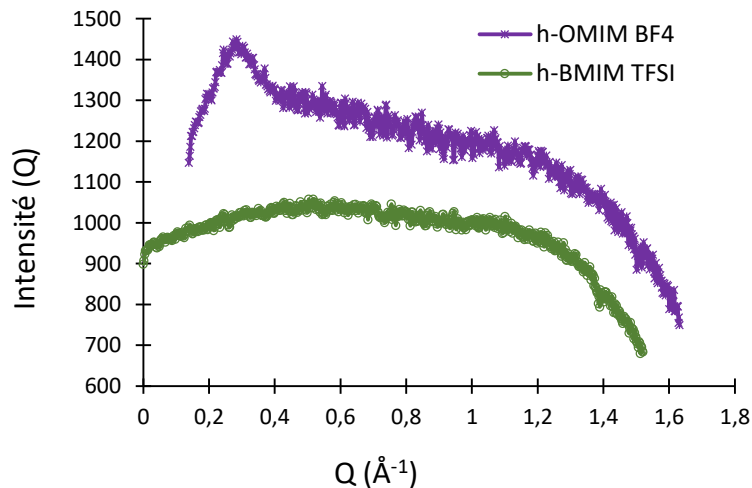


Figure 118 : Spectre représentant l'intensité en fonction de Q pour OMIM BF₄ (en violet) et BMIM TFSI (en vert).

Pour ces deux spectres le pré-pic correspondant à l'organisation nanométrique du liquide ionique en *bulk* est visible uniquement pour le OMIM BF₄ à environ 0,3 Å⁻¹. Ce pré-pic montre que ce LI est plus structuré à l'échelle nanométrique que le BMIM TFSI. Pour le BMIM TFSI le ce pré-pic est absent, ce qui suggère que la longueur des chaînes a un impact prépondérant sur l'organisation nanométrique.

Afin d'étudier l'effet du confinement sur le BMIM TFSI des simulations de la dynamique moléculaire ont été effectuées par le Dr. P. Judeinstein du laboratoire Léon Brillouin. Pour cette étude, il s'est intéressé à la simulation d'un nanotube de carbone de rempli par le liquide ionique BMIM TFSI 1M LiTFSI. (Figure 119)

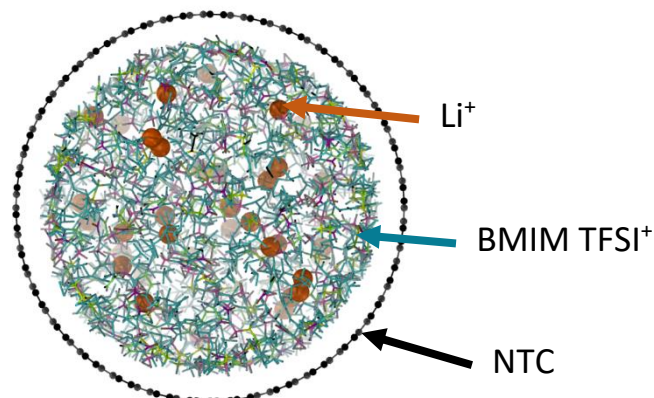


Figure 119 : Image d'un NTC (en noir) rempli de BMIMTFSI (bâtonnets verts et violets), avec une concentration de 0,8 M en sels de lithium. Les cations de lithium apparaissent en orange foncée.

Ces simulations de dynamique moléculaire peuvent permettre de tracer des courbes de densité de matière à l'intérieur d'un tube de NTC de 4 nm de diamètre. De cette manière, il est possible de simuler la façon dont le liquide ionique occupe l'espace dans le tube.

La Figure 120 représente la densité d'électrons normalisée pour le lithium, le BMIM et le TFSI en fonction de la taille du tube.

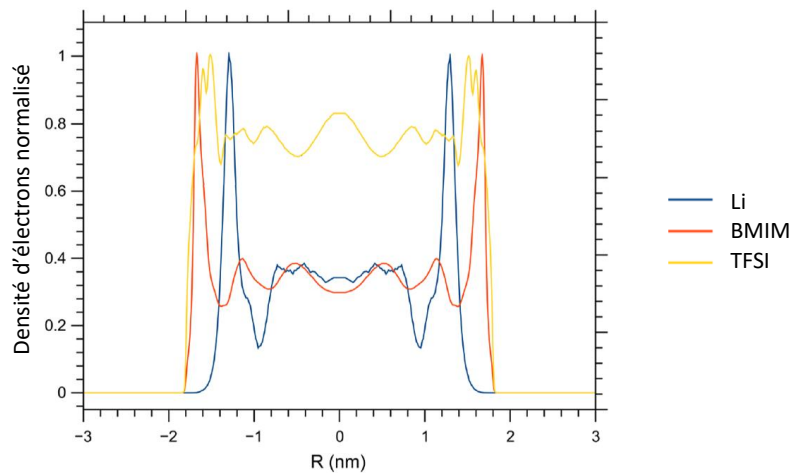


Figure 120 : Courbe issue de la simulation représentant la densité d'électrons normalisée pour le Lithium (en bleu), le BMIM (en orange) et le TFSI (en jaune).

Cette représentation permet de mettre en évidence une répartition particulière des différents éléments du liquide ionique. Ces derniers s'organisent en zone concentrique sur la paroi interne du NTC. Cette organisation permet d'obtenir des zones préférentielles où le lithium peut diffuser rapidement.

Ainsi nous avons montré :

- le spectre représentant l'absence d'un pré-pic d'organisation en *bulk* du BMIM TFSI,
- la simulation permettant d'attester d'une organisation possible du liquide ionique au sein d'un tube de 4 nm.

Ces deux résultats laissent penser qu'il existe une organisation particulière du liquide ionique au sein du tube de NTC même si la nanostructuration en *bulk* est peu importante.

Il est envisageable pour un LI dont la chaîne alkyle est plus longue, comme pour le OMIM TFSI, et qui dispose d'une nanostructuration en *bulk* importante, une répartition des composants similaire à celle observée pour le BMIM TFSI. La frustration de l'auto-organisation pour ce liquide ionique pourrait être encore plus importante que pour le BMIM TFSI et engendrerait certainement des zones où le lithium diffuserait encore plus rapidement. Cette hypothèse mènerait alors à des gains de conductivité ionique importants lorsque le LI est confiné dans un tube de 4 nm.

C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier par cette technique la conductivité ionique du OMIM TFSI avec 1 M LiTFSI.

b) Mesures avec un liquide ionique : OMIM TFSI à 1M de LiTFSI

(1) Membrane NTC-VA avec dépôt d'argent

Ce liquide ionique est utilisé dans un premier temps car il montre des gains de conductivité importants sous confinement nanométrique dans les membranes de NTC-VA. Ce travail a été réalisé en parallèle des travaux de thèse par Nino Modesto. Il a montré que sous confinement, la dynamique moléculaire était plus importante et qu'il était aussi possible d'observer des gains de conductivité encore plus importants qu'avec le POE 500 [EO]:[Li] = 25.

Cette expérience a été réalisée plusieurs fois avec différents échantillons. Le Tableau 17 répertorie les membranes en fonction de la taille de la zone ouverte obtenue au FIB, avec les différentes valeurs de conductivité attendue et mesurée ainsi que les gains de conductivité. Dans ce tableau des différences très importantes entre la conductivité théoriquement attendue et la conductivité mesurée de la solution de référence KCl 2×10^{-2} M sont observables. La conductivité théorique est calculée en fonction de la taille de la zone ouverte et de l'estimation du nombre de NTC-VA présents (pour une densité de NTC-VA de : 1×10^{12} cm⁻² au niveau des zones denses)). Si cet écart de conductivité est trop important comme pour les échantillons n° 1, 2, 3, 4, 6 et 7 la membrane peut être considérée comme cassée ou fissurée (cases surlignées en rouge). Ces cassures peuvent se produire lors de sa mise en place dans la cellule de mesure. Les fissures sont parfois même observables après le dépôt d'argent comme sur la Figure 121, où une fissure est observable sur l'échantillon n°1. Il est imaginable que cette fissure ne soit pas forcément traversante, toutefois lors de l'insertion dans la cellule électrochimique il est possible qu'elle facilite la formation d'une fissure plus importante. Les valeurs obtenues avec de telles membranes ne sont pas exploitables.

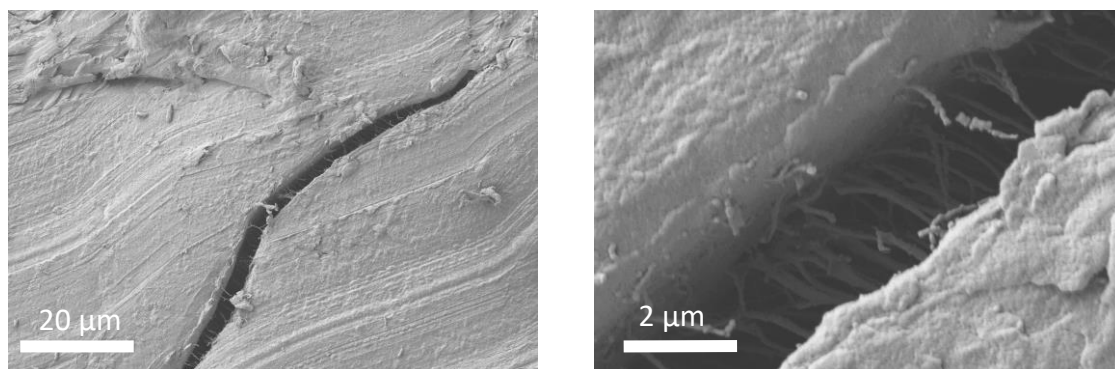
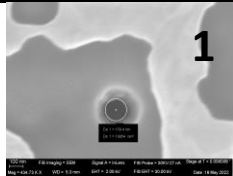

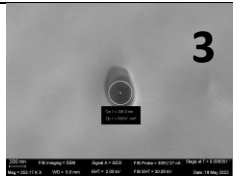
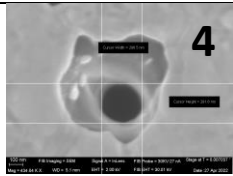
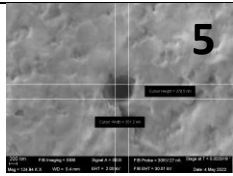


Figure 121 : Images MEB d'une fissure observée après le dépôt d'argent sur l'échantillon n°1.

Lorsque cet écart est moins important comme pour l'échantillon n°5, il est possible de considérer que l'écart entre la conductivité théorique et la conductivité déterminée expérimentalement peut être dû à une densité de NTC-VA plus importante dans la zone où le trou est effectué. En effet, l'écart observé entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est moins important que pour les échantillons précédents. Un autre paramètre impacte la mesure, c'est la longueur des tubes dans la membrane. La valeur par défaut est de 100 µm mais il est envisageable que certaines membranes soient plus courtes.

Concernant les échantillons n°8, 9, 10 et 11, la conductivité théorique et la conductivité mesurée sont suffisamment proches pour considérer un confinement de l'électrolyte. Ces différents échantillons peuvent être exploités (cases surlignées en vert).

Image MEB de l'échantillon	Dimension de la surface ouverte (cm ²)	Nombre approximatif de tubes (Dt=1×10 ¹² tubes.cm ⁻²)	Aire de l'ensemble des tubes (∅=4,1 nm)	Conductance théorique - KCl 2×10 ⁻² M (S) (σ=2,7×10 ⁻³ S.cm ⁻¹)	Conductance mesurée - KCl 2×10 ⁻² M (S)	Conductance mesurée – OMIM Tfsi 1M Li Tfsi (S)	Conductivité estimée OMIM Tfsi 1M Li Tfsi confinée (S.cm ⁻¹)	Gain de conductivité sous confinement
 1	1,99×10 ⁻¹⁰	198	2,62×10 ⁻¹¹	7,08×10 ⁻¹²	1,33×10 ⁻⁵	5,31×10 ⁻⁶	1,08×10 ⁻⁶	3
 2	5,14×10 ⁻¹⁰	514	6,79×10 ⁻¹¹	1,83×10 ⁻¹¹	2,01×10 ⁻⁷	6,67×10 ⁻⁸	8,93×10 ⁻⁴	2,4
 3	6,16×10 ⁻¹⁰	615	8,13×10 ⁻¹⁰	2,19×10 ⁻¹¹	1,12×10 ⁻⁸	1,71×10 ⁻⁹	4,12×10 ⁻⁴	0,4
 4	7,07×10 ⁻¹⁰	706	9,33×10 ⁻¹¹	2,52×10 ⁻¹¹	1,50×10 ⁻⁶	1,43×10 ⁻⁸	2,57×10 ⁻⁵	7×10 ⁻³
 5	9,62×10 ⁻¹⁰	962	1,27×10 ⁻¹⁰	3,43×10 ⁻¹¹	3,47×10 ⁻⁹	1,43×10 ⁻⁸	1,11×10 ⁻²	30

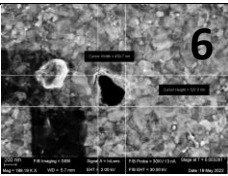
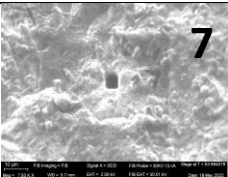
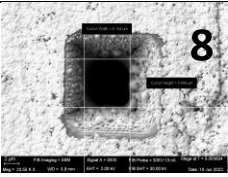
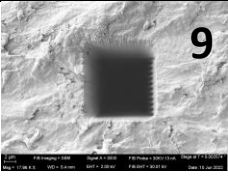
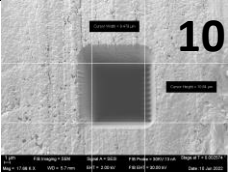
	$1,40 \times 10^{-9}$	1400	$1,85 \times 10^{-10}$	$4,99 \times 10^{-10}$	$3,40 \times 10^{-8}$	$5,37 \times 10^{-8}$	$4,26 \times 10^{-3}$	11,7
	$2,41 \times 10^{-7}$	$2,41 \times 10^5$	$3,18 \times 10^{-8}$	$8,59 \times 10^{-8}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{-6}$	$6,79 \times 10^{-4}$	1,9
	$3,71 \times 10^{-7}$	$4,02 \times 10^5$	$5,30 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-8}$	$5,21 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-8}$	$8,66 \times 10^{-3}$	23,7
	$4,02 \times 10^{-7}$	$8,10 \times 10^5$	$1,07 \times 10^{-7}$	$2,89 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-8}$	$1,47 \times 10^{-8}$	3×10^{-3}	8,2
	$8,10 \times 10^{-7}$	9×10^5	$1,19 \times 10^{-7}$	$3,21 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^{-6}$	$2,89 \times 10^{-3}$	7,9
11	1×10^{-6}	1×10^6	$1,37 \times 10^{-7}$	$3,56 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-6}$	$3,30 \times 10^{-3}$	9

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des mesures de gains effectuées avec OMIM TFSI 1 M LiTFSI après obtention d'une zone ouverte au FIB.

Le gain de conductivité est obtenu en déterminant la conductivité de l'électrolyte sous confinement. Il peut se calculer de la manière suivante :

$$\sigma_{LiConfiné} = \sigma_{KClBulk} \times \frac{G_{LI-Confiné}}{G_{KCl-Confiné}}$$

Équation 47

Avec :

- $\sigma_{LiConfiné}$ la conductivité du OMIM TFSI 1M LiTFSI confiné dans les NTC-VA
- $\sigma_{KCl Bulk}$ la conductivité du KCl obtenue à l'aide de L'électrode de mesure de *bulk* composée de plaques de platine (Jenway™)
- σ_{LiBulk} la conductivité du OMIM TFSI 1M LiTFSI obtenue à l'aide de L'électrode de mesure de *bulk* composée de plaques de platine (Jenway™)
- $\sigma_{KClConfiné}$ la conductivité du KCl confiné dans les NTC-VA.

La mesure du gain est obtenue par le rapport suivant :

$$Gain\ de\ conductivité = \frac{\sigma_{LiConf}}{\sigma_{LiBulk}}$$

Équation 48

De cette manière, des gains de conductivité du liquide ionique sous confinement dans les NTC-VA sont observables.

Il semble exister deux valeurs de gain : pour les échantillons 9,10 et 11, le gain obtenu est inférieur à 10 alors que pour les échantillons 5 et 8 le gain semble être plus proche de 25. Cet écart de gain peut être expliqué de plusieurs façons :

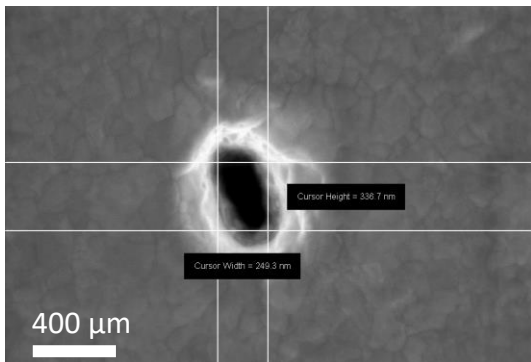
- La présence de fissures de petites tailles pour les échantillons 9, 10 et 11 pouvant amener à deux types de conductivité ionique au sein de la membrane. Une partie de la conductivité ionique mesurée résulterait de la présence du LI dans ces petites porosités non souhaitées autre que les NTC-VA. L'autre partie du LI quant à lui serait confiné au sein des nanotubes et entrainerait ce gain moins marqué que pour les deux autres échantillons 5 et 8.
- Concernant les échantillons 5 et 8 le LI serait uniquement confiné au sein des NTC-VA, amenant ainsi à des gains plus importants et se rapprochant des mesures de conductivité effectuées en Swagelok par Nino Modesto lors de ses travaux de thèse.

Deux échantillons se démarquent particulièrement par une conductance théorique et une conductance mesurée très proche, l'échantillon 8 et 9. L'ensemble des résultats confirme un gain de conductivité du OMIM TFSI 1M LiTFSI au sein des nanotubes de carbone. Sur l'ensemble des mesures considérées comme exploitables (ech. n°5,8,9,10 et 11) nous déterminons un gain de 16 ± 4 .

(2) Mesures complémentaires avec des AAO

En parallèle de ces mesures au sein de ces membranes NTC-VA, des mesures au sein d'AAO ont aussi été effectuées. Ces AAO correspondent à celles présentées sur les Figure 122 et Figure 123. La structure de la AAO est fermée et repose sur un support en aluminium renforçant sa résistance mécanique. Le support en aluminium n'est pas présent au centre de la AAO côté basale. Un dépôt d'argent supplémentaire est effectué afin d'assurer une étanchéité et de permettre une bonne évacuation des charges lors du perçage aux ions lourds du FIB.

Deux diamètres de pores ont été étudiés 5 nm et 40 nm, présentées ci-dessous.



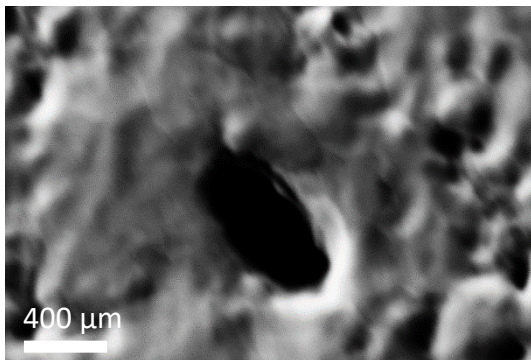
Caractéristiques AAO 5 nm \varnothing :

- Surface ouverte au FIB $\approx 2,57 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$
- Soit 230 pores de 5 nm (densité $9 \times 10^{11} \text{ pores.cm}^{-2}$)
- $L_{\text{pore}} = 6 \text{ }\mu\text{m}$

- $G_{\text{KCl}} \text{ mesurée} = 6 \times 10^{-12} \text{ S}$
- $G_{\text{LI}} \text{ mesurée} = 1,1 \times 10^{-12} \text{ S}$

Gain de conductivité = 14 ± 2

Figure 122 : Image MEB d'un trou obtenu au FIB sur une AAO de 5 nm de diamètre.



Caractéristiques AAO 40 nm \varnothing :

- Surface ouverte au FIB $\approx 1,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$
- Soit 18 pores de 40 nm (densité $1 \times 10^{10} \text{ pores.cm}^{-2}$)
- $L_{\text{pore}} = 3 \text{ }\mu\text{m}$

- $G_{\text{KCl}} \text{ mesurée} = 7,21 \times 10^{-9} \text{ S}$
- $G_{\text{LI}} \text{ mesurée} = 1,04 \times 10^{-9} \text{ S}$

Gain de conductivité = $1 \pm 0,5$

Figure 123 : Image MEB d'un trou obtenu au FIB sur une AAO de 40 nm de diamètre.

Cette expérience sur ces AAO de diamètres différents permet de montrer qu'il est possible d'obtenir un gain de conductivité de 14 ± 2 pour une AAO de 5 nm de diamètre. Pour un diamètre de pore de 40 nm aucun gain de conductivité n'est déterminé. Il est à noter que les surfaces des alumines sont différentes de celui des NTC, montrant alors que la surface ne joue peut-être pas un rôle prépondérant sur le confinement de ce liquide ionique. Le phénomène est peut-être principalement physique.

c) Mesures avec le POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25

Afin de vérifier les mesures effectuées en Swagelok sur la membrane séparatrice de NTC-VA, des mesures complémentaires ont été effectuées avec ce système de mesure.

Le raisonnement et l'obtention du gain de conductivité est le même que celui montré précédemment pour le liquide ionique.

Le Tableau 18 récapitule les résultats pour 5 échantillons obtenus de la même manière que précédemment.

Sur les 5 échantillons, 2 semblent être fissurés en raison d'un écart important entre la conductance théorique déterminée et la conductance mesurée pour KCl 2×10^{-2} M. L'échantillon n°3 et n°5, une observation au MEB (Figure 124) lors du perçage de l'échantillon 3 montre un fissure assez importante. Pour les autres échantillons la différence entre la conductance théorique et mesurée est assez proche, laissant penser que les échantillons ne disposent pas de fissures importantes.

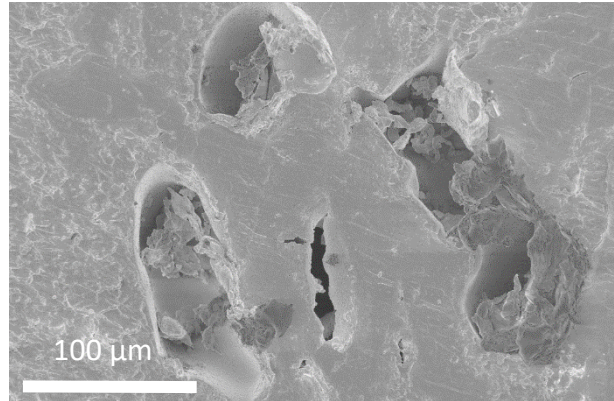


Figure 124 : Image MEB d'une fissure sur l'échantillon n°3 lors du perçage au MEB.

Un gain moyen de $4,3 \pm 0,5$ est déterminé pour les 3 échantillons valables. Cette valeur de gain correspond à celle que nous avons pu déterminer lors de l'étude en Swagelok. Cette mesure met en évidence un gain de conductivité correspondant à un gain de dimension, les nanotubes de carbone permettent un confinement unidimensionnel diminuant la tortuosité et donnent lieu à un seul axe de transport.

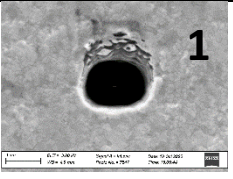
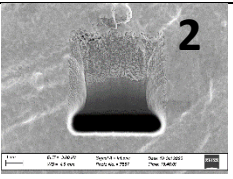
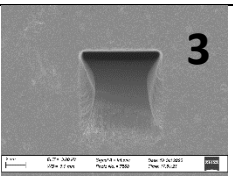
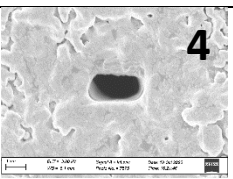
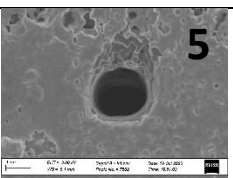
Image MEB de l'échantillon	Dimension de la surface ouverte (cm ²)	Nombre approximatif de tubes (Dt=1×10 ¹² tubes.cm ⁻²)	Aire de l'ensemble des tubes (∅=4,1 nm)	Conductance théorique - KCl 2×10 ⁻² M (S) (σ=2,7×10 ⁻³ S.cm ⁻¹)	Conductance mesurée - KCl 2×10 ⁻² M (S)	Conductance mesurée – POE 500 g.mol ⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li] =25 (S)	Conductivité estimée POE 500 g.mol ⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li] =25 (S.cm ⁻¹)	Gain de conductivité sous confinement
 1	1,8×10 ⁻⁸	1,8×10 ⁴	2,38×10 ⁻⁹	6,42×10 ⁻¹⁰	7,61×10 ⁻⁹	4,39×10 ⁻⁹	1,56×10 ⁻³	3,2
 2	4,7×10 ⁻⁸	4,7×10 ⁴	6,21×10 ⁻⁹	1,68×10 ⁻⁹	5,52×10 ⁻⁹	3,89×10 ⁻⁹	1,9×10 ⁻³	3,9
 3	6×10 ⁻⁸	6×10 ⁴	7,92×10 ⁻⁹	2,14×10 ⁻⁹	2,6×10 ⁻⁶	7,84×10 ⁻⁷	8,14×10 ⁻⁴	1,7
 4	1,63×10 ⁻⁸	1,63×10 ⁴	2,15×10 ⁻⁹	5,82×10 ⁻¹⁰	4,92×10 ⁻⁹	5,24×10 ⁻⁹	2,88×10 ⁻³	5,9
 5	1,77×10 ⁻⁸	1,77×10 ⁴	2,34×10 ⁻⁹	6,31×10 ⁻¹⁰	8,44×10 ⁻⁷	3,37×10 ⁻⁷	1,08×10 ⁻³	2,2

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des mesures de gains effectuées avec 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li] =25 après obtention d'une zone ouverte au FIB.

4. Limite de l'étude single pore

Initialement l'étude du pore unique cherchait à étudier les phénomènes de bruits présents au sein d'un seul NTC. L'étude du bruit aurait rendu possible la compréhension des phénomènes de fluctuations de densités ou de charges au sein d'un nanotube de carbone. Cependant, l'obtention d'un tel matériau avec un seul pore débouchant est difficilement réalisable malgré les différents matériaux testés et l'optimisation du faisceau d'ions lourds. Il est possible qu'au cours de ces expériences nous soyons arrivés à ouvrir ou étudier une très faible quantité de tubes, peut-être moins de 10. Toutefois la conductance résultante pour 10 tubes de 4,1 nm de diamètre serait de $3,56 \times 10^{-13}$ S soit des courants mesurés inférieurs au pico-Ampère pour une solution de KCl de 2×10^{-2} M d'une conductivité de $2,7 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹. Pour pallier à ces très faibles valeurs, différentes solutions peuvent être envisagées :

- Réduire la longueur des NTC au sein de la membrane, des nanotubes de 10 µm voire moins, permettrait d'augmenter de plusieurs facteurs ces valeurs mesurées.
- Travailler à des tensions plus importantes, mais cela pourrait compliquer l'étude en réduisant le temps possible de polarisation des électrodes.
- Travailler avec des solutions disposant de meilleures conductivités ioniques, mais cela semble complexe dans le cas des liquides ioniques ou du POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 qui dispose déjà de bonne conductivité à température ambiante.
- Travailler à des températures plus élevées afin d'augmenter la conductivité.

Aussi, nous avons alors préféré nous orienter vers des surfaces ouvertes de tailles supérieures afin de confirmer les mesures réalisées en Swagelok par spectroscopie d'impédance complexe avec des électrodes bloquantes, en cherchant à nous affranchir du séparateur microporeux.

Après un travail d'élaboration d'un matériau permettant la croissance de nanotubes de carbone, la formation d'une membrane par imbibition d'une solution de polymère, la réalisation d'un perçage par faisceau d'ions lourds et disposant d'une résistance mécanique suffisante pour une étude au sein de la cellule électrochimique, nous avons pu montrer des gains de conductivité similaires à ceux déterminés par spectroscopie d'impédance complexe au sein de la Swagelok.

5. Conclusion et perspectives

Cette expérience similaire à une expérience de *patch-clamp* en biologie, nous a permis de déterminer des gains de conductivité ionique pour deux électrolytes d'intérêts au sein des NTC-VA composant la membrane séparatrice.

Les premières mesures effectuées sur le OMIM TFSI 1M LiTFSI ont permis de montrer deux valeurs de gain de conductivité ionique. Ces valeurs sont celles des échantillons n°8 et n°9 qui montrent une mesure de la conductance de KCl très proche de celle attendue théoriquement. Pour l'échantillon n°9 un gain de 8 a été obtenu. Concernant l'échantillon n°8 un gain supérieur à 20 a été déterminé, mettant en évidence un réel impact du confinement nanométrique au sein des pores de NTC pour ce liquide ionique. Ces mesures ont aussi permis

de vérifier les mesures expérimentales effectuées par Nino Modesto durant ses travaux de thèse. Il a déterminé des gains similaires suivant le même raisonnement que cette étude effectuée sur le POE 500 g.mol⁻¹.

Concernant le POE 500 g.mol⁻¹ LiTFSI [OE]:[Li]=25 des gains de conductivité ont pu aussi être mis en évidence par cette expérience. Le gain moyen déterminé pour les trois échantillons considérés comme valables est de 4,3. Ce gain est similaire à celui qui a pu être déterminé au sein des Swagelok lors de l'étude en électrode bloquante et après soustraction de la composante des *DW* de part et d'autre de la membrane séparatrice. Ces mesures valident alors l'hypothèse de mesure effectuée lors de l'étude du système global.

Des caractérisations au MEB des échantillons après ces mesures en nombre de pore ouvert contrôlé permettraient de valider ces mesures. Avec par exemple, la détermination de la longueur de tubes exacte au niveau de la zone ouverte pour les échantillons qui pourrait réduire les incertitudes de mesures sur ces membranes séparatrices composées de NTC-VA.

Quelques perspectives :

- Utilisation d'une cellule avec zone d'étude plus réduite et permettant un meilleur maintien de l'échantillon sans risque de le détériorer.
- Utilisation d'une cellule avec des réservoirs plus petits et pas forcément à l'atmosphère, permettant des études plus longues sans modification du système due à l'atmosphère.
- Utilisation d'un système en température.
- Obtention d'un matériau d'usinage plus maîtrisé, avec une ouverture du polymère et des tubes par ablation laser.
- Tester différentes concentrations de sels de lithium pour montrer si le confinement peut avoir un impact
- Réaliser des mesures supplémentaires pour différents diamètres d'AAO, et montrer à partir de quelle valeur de diamètre le confinement nanométrique n'est plus observable.
- Essayer différents liquides ioniques pour savoir si la longueur des chaînes alkyles a un impact sur le confinement et sur le gain de conductivité.

V. Conclusion générale et perspectives

Ici, nous proposons un nouveau type de séparateur de batteries Lithium Métal Polymère (LMP). Il est composé de Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés (NTC-VA) piégés dans une matrice polymère. L'âme des NTC, d'un diamètre inférieur à 5 nm, permet le confinement d'un électrolyte liquide.

Dans les systèmes LMP déjà développés, l'électrolyte de référence est un POE de 35 kg.mol⁻¹. Cependant, pour de bonnes performances en conduction, il est nécessaire de maintenir l'accumulateur à 80°C, une température supérieure au point de fusion du POE *bulk* (60°C). Le bilan énergétique et donc économique du dispositif n'est pas optimal : il s'agit d'une limitation technologique majeure. De plus, l'utilisation de POE de haut poids moléculaire, qui confère au séparateur des propriétés mécaniques suffisantes est très défavorable en termes de conductivité.

Dans ce projet, nous avons choisi de mettre en œuvre un électrolyte ayant une bonne conductivité ionique et se présentant sous forme liquide à température ambiante : le POE 500 g.mol⁻¹. Nous le chargeons en sels de lithium (LiTFSI [EO]:[Li]=25) et le confinons au sein d'un réseau poreux matérialisé par les cœurs de NTC macroscopiquement orientés constitutifs d'une membrane séparatrice polymère-composite à base de NTC-VA (Figure 125).

Notre objectif est d'associer plusieurs propriétés :

- La tenue mécanique du dispositif est assurée par la membrane.
- L'utilisation de POE liquide (500 g.mol⁻¹) à température ambiante qui, grâce à sa faible viscosité, permet une diffusion rapide des ions lithium.
- La conduction ionique unidimensionnelle (1D) de l'électrolyte d'une électrode à l'autre à travers les pores.
- L'abaissement significatif du point de fusion par effet Gibbs-Thomson *i.e.* décaler T_M , le point de fusion d'un matériau, vers les basses températures selon $\Delta T_M \approx 1/d$ où d est la taille caractéristique d'un pore.

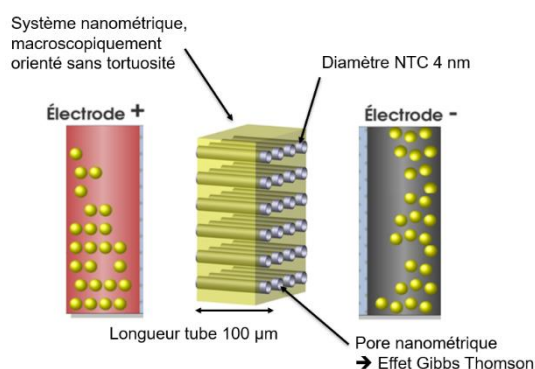


Figure 125 : Séparateur de batterie tout-solide proposé dans ce travail : une matrice polymère composite nanoporeuse à base de NTC-VA.

Nous réalisons la croissance de tapis de NTC-VA sur un *wafers* de silicium. Nous y avons préalablement déposé une couche nanométrique d'alumine (Al₂O₃) par dépôt de couche atomique (ALD) puis une couche nanométrique de fer par évaporation par faisceau

d'électrons (*e-beam*). L'utilisation d'un procédé de croissance par dépôt chimique en phase vapeur assisté par filaments chauds (*HF-CVD*) permet d'obtenir des NTC verticalement alignés. Leur hauteur est contrôlée par le temps d'activation des filaments chauds. Grâce à ces dépôts et ces conditions de croissance particulières, nous obtenons une haute densité de tubes (3×10^{11} tubes.cm⁻²).

Nous déterminons la morphologie de ces tapis de NTC par une étude couplée de microscopie (MEB et MET) et de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). Les résultats ces deux techniques sont cohérents et permettent de déterminer le diamètre interne des NTC (41 ± 3 Å), leur distribution en nombre de parois (de 2 à 6), le diamètre des *bundles* (150 ± 40 Å) et leur écartement (de 200 à 1000 Å).

Une spécificité essentielle pour l'application que nous visons est que l'âme des tubes ne soit pas obstruée ni par des traces résiduelles de catalyseur ni par des défauts internes de structure (parois « bambou »). Les NTC que nous produisons sont ouverts à leur base (pied), et fermés au niveau de leur partie supérieure (tête). Cette propriété permet, lors du passage à une membrane, de réaliser une imbibition de l'espace inter-tubes par une solution de polymère sans altérer le caractère vide du cœur des NTC. Après évaporation du solvant, la matrice polymère est dissociée du *wafers* basal et le côté tête est abrasé mécaniquement. L'excès de polymère étant éliminé et les têtes des NTC affleurantes ouvertes, nous aboutissons à une membrane aux pores débouchants.

Pour tirer part d'effets isotopiques en spectroscopies neutroniques et RMN, il est important que le polymère constitutif de la membrane soit deutérable. Nous utilisons donc du polystyrène (PS). Des mesures d'angles de contact montrent que le POE 500 g.mol⁻¹ mouille efficacement la surface de la membrane à base de PS. Cette propriété est importante pour envisager une imbibition des pores.

L'imbibition du cœur des tubes par l'électrolyte est contrôlée par imagerie neutronique. Nous tirons parti des propriétés isotopiques fortes de la diffusion de neutrons : l'électrolyte est hydrogéné et le PS deutéré (PS-d). Nous singularisons ainsi les informations relatives à l'électrolyte confiné au sein du système composite que constitue la membrane NTC. Nous observons, à l'échelle de quelques microns, le processus d'imbibition de la membrane NTC au cours du temps et contrôlons que ce phénomène n'a pas lieu dans une membrane PS dépourvue de NTC. Cette expérience nous permet de conclure que l'électrolyte peut être confiné au sein du cœur des NTC.

Cette propriété est également contrôlée à l'échelle nanométrique par microscopie (MEB/EDX) et diffusion Raman. Pour une bonne qualité d'observation, l'échantillon de membrane NTC est obtenu par ultra-cryomicrotomie. Les atomes le composant étant trop légers, le POE n'est pas observable. Ces expériences ont donc été réalisées sur du OMIM TFSI avec 1M de LiTFSI. Nous montrons la présence d'atomes composant le liquide ionique (fluor, oxygène, soufre) dans les faisceaux de NTC-VA et confirmons ainsi, à une autre échelle, les conclusions tirées de l'expérience d'imagerie.

La conductivité étant contrôlée par les propriétés de transport des électrolytes, nous caractérisons la dynamique du POE confiné par une étude multi-échelle en espace et en temps. La diffusion incohérente Quasi-Elastique de Neutrons (QENS), par scans élastiques *Inelastic Fixed Window Scan*, sur une échelle moléculaire (Å, ns) et la PFG-RMN à l'échelle micrométrique (µm, ms). La température de transition vitreuse du PS (373 K) n'étant pas dans la fenêtre de température pertinente pour ce projet et les effets isotopiques de ces techniques permettant de s'affranchir de son signal dynamique, nous avons travaillé sur des membranes à base de polystyrène deutéré (PS-d).

Par QENS, comparé à son analogue en *bulk*, nous mettons en évidence un abaissement de 17 K du point de fusion du POE sous confinement (265 K contre 282 K). Nous évoquons un effet Gibbs-Thomson.

Les noyaux de fluors et de lithium ayant un rapport gyromagnétique défavorable et n'étant pas assez abondants dans l'échantillon de membrane NTC, ils n'ont pas pu être détectés par PFG-NMR. Nous accédons donc uniquement à des informations sur le noyau d'hydrogène. Nous détectons deux temps de relaxation T_2 mais, ceux-ci étant trop courts, ils ne nous permettent pas de mesurer le coefficient de diffusion translationnels du POE confiné.

Nous caractérisons la membrane séparatrice par spectroscopie d'impédance complexe dans une cellule Swagelok. Par rapport à l'électrolyte *bulk*, nous montrons sous confinement un gain de conductivité d'un facteur 4 ± 1 .

Toutefois, la mesure par spectroscopie d'impédance complexe est sensible à de nombreux facteurs : température, pression appliquée sur la cellule, taux d'imbibition des membranes séparatrices (Dreamweaver), interfaces électrochimiques. Ces paramètres impactent fortement les mesures et la répétabilité est peu satisfaisante. Nous contrôlons donc ces gains de conductivité spectaculaires par une technique électrochimique indépendante : le *patch-clamp*. Cette étude est réalisée sur un nombre de tubes ouverts restreint obtenue par attaque FIB. Nous obtenons des gains de conductivité sous confinement similaires à ceux mesurés en Swagelok ($4,3 \pm 0,5$).

Ces gains de l'ordre d'un facteur 4 sont largement imputables à un effet de dimensionnalité (conduction 1D au lieu de 3D en *bulk*).

Ce gain d'un facteur 4, allié à un gain de conductivité d'un ordre de grandeur pour le POE 500 g.mol^{-1} [OE]:[Li]=25 par rapport au POE 35 kg.mol^{-1} [OE]:[Li]=8 amène le système membrane NTC que nous proposons à offrir un gain minimal de conductivité de 43 ± 8 par rapport au système de référence des LMP actuelles utilisés à température ambiante. A cette température et pour une épaisseur de séparateur défavorable de 100 microns, nous obtenons la même conductivité ($2,17 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) dans les membranes NTC, que le système LMP actuel dans ses conditions d'utilisation actuelles i.e. 80°C.

Au terme de ce projet, nous avons caractérisé le comportement de POE 500 g.mol⁻¹ sous confinement 1D au sein de NTC-VA constitutifs d'une membrane polymère composite. Le gain de conductivité d'un ordre de grandeur (facteur 43 ± 8) que nous observons offre une preuve du concept de la pertinence d'un séparateur à base de NTC-VA comme élément performant de la technique LMP.

Plusieurs perspectives et optimisations peuvent être envisagées :

- au niveau de l'électrolyte :
 - L'optimisation de la concentration en sels de lithium dans le POE pour augmenter la conductivité ionique au sein de cet électrolyte liquide.
 - L'utilisation d'un POE de poids moléculaire plus faible tel que le POE 200 g.mol⁻¹, dont les propriétés de conduction sont meilleures que celle du POE 500 g.mol⁻¹ ($\sigma_{\text{POE 200}} = 8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C).

- au niveau de la membrane de NTC-VA :
 - La réduction du diamètre des NTC-VA pour accentuer le phénomène de Gibbs-Thomson.
 - La densification mécanique des tubes pour atteindre la compacité maximale de la structure hexagonale compact en deux dimensions de 91%, de façon à maximiser la densité d'énergie.
 - L'utilisation d'un polymère souple pour la formation de la matrice soutenant les tubes permettrait de réaliser des assemblages par roulement. Il s'agit d'un point crucial au niveau technologique. Nous avons réalisé des tests prometteurs en utilisant du PDMS.
 - La mise en œuvre de membranes NTC-VA de 20 microns d'épaisseur. Allié à l'utilisation d'un POE de faible poids moléculaire, un tel séparateur permettrait une augmentation significative de la densité de courant et donc de la puissance de la batterie, une propriété importante pour des applications dans le domaine des transports.

VI. Bibliographie

- (1) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3d ed.; Wiley: New York, 1980.
- (2) Bernhard, R.; Latini, A.; Panero, S.; Scrosati, B.; Hassoun, J. Poly(Ethylenglycol)Dimethylether–Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide, PEG500DME–LiTFSI, as High Viscosity Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *226*, 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.059>.
- (3) Zhao, Y.; Pohl, O.; Bhatt, A. I.; Collis, G. E.; Mahon, P. J.; R  ther, T.; Hollenkamp, A. F. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustainable Chemistry* **2021**, *2* (1), 167–205. <https://doi.org/10.3390/suschem2010011>.
- (4) Shukla, A. Nickel-Based Rechargeable Batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *100* (1–2), 125–148. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00890-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00890-4).
- (5) BU-203: Nickel-Based Batteries.
- (6) Sharma, H.; Rawal, N.; Mathew, B. B. The characteristics, toxicity and effects of cadmium. *International Journal of Nanotechnology and Nanoscience* **2015**, *3*, 10.
- (7) Monnier, J.; Zhang, J.; Cuevas, F.; Latroche, M. Atouts et défis des batteries Nickel-Métal Hydrure Ni-MH. *L'actualit   chimique* **2021**, *464*, 44-51.
- (8) Hariprakash, B.; Shukla, A.; Venugoplan, S. Nickel–Metal Hydride: Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, **2009**, 494-501, 8. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00158-1>
- (9) Lin, S.-L.; Huang, K.-L.; Wang, I.-C.; Chou, I.-C.; Kuo, Y.-M.; Hung, C.-H.; Lin, C. Characterization of Spent Nickel–Metal Hydride Batteries and a Preliminary Economic Evaluation of the Recovery Processes. *Journal of the Air & Waste Management Association* **2016**, *66* (3), 296–306. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1131206>.
- (10) Jowitt, S. M.; Werner, T. T.; Weng, Z.; Mudd, G. M. Recycling of the Rare Earth Elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, *13*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.
- (11) Tian, Y.; Zeng, G.; Rutt, A.; Shi, T.; Kim, H.; Wang, J.; Koettgen, J.; Sun, Y.; Ouyang, B.; Chen, T.; Lun, Z.; Rong, Z.; Persson, K.; Ceder, G. Promises and Challenges of Next-Generation “Beyond Li-Ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (3), 1623–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00767>.
- (12) Liang, Y.; Zhao, C.; Yuan, H.; Chen, Y.; Zhang, W.; Huang, J.; Yu, D.; Liu, Y.; Titirici, M.; Chueh, Y.; Yu, H.; Zhang, Q. A Review of Rechargeable Batteries for Portable Electronic Devices. *InfoMat* **2019**, *1* (1), 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>.
- (13) Zhu, G.; Wen, K.; Lv, W.; Zhou, X.; Liang, Y.; Yang, F.; Chen, Z.; Zou, M.; Li, J.; Zhang, Y.; He, W. Materials Insights into Low-Temperature Performances of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *300*, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.056>.
- (14) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nature Mater* **2009**, *8* (8), 621–629. <https://doi.org/10.1038/nmat2448>.
- (15) Plylahan, N.; Kerner, M.; Lim, D.-H.; Matic, A.; Johansson, P. Ionic Liquid and Hybrid Ionic Liquid/Organic Electrolytes for High Temperature Lithium-Ion Battery Application. *Electrochimica Acta* **2016**, *216*, 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.025>.
- (16) Pramanik, P. K. D.; Sinhababu, N.; Mukherjee, B.; Padmanaban, S.; Maity, A.; Upadhyaya, B. K.; Holm-Nielsen, J. B.; Choudhury, P. Power Consumption Analysis,

- Measurement, Management, and Issues: A State-of-the-Art Review of Smartphone Battery and Energy Usage. *IEEE Access* **2019**, *7*, 182113–182172. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2958684>.
- (17) Kaliaperumal, M.; Dharanendrakumar, M. S.; Prasanna, S.; Abhishek, K. V.; Chidambaram, R. K.; Adams, S.; Zaghib, K.; Reddy, M. V. Cause and Mitigation of Lithium-Ion Battery Failure—A Review. *Materials* **2021**, *14* (19), 5676. <https://doi.org/10.3390/ma14195676>.
- (18) Lain, Michael. J.; Kendrick, E. Understanding the Limitations of Lithium Ion Batteries at High Rates. *Journal of Power Sources* **2021**, *493*, 229690. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229690>.
- (19) Luo, Q.; Li, L.; Wang, W.; Nie, Z.; Wei, X.; Li, B.; Chen, B.; Yang, Z.; Sprenkle, V. Capacity Decay and Remediation of Nafion-Based All-Vanadium Redox Flow Batteries. *ChemSusChem* **2013**, *6* (2), 268–274. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200730>.
- (20) Miller, J. R.; Simon, P. Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science* **2008**, *321* (5889), 651–652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>.
- (21) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
- (22) Takada, K.; Ohno, T.; Ohta, N.; Ohnishi, T.; Tanaka, Y. Positive and Negative Aspects of Interfaces in Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 98–103. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01105>.
- (23) Yu, C.; Ganapathy, S.; Eck, E. R. H. van; Wang, H.; Basak, S.; Li, Z.; Wagemaker, M. Accessing the Bottleneck in All-Solid State Batteries, Lithium-Ion Transport over the Solid-Electrolyte-Electrode Interface. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 1086. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01187-y>.
- (24) Mrozik, W.; Rajaeifar, M. A.; Heidrich, O.; Christensen, P. Environmental Impacts, Pollution Sources and Pathways of Spent Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (12), 6099–6121. <https://doi.org/10.1039/D1EE00691F>.
- (25) Wang, C.; Li, R.; Chen, P.; Fu, Y.; Ma, X.; Shen, T.; Zhou, B.; Chen, K.; Fu, J.; Bao, X.; Yan, W.; Yang, Y. Highly Stretchable, Non-Flammable and Notch-Insensitive Intrinsic Self-Healing Solid-State Polymer Electrolyte for Stable and Safe Flexible Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (8), 4758–4769. <https://doi.org/10.1039/D0TA10745J>.
- (26) Krauskopf, T.; Richter, F. H.; Zeier, W. G.; Janek, J. Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (15), 7745–7794. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00431>.
- (27) Boaretto, N.; Garbayo, I.; Valiyaveetil-SobhanRaj, S.; Quintela, A.; Li, C.; Casas-Cabanas, M.; Aguesse, F. Lithium Solid-State Batteries: State-of-the-Art and Challenges for Materials, Interfaces and Processing. *Journal of Power Sources* **2021**, *502*, 229919. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229919>.
- (28) Cao, D.; Sun, X.; Li, Q.; Natan, A.; Xiang, P.; Zhu, H. Lithium Dendrite in All-Solid-State Batteries: Growth Mechanisms, Suppression Strategies, and Characterizations. *Matter* **2020**, *3* (1), 57–94. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.03.015>.
- (29) Huang, X. Separator Technologies for Lithium-Ion Batteries. *J Solid State Electrochem* **2011**, *15* (4), 649–662. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1264-9>.
- (30) Xia, S.; Wu, X.; Zhang, Z.; Cui, Y.; Liu, W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem* **2019**, *5* (4), 753–785. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.11.013>.

- (31) Chen, Y.; Wen, K.; Chen, T.; Zhang, X.; Armand, M.; Chen, S. Recent Progress in All-Solid-State Lithium Batteries: The Emerging Strategies for Advanced Electrolytes and Their Interfaces. *Energy Storage Materials* **2020**, *31*, 401–433. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.019>.
- (32) Quartarone, E.; Mustarelli, P. Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2525. <https://doi.org/10.1039/c0cs00081g>.
- (33) Khurana, R.; Schaefer, J. L.; Archer, L. A.; Coates, G. W. Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (20), 7395–7402. <https://doi.org/10.1021/ja502133j>.
- (34) He, Z.; Chen, L.; Zhang, B.; Liu, Y.; Fan, L.-Z. Flexible Poly(Ethylene Carbonate)/Garnet Composite Solid Electrolyte Reinforced by Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene) for Lithium Metal Batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, *392*, 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.006>.
- (35) Gopalan, A.; Santhosh, P.; Manesh, K.; Nho, J.; Kim, S.; Hwang, C.; Lee, K. Development of Electrospun PVdF–PAN Membrane-Based Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of Membrane Science* **2008**, *325* (2), 683–690. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.047>.
- (36) Zhang, X.; Daigle, J.-C.; Zaghbi, K. Comprehensive Review of Polymer Architecture for All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries. *Materials* **2020**, *13* (11), 2488. <https://doi.org/10.3390/ma13112488>.
- (37) Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y. Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (26), 10038–10069. <https://doi.org/10.1039/C6TA02621D>.
- (38) Devaux, D.; Liénafa, L.; Beaudoin, E.; Maria, S.; Phan, T. N. T.; Gimes, D.; Giroud, E.; Davidson, P.; Bouchet, R. Comparison of Single-Ion-Conductor Block-Copolymer Electrolytes with Polystyrene-TFSI and Polymethacrylate-TFSI Structural Blocks. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.142>.
- (39) Gao, J.; Wang, C.; Han, D.-W.; Shin, D.-M. Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes as a Key Jigsaw Piece for next-Generation Battery Applications. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (40), 13248–13272. <https://doi.org/10.1039/D1SC04023E>.
- (40) Park, S.-J.; Han, A.-R.; Shin, J.-S.; Kim, S. Influence of Crystallinity on Ion Conductivity of PEO-Based Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Macromol. Res.* **2010**, *18* (4), 336–340. <https://doi.org/10.1007/s13233-010-0407-2>.
- (41) Chen, L.; Li, W.; Fan, L.; Nan, C.; Zhang, Q. Intercalated Electrolyte with High Transference Number for Dendrite-Free Solid-State Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (28), 1901047. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901047>.
- (42) Moulay, F.; Mehouden, M.; Kameche, M. Transport Properties of Lithium-Ion in Green Nonaqueous Solutions and Polymer Ionic Exchange Membranes: An Attempt to Elaboration of Ecological Li-Ion Battery. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2* (10), 1649. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03449-9>.
- (43) Cao, C.; Li, Z.-B.; Wang, X.-L.; Zhao, X.-B.; Han, W.-Q. Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Front. Energy Res.* **2014**, *2*. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025>.

- (44) Reddy, M. V.; Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K. Sulfide and Oxide Inorganic Solid Electrolytes for All-Solid-State Li Batteries: A Review. *Nanomaterials* **2020**, *10* (8), 1606. <https://doi.org/10.3390/nano10081606>.
- (45) Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Islam, M. S.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (12), 1278–1291. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>.
- (46) Wang, Y.; Richards, W. D.; Ong, S. P.; Miara, L. J.; Kim, J. C.; Mo, Y.; Ceder, G. Design Principles for Solid-State Lithium Superionic Conductors. *Nature Mater* **2015**, *14* (10), 1026–1031. <https://doi.org/10.1038/nmat4369>.
- (47) Stramare, S.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Lithium Lanthanum Titanates: A Review. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (21), 3974–3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>.
- (48) Aguesse, F.; Roddatis, V.; Roqueta, J.; García, P.; Pergolesi, D.; Santiso, J.; Kilner, J. A. Microstructure and Ionic Conductivity of LLTO Thin Films: Influence of Different Substrates and Excess Lithium in the Target. *Solid State Ionics* **2015**, *272*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.12.005>.
- (49) Wu, J.-F.; Guo, X. Origin of the Low Grain Boundary Conductivity in Lithium Ion Conducting Perovskites: $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (8), 5880–5887. <https://doi.org/10.1039/C6CP07757A>.
- (50) Peng, H.; Feng, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zou, Y. Effect of Ge Substitution for Nb on Li Ion Conductivity of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ Solid State Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2017**, *251*, 482–487. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.136>.
- (51) Thangadurai, V.; Weppner, W. $\text{Li}_6\text{AAl}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A=Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J American Ceramic Society* **2005**, *88* (2), 411–418. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00060.x>.
- (52) Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>.
- (53) Hong, H. Y.-P.; Laboratory, I. crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{geo})_4$ and other new Li^+ superionic conductors. *13* (2), 8.
- (54) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nature Mater* **2011**, *10* (9), 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- (55) LaCoste, J.; Li, Z.; Xu, Y.; He, Z.; Matherne, D.; Zakutayev, A.; Fei, L. Investigating the Effects of Lithium Phosphorous Oxynitride Coating on Blended Solid Polymer Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (36), 40749–40758. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c09113>.
- (56) Le Van-Jodin, L.; Ducroquet, F.; Sabary, F.; Chevalier, I. Dielectric Properties, Conductivity and Li^+ Ion Motion in LiPON Thin Films. *Solid State Ionics* **2013**, *253*, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.031>.
- (57) Mangani, L. R.; Villevieille, C. Mechanical vs. Chemical Stability of Sulphide-Based Solid-State Batteries. Which One Is the Biggest Challenge to Tackle? Overview of Solid-State Batteries and Hybrid Solid State Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (20), 10150–10167. <https://doi.org/10.1039/D0TA02984J>.
- (58) Wang, W.; Alexandridis, P. Composite Polymer Electrolytes: Nanoparticles Affect Structure and Properties. *Polymers* **2016**, *8* (11), 387. <https://doi.org/10.3390/polym8110387>.

- (59) 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 SiO₂ Nanospheres in Poly(Ethylene Oxide). *Nano Lett.* **2016**, *16* (1), 459–465. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04117>.
- (60) Appetecchi, G. B.; Passerini, S. PEO-Carbon Composite Lithium Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (13), 2139–2145. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00437-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00437-5).
- (61) Xi, J.; Qiu, X.; Wang, J.; Bai, Y.; Zhu, W.; Chen, L. Effect of Molecular Sieves ZSM-5 on the Crystallization Behavior of PEO-Based Composite Polymer Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2006**, *158* (1), 627–634. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.010>.
- (62) Moreno, M.; Quijada, R.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Gomez-Romero, P.; González, G. Electrical and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Oxide)/Intercalated Clay Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2011**, *58*, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.096>.
- (63) Hua, S.; Jing, M.; Han, C.; Yang, H.; Chen, H.; Chen, F.; Chen, L.; Ju, B.; Tu, F.; Shen, X.; Qin, S. A Novel Titania Nanorods-filled Composite Solid Electrolyte with Improved Room Temperature Performance for Solid-state Li-ion Battery. *Int J Energy Res* **2019**, er.4758. <https://doi.org/10.1002/er.4758>.
- (64) Gao, S.; Zhong, J.; Xue, G.; Wang, B. Ion Conductivity Improved Polyethylene Oxide/Lithium Perchlorate Electrolyte Membranes Modified by Graphene Oxide. *Journal of Membrane Science* **2014**, *470*, 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.044>.
- (65) Zhang, J.; Zhao, N.; Zhang, M.; Li, Y.; Chu, P. K.; Guo, X.; Di, Z.; Wang, X.; Li, H. Flexible and Ion-Conducting Membrane Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries: Dispersion of Garnet Nanoparticles in Insulating Polyethylene Oxide. *Nano Energy* **2016**, *28*, 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.002>.
- (66) Chen, L.; Li, Y.; Li, S.-P.; Fan, L.-Z.; Nan, C.-W.; Goodenough, J. B. PEO/Garnet Composite Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries: From “Ceramic-in-Polymer” to “Polymer-in-Ceramic.” *Nano Energy* **2018**, *46*, 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.037>.
- (67) Zhou, W.; Zhu, Y.; Grundish, N.; Sen Xin; Wang, S.; You, Y.; Wu, N.; Gao, J.; Cui, Z.; Li, Y.; Goodenough, J. B. Polymer Lithium-Garnet Interphase for an All-Solid-State Rechargeable Battery. *Nano Energy* **2018**, *53*, 926–931. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.004>.
- (68) Chi, S.-S.; Liu, Y.; Zhao, N.; Guo, X.; Nan, C.-W.; Fan, L.-Z. Solid Polymer Electrolyte Soft Interface Layer with 3D Lithium Anode for All-Solid-State Lithium Batteries. *Energy Storage Materials* **2019**, *17*, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.004>.
- (69) Fu, K. (Kelvin); Gong, Y.; Dai, J.; Gong, A.; Han, X.; Yao, Y.; Wang, C.; Wang, Y.; Chen, Y.; Yan, C.; Li, Y.; Wachsman, E. D.; Hu, L. Flexible, Solid-State, Ion-Conducting Membrane with 3D Garnet Nanofiber Networks for Lithium Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113* (26), 7094–7099. <https://doi.org/10.1073/pnas.1600422113>.
- (70) Li, Z.; Sha, W.-X.; Guo, X. Three-Dimensional Garnet Framework-Reinforced Solid Composite Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity and Excellent Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (30), 26920–26927. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07830>.

- (71) Liu, W.; Lee, S. W.; Lin, D.; Shi, F.; Wang, S.; Sendek, A. D.; Cui, Y. Enhancing Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Well-Aligned Ceramic Nanowires. *Nat Energy* **2017**, *2* (5), 17035. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.35>.
- (72) Wan, J.; Xie, J.; Kong, X.; Liu, Z.; Liu, K.; Shi, F.; Pei, A.; Chen, H.; Chen, W.; Chen, J.; Zhang, X.; Zong, L.; Wang, J.; Chen, L.-Q.; Qin, J.; Cui, Y. Ultrathin, Flexible, Solid Polymer Composite Electrolyte Enabled with Aligned Nanoporous Host for Lithium Batteries. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14* (7), 705–711. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0465-3>.
- (73) Zhang, X.; Xie, J.; Shi, F.; Lin, D.; Liu, Y.; Liu, W.; Pei, A.; Gong, Y.; Wang, H.; Liu, K.; Xiang, Y.; Cui, Y. Vertically Aligned and Continuous Nanoscale Ceramic–Polymer Interfaces in Composite Solid Polymer Electrolytes for Enhanced Ionic Conductivity. *Nano Lett.* **2018**, *18* (6), 3829–3838. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01111>.
- (74) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- (75) Liatard, S.; Benhamouda, K.; Fournier, A.; Dijon, J.; Barchasz, C. Influence of Catholyte Composition on the Performances of VACNT/Polysulfides/Li Cells. *Electrochimica Acta* **2016**, *187*, 670–676. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.113>.
- (76) Liatard, S.; Benhamouda, K.; Fournier, A.; Ramos, R.; Barchasz, C.; Dijon, J. Vertically-Aligned Carbon Nanotubes on Aluminum as a Light-Weight Positive Electrode for Lithium-Polysulfide Batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (36), 7749–7752. <https://doi.org/10.1039/C4CC08848D>.
- (77) Lu, W.; Goering, A.; Qu, L.; Dai, L. Lithium-Ion Batteries Based on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Electrodes and Ionic Liquid Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (35), 12099. <https://doi.org/10.1039/c2cp40726d>.
- (78) Thauer, E.; Ottmann, A.; Schneider, P.; Möller, L.; Deeg, L.; Zeus, R.; Wilhelmi, F.; Schlestien, L.; Neef, C.; Ghunaim, R.; Gellesch, M.; Nowka, C.; Scholz, M.; Haft, M.; Wurmehl, S.; Wenelska, K.; Mijowska, E.; Kapoor, A.; Bajpai, A.; Hampel, S.; Klingeler, R. Filled Carbon Nanotubes as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Molecules* **2020**, *25* (5), 1064. <https://doi.org/10.3390/molecules25051064>.
- (79) Yu, W.-J.; Liu, C.; Hou, P.-X.; Zhang, L.; Shan, X.-Y.; Li, F.; Cheng, H.-M. Lithiation of Silicon Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5063–5071. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00157>.
- (80) Bocquet, L.; Charlaix, E. Nanofluidics, from Bulk to Interfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (3), 1073–1095. <https://doi.org/10.1039/B909366B>.
- (81) Falk, K.; Sedlmeier, F.; Joly, L.; Netz, R. R.; Bocquet, L. Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction. *Nano Lett.* **2010**, *10* (10), 4067–4073. <https://doi.org/10.1021/nl1021046>.
- (82) Majumder, M.; Chopra, N.; Andrews, R.; Hinds, B. J. Enhanced Flow in Carbon Nanotubes. *Nature* **2005**, *438* (7064), 44–44. <https://doi.org/10.1038/438044a>.
- (83) Secchi, E.; Marbach, S.; Niguès, A.; Stein, D.; Siria, A.; Bocquet, L. Massive Radius-Dependent Flow Slippage in Carbon Nanotubes. *Nature* **2016**, *537* (7619), 210–213. <https://doi.org/10.1038/nature19315>.
- (84) Devaux, D.; Bouchet, R.; Glé, D.; Denoyel, R. Mechanism of Ion Transport in PEO/LiTFSI Complexes: Effect of Temperature, Molecular Weight and End Groups. *Solid State Ionics* **2012**, *227*, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.020>.
- (85) Zanotti, J.-M.; Smith, L. J.; Price, D. L.; Saboungi, M.-L. A Unified Approach to the Dynamics of a Polymer Melt. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18* (36), S2391–S2402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/36/S13>.

- (86) FERRAND, A. Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs anioniques utilisés en tant qu'électrolyte solide pour les batteries au lithium métallique. Thèse de doctorat en Sciences Chimiques. Chimie des polymères, Aix-Marseille, dans le cadre de Ecole Doctorale Sciences Chimiques (Marseille), en partenariat avec Institut de Chimie Radicalaire (ICR) (Marseille) (laboratoire), Marseille, 2017.
- (87) Shi, J.; Vincent, C. A. The Effect of Molecular Weight on Cation Mobility in Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **1993**, *60* (1), 11–17. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90268-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90268-8).
- (88) Doi, M.; Edwards, S. F. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 2.—Molecular Motion under Flow. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, *74* (0), 1802–1817. <https://doi.org/10.1039/F29787401802>.
- (89) Rouse, P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (7), 1272–1280. <https://doi.org/10.1063/1.1699180>.
- (90) de Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55* (2), 572–579. <https://doi.org/10.1063/1.1675789>.
- (91) Edwards, S. F. Statistical Mechanics with Topological Constraints: I. *Proceedings of the Physical Society* **1967**, *91* (3), 513–519. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/91/3/301>.
- (92) Karine Lagrene. ÉTUDE DYNAMIQUE DE POLYMÈRES SOUS CONFINEMENT QUASI-UNIAXIAL. Thèse. Analyse de données, Statistiques et Probabilités. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00622540
- (93) Alba-Simionesco, C.; Coasne, B.; Dosseh, G.; Dudziak, G.; Gubbins, K. E.; Radhakrishnan, R.; Sliwinska-Bartkowiak, M. Effects of Confinement on Freezing and Melting. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18* (6), R15–R68. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/6/R01>.
- (94) Höhne, G. W. H. Another Approach to the Gibbs–Thomson Equation and the Melting Point of Polymers and Oligomers. *Polymer* **2002**, *43* (17), 4689–4698. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00305-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00305-1).
- (95) Hallett, J. P.; Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.
- (96) Zech, O.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Kunz, W. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (5), 1774–1778. <https://doi.org/10.1021/jc900793r>.
- (97) Anderson, J. L.; Ding, J.; Welton, T.; Armstrong, D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (47), 14247–14254. <https://doi.org/10.1021/ja028156h>.
- (98) Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. Gaseous Supramolecules of Imidazolium Ionic Liquids: ?Magic? Numbers and Intrinsic Strengths of Hydrogen Bonds. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (23), 6187–6193. <https://doi.org/10.1002/chem.200305742>.
- (99) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4641–4644. <https://doi.org/10.1021/jp067705t>.
- (100) Ferdeghini, F.; Berrod, Q.; Zanotti, J.-M.; Judeinstein, P.; Sakai, V. G.; Czakkel, O.; Fouquet, P.; Constantin, D. Nanostructuring of Ionic Liquids: Impact on the Cation Mobility. A Multi-Scale Study. *Nanoscale* **2017**, *9* (5), 1901–1908. <https://doi.org/10.1039/C6NR07604A>.

- (101) Pensado, A. S.; Malberg, F.; Gomes, M. F. C.; Pádua, A. A. H.; Fernández, J.; Kirchner, B. Interactions and Structure of Ionic Liquids on Graphene and Carbon Nanotubes Surfaces. *RSC Adv.* **2014**, *4* (35), 18017–18024. <https://doi.org/10.1039/C4RA02059F>.
- (102) Berrod, Q.; Ferdeghini, F.; Judeinstein, P.; Genevaz, N.; Ramos, R.; Fournier, A.; Dijon, J.; Ollivier, J.; Rols, S.; Yu, D.; Mole, R. A.; Zanotti, J.-M. Enhanced Ionic Liquid Mobility Induced by Confinement in 1D CNT Membranes. *Nanoscale* **2016**, *8* (15), 7845–7848. <https://doi.org/10.1039/C6NR01445C>.
- (103) Baker, R. Formation of Filamentous Carbon from Iron, Cobalt and Chromium Catalyzed Decomposition of Acetylene. *Journal of Catalysis* **1973**, *30* (1), 86–95. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90055-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90055-9).
- (104) Ducati, C.; Alexandrou, I.; Chhowalla, M.; Robertson, J.; Amaratunga, G. A. J. The Role of the Catalytic Particle in the Growth of Carbon Nanotubes by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95* (11), 6387–6391. <https://doi.org/10.1063/1.1728293>.
- (105) Hofmann, S.; Csányi, G.; Ferrari, A. C.; Payne, M. C.; Robertson, J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (3), 036101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.036101>.
- (106) Tessonier, J.-P.; Su, D. S. Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. *ChemSusChem* **2011**, *4* (7), 824–847. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100175>.
- (107) Yang, F.; Wang, M.; Zhang, D.; Yang, J.; Zheng, M.; Li, Y. Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (5), 2693–2758. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00835>.
- (108) FONTANA, M. Tapis de nanotubes de carbone structurés comme nouveaux microporeux pour couche de diffusion de gaz des piles à combustible. THÈSE, Université Grenoble Alpes, l'École Doctorale IMEP², 2021.
- (109) Bedewy, M.; Viswanath, B.; Meshot, E. R.; Zakharov, D. N.; Stach, E. A.; Hart, A. J. Measurement of the Dewetting, Nucleation, and Deactivation Kinetics of Carbon Nanotube Population Growth by Environmental Transmission Electron Microscopy. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (11), 3804–3813. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00798>.
- (110) Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique. *Nature* **1997**, *388* (6644), 756–758. <https://doi.org/10.1038/41972>.
- (111) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization. *Chemical Physics Letters* **1995**, *6*.
- (112) Manawi, Y.; Ihsanullah; Samara, A.; Al-Ansari, T.; Atieh, M. A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. *Materials* **2018**, *11* (5), 822. <https://doi.org/10.3390/ma11050822>.
- (113) Pichot, V.; Launois, P.; Pinault, M.; Mayne-L'Hermite, M.; Reynaud, C. Evidence of Strong Nanotube Alignment and for Iron Preferential Growth Axis in Multiwalled Carbon Nanotube Carpets. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (3), 473–475. <https://doi.org/10.1063/1.1773611>.
- (114) Huang, Z. P.; Wang, D. Z.; Wen, J. G.; Sennett, M.; Gibson, H.; Ren, Z. F. Effect of Nickel, Iron and Cobalt on Growth of Aligned Carbon Nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, *74* (3), 387–391. <https://doi.org/10.1007/s003390101186>.

- (115) Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2004**, *306* (5700), 1362–1364. <https://doi.org/10.1126/science.1104962>.
- (116) Chaisitsak, S.; Yamada, A.; Konagai, M. Hot Filament Enhanced CVD Synthesis of Carbon Nanotubes by Using a Carbon Filament. *Diamond and Related Materials* **2004**, *13* (3), 438–444. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00572-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00572-7).
- (117) Barreiro, A.; Selbmann, D.; Pichler, T.; Biedermann, K.; Gemming, T.; Rümeli, M. H.; Schwalke, U.; Büchner, B. On the Effects of Solution and Reaction Parameters for the Aerosol-Assisted CVD Growth of Long Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. A* **2006**, *82* (4), 719–725. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3436-5>.
- (118) Mayne, M.; Grobert, N.; Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Rühle, M.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. Pyrolytic Production of Aligned Carbon Nanotubes from Homogeneously Dispersed Benzene-Based Aerosols. *Chemical Physics Letters* **2001**, *338* (2–3), 101–107. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00278-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00278-0).
- (119) Vivekchand, S. R. C.; Cele, L. M.; Deepak, F. L.; Raju, A. R.; Govindaraj, A. Carbon Nanotubes by Nebulized Spray Pyrolysis. *Chemical Physics Letters* **2004**, *386* (4–6), 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.115>.
- (120) Dijon, J.; Szkutnik, P. D.; Fournier, A.; Goisard de Monsabert, T.; Okuno, H.; Quesnel, E.; Muffato, V.; De Vito, E.; Bendiab, N.; Bogner, A.; Bernier, N. How to Switch from a Tip to Base Growth Mechanism in Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapour Deposition. *Carbon* **2010**, *48* (13), 3953–3963. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.064>.
- (121) Jin Lee, C.; Chul Lyu, S.; Kim, H.-W.; Wan Park, J.; Min Jung, H.; Park, J. Carbon Nanotubes Produced by Tungsten-Based Catalyst Using Vapor Phase Deposition Method. *Chemical Physics Letters* **2002**, *361* (5–6), 469–472. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00982-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00982-X).
- (122) Lorie David. Cinétiques de croissance et performances électriques de tapis de nanotubes de carbone obtenus par une méthode de filaments chauds. Thèse. Science des matériaux. Université de Lyon, **2018**. Français. NNT : 2018LYSE1195. tel-02343176
- (123) Noda, S.; Hasegawa, K.; Sugime, H.; Kakehi, K.; Zhang, Z.; Maruyama, S.; Yamaguchi, Y. Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support. *Japanese Journal of Applied Physics* **2007**, *46* (No. 17), L399–L401. <https://doi.org/10.1143/jjap.46.l399>.
- (124) Mattevi, C.; Wirth, C. T.; Hofmann, S.; Blume, R.; Cantoro, M.; Ducati, C.; Cepek, C.; Knop-Gericke, A.; Milne, S.; Castellarin-Cudia, C.; Dolafi, S.; Goldoni, A.; Schloegl, R.; Robertson, J. In-Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst–Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (32), 12207–12213. <https://doi.org/10.1021/jp802474g>.
- (125) Amama, P. B.; Pint, C. L.; Kim, S. M.; McJilton, L.; Eyink, K. G.; Stach, E. A.; Hauge, R. H.; Maruyama, B. Influence of Alumina Type on the Evolution and Activity of Alumina-Supported Fe Catalysts in Single-Walled Carbon Nanotube Carpet Growth. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 895–904. <https://doi.org/10.1021/nn901700u>.
- (126) Cho, W.; Schulz, M.; Shanov, V. Growth Termination Mechanism of Vertically Aligned Centimeter Long Carbon Nanotube Arrays. *Carbon* **2014**, *69*, 609–620. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.088>.
- (127) Esconjauregui, S.; Xie, R.; Fouquet, M.; Cartwright, R.; Hardeman, D.; Yang, J.; Robertson, J. Measurement of Area Density of Vertically Aligned Carbon Nanotube

- Forests by the Weight-Gain Method. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113* (14), 144309. <https://doi.org/10.1063/1.4799417>.
- (128) Berrod, Q.; Ferdeghini, F.; Judeinstein, P.; Genevaz, N.; Ramos, R.; Fournier, A.; Dijon, J.; Ollivier, J.; Rols, S.; Yu, D.; Mole, R. A.; Zanotti, J.-M. Enhanced Ionic Liquid Mobility Induced by Confinement in 1D CNT Membranes. *Nanoscale* **2016**, *8* (15), 7845–7848. <https://doi.org/10.1039/C6NR01445C>.
- (129) de Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. *Capillarity and Wetting Phenomena*; Springer New York: New York, NY, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>.
- (130) Melki, S. Etude du mouillage de structures fibreuses multi échelles : robustesse de l'hydrophobicité. Thèse. Université de Haute Alsace-Mulhouse, 2014. Français. NNT : 2014MULH8863. tel-01308525.
- (131) Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28* (8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- (132) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>.
- (133) Bico, J.; Thiele, U.; Quéré, D. Wetting of Textured Surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *206* (1–3), 41–46. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00061-4).
- (134) Virgilio, C. Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique. Thèse. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, **2017**. Français. NNT : 2017VALE0018. tel-01591563.
- (135) Moulinet, S.; Bartolo, D. Life and Death of a Fakir Droplet: Impalement Transitions on Superhydrophobic Surfaces. *Eur. Phys. J. E* **2007**, *24* (3), 251–260. <https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10235-y>.
- (136) Cousin, F. Small Angle Neutron Scattering. *EPJ Web of Conferences* **2015**, *104*, 01004. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201510401004>.
- (137) Sears, V. F. Neutron Scattering Lengths and Cross Sections. *Neutron News* **1992**, *3* (3), 26–37. <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>.
- (138) Boue, F.; Cabral, J.; Chassenieux, C.; Diat, O.; Pansu, B.; Perzynski, R.; Rawiso, M. Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université Paris-Sud. 89.
- (139) Zanotti, J.-M. Nanometric Confinement of Molecular fluids: From Interfacial Interactions to One Dimensional Transport Properties. Habilitation à diriger des recherches de l'Université Pierre & Marie Curie (Paris VI). **2011**.
- (140) Rose Adolphe-Jean. Théorie et technique de la radiocristallographie, par A. Guinier, 1956. In: Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, volume 79, 10-12, **1956**. pp. 619-621.
- (141) Christoulaki, A.; Chennevière, A.; Grillo, I.; Porcar, L.; Dubois, E.; Jouault, N. A Novel Methodology to Study Nanoporous Alumina by Small-Angle Neutron Scattering. *J Appl Crystallogr* **2019**, *52* (4), 745–754. <https://doi.org/10.1107/S160057671900726X>.
- (142) Förster, S.; Timmann, A.; Konrad, M.; Schellbach, C.; Meyer, A.; Funari, S. S.; Mulvaney, P.; Knott, R. Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (4), 1347–1360. <https://doi.org/10.1021/jp0467494>.
- (143) Zhou, W.; Islam, M. F.; Wang, H.; Ho, D. L.; Yodh, A. G.; Winey, K. I.; Fischer, J. E. Small Angle Neutron Scattering from Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions: Evidence for

- Isolated Rigid Rods and Rod Networks. *Chemical Physics Letters* **2004**, *384* (1–3), 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.106>.
- (144) Kardjilov, N.; Hilger, A.; Manke, I.; Strobl, M.; Dawson, M.; Banhart, J. New Trends in Neutron Imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2009**, *605* (1–2), 13–15. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.01.162>.
- (145) Michaloudaki, M.; Lehmann, E.; Kosteas, D. Neutron Imaging as a Tool for the Non-Destructive Evaluation of Adhesive Joints in Aluminium. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2005**, *25* (3), 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.06.006>.
- (146) Zanotti, J.-M. Vibrations et Relaxations Dans Les Molécules Biologiques. Apports de La Diffusion Incohérente Inélastique de Neutrons. *J. Phys. IV France* **2005**, *130*, 87–113. <https://doi.org/10.1051/jp4:2005130007>.
- (147) Van Hove, L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles. *Phys. Rev.* **1954**, *95* (1), 249–262. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.249>.
- (148) Busch, M.; Hofmann, T.; Frick, B.; Embs, J. P.; Dyatkin, B.; Huber, P. Ionic Liquid Dynamics in Nanoporous Carbon: A Pore-Size- and Temperature-Dependent Neutron Spectroscopy Study on Supercapacitor Materials. *Phys. Rev. Materials* **2020**, *4* (5), 055401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.055401>.
- (149) Frick, B.; Combet, J.; van Eijck, L. New Possibilities with Inelastic Fixed Window Scans and Linear Motor Doppler Drives on High Resolution Neutron Backscattering Spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2012**, *669*, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.090>.
- (150) 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. Thèse Université Paris Saclay, **2016**. Français. NNT : 2016SACLS359. tel-01519319.
- (151) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42* (1), 288–292. <https://doi.org/10.1063/1.1695690>.
- (152) Souquet, J.-L.; Duclot, M.; Levy, M. Salt-Polymer Complexes: Strong or Weak Electrolytes? *Solid State Ionics* **1996**, *85* (1), 149–157. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00052-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00052-5).
- (153) Lange, F.; Judeinstein, P.; Franz, C.; Hartmann-Azanza, B.; Ok, S.; Steinhart, M.; Saalwächter, K. Large-Scale Diffusion of Entangled Polymers along Nanochannels. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (5), 561–565. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00213>.
- (154) Sluyters, J. H. On the Impedance of Galvanic Cells: I. Theory. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1960**, *79* (10), 1092–1100. <https://doi.org/10.1002/recl.19600791013>.
- (155) Choi, W.; Shin, H.-C.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Yoon, W.-S. Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol* **2020**, *11* (1), 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- (156) Rodrigues, S.; Munichandraiah, N.; Shukla, A. K. AC Impedance and State-of-Charge Analysis of a Sealed Lithium-Ion Rechargeable Battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* **1999**, *3* (7–8), 397–405. <https://doi.org/10.1007/s100080050173>.

- (157) Jorcin, J.-B.; Orazem, M. E.; Pébère, N.; Tribollet, B. CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (8–9), 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>.
- (158) Isaac, J. A.; Mangani, L. R.; Devaux, D.; Bouchet, R. Electrochemical Impedance Spectroscopy of PEO-LATP Model Multilayers: Ionic Charge Transport and Transfer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (11), 13158–13168. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19235>.
- (159) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (160) Evans, J.; Vincent, C. A.; Bruce, P. G. Electrochemical Measurement of Transference Numbers in Polymer Electrolytes. *Polymer* **1987**, *28* (13), 2324–2328. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6).
- (161) Bruce, P. Conductivity and Transference Number Measurements on Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*, 918–922. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9).
- (162) Watanabe, M.; Nagano, S.; Sanui, K.; Ogata, n. Estimation of Li^+ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurement. *Solid State Ionics*, **1988**, *28-30* 911-917 [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90303-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90303-7)
- (163) Pesko, D. M.; Timachova, K.; Bhattacharya, R.; Smith, M. C.; Villaluenga, I.; Newman, J.; Balsara, N. P. Negative Transference Numbers in Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (11), E3569–E3575. <https://doi.org/10.1149/2.0581711jes>.
- (164) 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. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (11), 3926–3933. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.025>.
- (165) Sun, B.; Mindemark, J.; V. Morozov, E.; Costa, L. T.; Bergman, M.; Johansson, P.; Fang, Y.; Furó, I.; Brandell, D. Ion Transport in Polycarbonate Based Solid Polymer Electrolytes: Experimental and Computational Investigations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (14), 9504–9513. <https://doi.org/10.1039/C6CP00757K>.
- (166) Bouchet, R.; Lascaud, S.; Rosso, M. An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (10), A1385. <https://doi.org/10.1149/1.1609997>.
- (167) Keefe, A. S.; Buteau, S.; Hill, I. G.; Dahn, J. R. Temperature Dependent EIS Studies Separating Charge Transfer Impedance from Contact Impedance in Lithium-Ion Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (14), A3272–A3279. <https://doi.org/10.1149/2.0541914jes>.
- (168) Iurilli, P.; Brivio, C.; Wood, V. On the Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize and Model the Aging Phenomena of Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *Journal of Power Sources* **2021**, *505*, 229860. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229860>.
- (169) Berrod, Q.; Judeinstein, P.; Fu, Y.; Battaglia, V. S.; Fournier, A.; Dijon, J.; Zanotti, J.-M. Ionic Liquids Confined in 1D CNT Membranes: Gigantic Ionic Conductivity. *arXiv:1710.06020 [cond-mat]* **2017**.

- (170) Tasserit, C.; Koutsioubas, A.; Lairez, D.; Zalczer, G.; Clochard, M.-C. Pink Noise of Ionic Conductance through Single Artificial Nanopores Revisited. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (26), 260602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.260602>.
- (171) Roque, J. Corrélation luminescence/défauts étendus dans les structures à puits quantique InGaAs épitaxiées sélectivement sur substrats Si. Thèse. Université Grenoble Alpes, **2018**. Français. NNT : 2018GREAY082. tel-02183961.
- (172) Malinovskis, U.; Poplausks, R.; Apsite, I.; Meija, R.; Prikulis, J.; Lombardi, F.; Erts, D. Ultrathin Anodic Aluminum Oxide Membranes for Production of Dense Sub-20 Nm Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (16), 8685–8690. <https://doi.org/10.1021/jp412689y>.
- (173) Liang, J.; Chen, R.; Ramos, R.; Lee, J.; Okuno, H.; Kalita, D.; Georgiev, V.; Berrada, S.; Sadi, T.; Uhlig, B.; Lilienthal, K.; Dhavamani, A.; Konemann, F.; Gotsmann, B.; Goncalves, G.; Chen, B.; Asenov, A.; Dijon, J.; Todri-Sanial, A. Investigation of Pt-Salt-Doped-Standalone- Multiwall Carbon Nanotubes for On-Chip Interconnect Applications. *IEEE Trans. Electron Devices* **2019**, *66* (5), 2346–2352. <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2901658>.
- (174) Tasserit, C. Transport d'ions et d'objets dans des nanopores. Thèse. Chimie-Physique. Ecole Polytechnique X, **2011**. Français. pastel-00589602.

Annexes

ANNEXE A: Measuring thermal fluctuations of ionic current through nanochannels at a low cost. Didier Lairez et al.

Measuring thermal fluctuations of ionic current through nanochannels at a low cost.

Didier Lairez et al.

In the framework of a linear response theory, the transport properties through a membrane can be summarized using a single physical quantity, that is the admittance Y (the reciprocal of impedance), that reflects the facility with which current flows in response to the constraint of a difference of potential. This is quite general since current and potential are not necessarily electrical. The admittance encompasses two features: stationary and transient behaviors, which are deeply intertwined. For instance, facilitated transport in a stationary regime is usually accompanied with a fast-response transient behavior. The understanding of this relation can be hardly bypassed to improve transport properties.

The transient behavior is classically studied by perturbing a stationary state and measuring the response. This is done either in the time domain by measuring how the response relaxes when the perturbation is stopped (time domain), or by applying an oscillating perturbation at various frequency and measuring delay and amplitude of the response (frequency domain).

According to the *fluctuation-dissipation theorem*, response to perturbations and thermal fluctuations relax in the same way. For electric transport this leads to the well known Johnson–Nyquist equality:

$$I(\omega)I^*(\omega) = 4kT \times \text{Re}(Y(\omega)) \quad (1)$$

where the left-hand side is the power spectral density of the current I recorded in a stationary regime. So that the alternative to the “classical perturbation method” is to study thermal fluctuations. Pros and cons of each method are the following:

1. **Perturbations-method**: the main issue is concerned by the necessity to ensure that the perturbation is applied in the linear response regime. This means that the perturbation must be small enough to preserve the structure of matter ensuring transport (e.g. the structure of the liquid that fills channels). The experimental verification of this crucial point is the source of tedious measurements. It sometimes happens that the linear regime is difficult to access.
2. **Fluctuations-method**: at the opposite, spontaneous thermal fluctuations are in essence always sufficiently weak to ensure the integrity of the structure. This is their main advantage, which unfortunately has its counterpart. In the case of membranes with well separated channels, fluctuations along N different channels are independent random variables, so that when they add the standard deviation of their average decreases as $1/\sqrt{N}$ and can rapidly be below the sensitivity of measurement.

So that, fluctuations measurements require that N be as small as possible, ideally 1, i.e. measurements performed on single channels. Single-channel studies show difficulties concerning: 1) the sample; 2) the measurement itself. Here, we only deal with the latter.

Along single-channels, currents are usually very small. For instance, ionic current are in the range from 1 nA to 1 pA. Also, studying their thermal fluctuations implies a time resolved recording of this small quantity (i.e. without a time-averaging of the signal which would improve the sensitivity). Lastly, the other (much less sexy) name for “fluctuations” is “noise”. Which means that usually, with the perturbations-method, they are not only ignored but unwanted. With the fluctuations-method, the noise is the object of study. The fact is that everything is a source of noise, in particular any electrical device used for measurements, but only that coming from the sample is interesting. So, we must prove that our measurements reflect the sample properties. Here we show how to solve these three issues, at the same time, using a simple and elegant concept of measurements (pseudo-cross-correlation) and basic knowledge of electronics, all at a low cost.

I. PSEUDO-CROSS-CORRELATION

Let us denote $I(t)$ the current recorded in the time domain and $I(\omega) = \mathcal{F}(I(t))$ its Fourier transform. The Wiener-Khinchin theorem is the following:

$$I(\omega)I^*(\omega) = \mathcal{F}(g(\tau)), \quad (2)$$

where

$$g(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle_t \quad (3)$$

is the autocorrelation function of $I(t)$. Eq.2 is a special case of the general property of the cross-correlation function of any two signals $A(t)$ and $B(t)$:

$$A(\omega)B^*(\omega) = \mathcal{F}(\langle A(t)B(t+\tau) \rangle_t), \quad (4)$$

Reasoning in the time domain allows a more intuitive understanding of the analysis of power spectral densities.

In all cases concerned with any record of a physical quantity about a sample, say I , the actual recorded signal S is the sum of two independent contributions: the one from the sample itself (I), the other from the electronics (X).

$$S(t) = I(t) + X(t) \quad (5)$$

The noise $X(t)$ is zero in average, $\langle X(t) \rangle_t = 0$, but nevertheless contributes to the autocorrelation of $S(t)$, that writes:

$$\begin{aligned} \langle [I(t) + X(t)][I(t + \tau) + X(t + \tau)] \rangle_t &= \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t \\ &+ \langle I(t)X(t + \tau) \rangle_t \\ &+ \langle X(t)I(t + \tau) \rangle_t \\ &+ \langle X(t)X(t + \tau) \rangle_t \end{aligned} \quad (6)$$

leading to:

$$\langle S(t)S(t + \tau) \rangle_t = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t + \langle X(t)X(t + \tau) \rangle_t \quad (7)$$

as the crossing terms are zero in average provided that I and X are independent random variables. In the frequency domain one has:

$$S(\omega)S^*(\omega) = I(\omega)I^*(\omega) + X(\omega)X^*(\omega) \quad (8)$$

Imagine that the quantity I could be measured twice, exactly at the same time with two independent electronics, each having its own noise X_1 and X_2 :

$$\begin{aligned} S_1(t) &= I(t) + X_1(t) \\ S_2(t) &= I(t) + X_2(t) \end{aligned} \quad (9)$$

The cross-correlation of the two signals is $\langle [I(t) + X_1(t)][I(t) + X_2(t)] \rangle_t$ and similar calculation as in Eq.6, gives:

$$\langle S_1(t)S_2(t + \tau) \rangle_t = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t + \langle X_1(t)X_2(t + \tau) \rangle_t \quad (10)$$

instead of Eq.7. The point is that if X_1 and X_2 are independent random variables, their cross-correlation function $\langle X_1(t)X_2(t + \tau) \rangle_t$ is zero, leading to

$$\langle S_1(t)S_2(t + \tau) \rangle_t = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t \quad (11)$$

or to:

$$S_1(\omega)S_2^*(\omega) = I(\omega)I^*(\omega) \quad (12)$$

Compared to Eq.7 and 8, this technics allows us to get free of the electronic noise. It is called pseudo-cross-correlation and is commonly used for instance in dynamic light scattering (photon correlation spectroscopy) [1]. In our case concerning the thermal fluctuations of the ionic current, its use would be of great benefit because it would make it possible to prove that the measurement correctly reflects the behavior of the sample.

II. VOLTMETERS AND AMMETERS

Since the advent of transistors, any measurement now involves the use of operational amplifier (OPA). An OPA is a three-polar electronic device with two different entries, (+) and (-), of very high impedance (ideally infinite) and one output. For measurement applications, an OPA is used with a feedback connection between the (-) entry and the output. Basically in this configuration, an

OPA will do everything it can with the voltage-output (V_{out}) to ensure the equality of input voltages:

$$V_{(+)} = V_{(-)}, \quad (13)$$

which means no current between the two entries. This schematic functioning allows to understand the two elementary circuits, that is to say the *differential-amplifier* circuit and the *feedback-ammeter* circuit (Fig.1), that are at the basis of all voltmeters and ammeters [2].

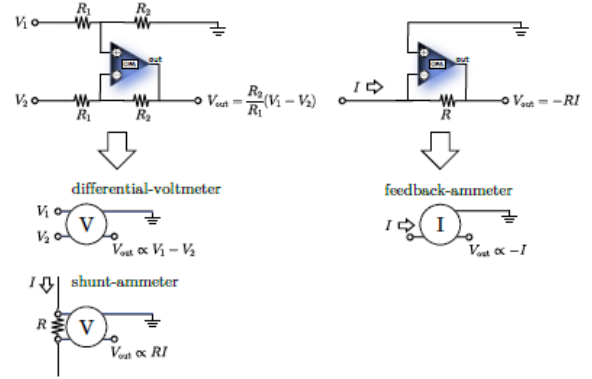


FIG. 1. Left (differential amplifier): the Ohm's law plus zero-current between (+) and (-) give $V_1/(R_1 + R_2) = V_{(+)} / R_2$ and $(V_2 - V_{out}) / (R_1 + R_2) = (V_{(-)} - V_{out}) / R_2$, so that with Eq.13 one gets $V_{out} = (R_2/R_1)(V_2 - V_1)$. This allows us to measure difference of potentials between any two points in a circuit (differential-voltmeter) or the current by introducing a known resistance in the circuit (shunt-ammeter). Right: feedback-ammeter (or transimpedance amplifier or current-to-voltage converter). The same arguments as above imply $V_o = -RI$ allowing us to measure the current.

An alternative to feedback-ammeter for measuring currents can be obtained by introducing in the circuit under study a resistance with a known value. Then, by measuring with a differential amplifier the voltage drop it causes, one accesses to the current (Fig.1, left-bottom). This circuit is called *shunt-ammeter*, because the two entries of the amplifier are shunted by the resistance.

A common paradigm in measurements is that measuring something on a system is not supposed to change it, or is supposed to at least have a negligible effect. Otherwise, the measurement method introduces an error. With this respect, shunt-ammeters have great disadvantages. To minimize the effect of introducing the shunt in the circuit (i.e. to minimize the error), a small resistance value is preferred, leading to a low voltage drop to be measured, hence high amplification gain, resulting in a smaller bandwidth and a high noise. Today, feedback-ammeters are preferred in all modern devices, especially those commonly used to record ionic current through nanochannels (for instance the one used in [3]).

III. APPLICATION TO CURRENT-FLUCTUATIONS RECORDING

In many cases for physicists, the studied object is not the electrical circuit to which a given sample belongs, but only the sample itself. So that the voltage and the current it experiences are not properties of the studied object but only parameters, such as temperature or pressure. It does not matter if you change their values, as long as you can measure them. Here, we are concerned with the power spectral density of current that depends on the admittance of the sample (Eq.1) and is the property we are looking for. The average value of the current does not matter provided its actual value is known (and can be varied). Consequently, shunt-ammeters are perfectly suitable. For very comfortable measurements, the resistances of the shunt and of the sample can be of the same order of magnitude. In this configuration, the voltages to be measured, typically in the range from 1 mV to 1 V, do not need a large amplification-gain and very sophisticated (and expensive) electronics to be recorded.

Moreover for the very case of current-fluctuations analysis, a shunt-ammeter provides a great advantage compared to a feedback-ammeter. Taken as a whole, both are serial devices, but the former in reality is a voltmeter that work in parallel and can share its shunt with another voltmeter, allowing the current to be exactly measured twice in parallel (Fig.2) and the pseudo-cross-correlation to be computed. This is conceptually not possible with feedback-ammeters which are purely serial devices.

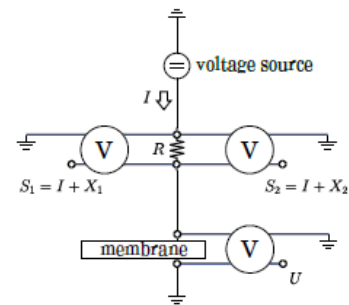


FIG. 2. Electric circuit to measure pseudo-cross-correlation of ionic current through a membrane using two shunt-ammeter sharing the same shunt. For an easy measurement, the shunt and the membrane have comparable resistance values. The actual value of membrane potential U is measured with a third differential amplifier.

A practical implementation of the circuit shown in Fig.2 has been realized using three instrument amplifiers INA116 [4] (an improved version of differential amplifier that basically do the same thing), that is likely the one having the highest input impedance and the lowest input bias current (3 fA). Each of them is powered with its own low-noise isolated DC-DC converter (TVN 3-0923 [5]). The value of the shunt resistance is changed by the mean of an ultra-low-leakage multiplexer (MAX328 [6]). The applied voltage is generated by the mean of a 16-bit digital-to-analog converter (LTC1650 [7]), which is able to deliver a sufficient current value since the circuit has a very high impedance. Data acquisition is performed using three channels (for S_1 , S_2 and U) of a 16-bit acquisition card (MCC128 [8]). Finally, everything is driven by a Raspberry Pi4 [9] and a python code which also computes $S_1(\omega)S_2^*(\omega)$ at the end of each acquisition frame, allowing it to be time-averaged.

-
- [1] F.T. Arecchi, M. Corti, V. Degiorgio, and S. Donati. Measurements of light intensity correlations in the sub-nanosecond region by photomultipliers. *Optics Communications*, 3(4):284-288, 1971. doi:10.1016/0030-4018(71)90024-1.
- [2] *Low level measurements handbook*. Keithley, Textronic company, 7th edition, 2013. URL: <https://www.tek.com/en/documents/product-article/keithley-low-level-measurements-handbook---7th-edition>.
- [3] C. Tasserit, A. Koutsioubas, D. Lairez, G. Zalcer, and M.-C. Clochard. Pink noise of ionic conductance through single artificial nanopores revisited. *Phys. Rev. Lett.*, 105:260602, Dec 2010. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.260602>, doi:10.1103/PhysRevLett.105.260602.
- [4] URL: <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/ina116.pdf>.
- [5] URL: <https://www.tracopower.com/fr/fra/series/tvn-3>.
- [6] URL: <https://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/MAX328-MAX329.pdf>.
- [7] URL: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/1650fa.pdf>.
- [8] URL: <https://www.mccdaq.com/PDFs/specs/DS-MCC-128.pdf>.
- [9] URL: <https://www.raspberrypi.com/products/raspberry-pi-4-model-b/>.

ABSTRACT

Here, we propose an original battery separator that allows to free oneself from the need to maintain Lithium Metal Polymer batteries at high temperatures (80°C). Freeing oneself from this constraint is a major challenge, particularly for the automotive industry.

To date, lithium-ion technology is a mature and widely used technology. However, it has some limitations, in particular relatively modest energy densities and two major safety risks: i) a phenomenon of dendritic growth of the lithium can lead to short-circuiting of the two electrodes which can induce spontaneous combustion of the device and ii) environmental risks in the event of assembly failure and dissemination of lithium hydroxide.

Equipped with pure lithium metal anodes, the Solid State batteries allow to reach high energy densities. A canonical electrolyte is Polyethylene Oxide (PEO) doped with lithium salts. These are known as "Lithium Metal Polymer" (LMP) batteries. The ionic conductivity of the electrolyte is closely linked to the dynamics of the polymer chains, which act as a solid solvent. To ensure the mechanical strength of the assembly, high molecular weight POE (35 kg.mol⁻¹) is used, which in its creep regime has a high viscosity (η) that limits the conductivity of the lithium (Stokes-Einstein relation: the diffusion coefficient is as $1/\eta$).

This technology faces a strong physical constraint: for good conduction performances it is necessary to maintain the battery at 80°C, a temperature higher than the melting point of POE bulk (60°C).

In this context, we propose a battery separator consisting of a composite polymer membrane whose porosity is ensured by macroscopically oriented Carbon NanoTubes (CNT). This device allows to combine several effects:

- The mechanical strength of the device is ensured by the membrane, the use of liquid POE (500 g.mol⁻¹) at room temperature. Its low viscosity allows rapid diffusion of lithium ions
- One-dimensional (1D) ionic conduction from one electrode to the other through the pores.
- A significant lowering of the melting point by the Gibbs-Thomson effect, i.e. shifting T_M , the melting point of a material towards low temperatures according to $\Delta T_M \sim 1/d$ where d is the characteristic size of a pore.

We characterise the membrane morphology by a coupled Scanning Electron Microscopy (SEM) and Small Angle Neutron Scattering (SANS) study. We show, by neutron imaging, that the CNT core allows an efficient transport of the electrolyte from one side of the membrane to the other. The dynamics of the POE is probed from the molecular to the mesoscopic scale by Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Conductivity is characterised by i) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and cycling on a Swagelok assembly ii) an alternative method in an electrochemical cell on a membrane of which only a small fraction of the CNT are made accessible by a FIB (Focused Ion Beam) etching.

Thanks to a factor of 3 gain in conductivity offered by the 1D confinement and the use of liquid PEO, we equal at room temperature the conductivity offered by PEO 35 kg.mol⁻¹ at 80°C. We also obtain a lowering of the melting point of the confined electrolyte by 17 K. This work provides proof of concept that our proposed battery separator is relevant as a separator for All-Solid Lithium-Metal-Polymer batteries functional down to 5°C.

RÉSUMÉ

Ici, nous proposons un séparateur de batterie original permettant de s'affranchir du maintien des batteries Lithium Métal Polymère à haute température (80°C). Se libérer de cette contrainte est un enjeu majeur en particulier pour l'industrie automobile.

A ce jour, les batteries lithium-ion constituent une technologie mature et largement répandue. Elle montre pourtant ses limites : des densités d'énergie modestes et deux risques majeurs en termes de sécurité : *i)* un phénomène de croissance dendritique du lithium peut amener une mise en court-circuit des deux électrodes qui peut induire une combustion spontanée du dispositif et *ii)* des risques environnementaux en cas de rupture de l'assemblage et dissémination d'hydroxyde de lithium.

Équipées d'anodes en lithium métallique pur, les batteries *Tout-Solide* permettent, elles, d'atteindre de fortes densités d'énergie. Un électrolyte canonique est le Poly(Oxyde d'Éthylène) (POE) dopé par des sels de lithium. On parle alors de batteries « Lithium-Métal-Polymère » (LMP). La conductivité ionique de l'électrolyte est étroitement liée à la dynamique des chaînes de polymères, qui jouent le rôle de solvant solide. Pour une bonne tenue mécanique de l'assemblage on utilise du POE de haut poids moléculaire (35 kg.mol⁻¹). Il évolue dans son régime de reptation et présente une forte viscosité (η) limitant la conductivité du lithium (relation de Stokes-Einstein : le coefficient de diffusion est en $1/\eta$).

Cette technologie fait face à une contrainte physique forte : pour de bonnes performances en conduction, il est nécessaire de maintenir l'accumulateur à 80°C, une température supérieure au point de fusion du POE *bulk* (60°C).

Dans ce contexte, nous proposons un séparateur de batterie constitué d'une membrane polymère composite dont la porosité est assurée par des NanoTubes de Carbone (NTC) macroscopiquement orientés. Ce dispositif permet de combiner plusieurs effets :

- La tenue mécanique du dispositif étant assurée par la membrane, l'utilisation de POE liquide (500 g.mol⁻¹) à température ambiante. Sa faible viscosité permet une diffusion rapide des ions lithium.
- Une conduction ionique unidimensionnelle (1D) d'une électrode à l'autre à travers les pores.
- Un abaissement significatif du point de fusion par effet Gibbs-Thomson *i.e.* décaler T_M , le point de fusion d'un matériau vers les basses températures selon $\Delta T_M \approx 1/d$ où d est la taille caractéristique d'un pore.

Nous caractérisons la morphologie de la membrane par une étude couplée en Microscopie Electronique à Transmission/Balayage (MET-MEB/EDX) et Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). Nous montrons, par imagerie neutronique que l'âme des NTC permet un transport efficace de l'électrolyte d'une face à l'autre de la membrane. La dynamique du POE est sondée de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique par Diffusion Quasi-Elastique de Neutrons (QENS) et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La conductivité est caractérisée par *i)* Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) et cyclage sur assemblage Swagelok et *ii)* une méthode alternative en cellule électrochimique sur une membrane dont seule une faible fraction des NTC est rendue débouchante par une attaque FIB (*Focused Ion Beam*).

Grâce à un gain d'un facteur 3 en conductivité offert par le confinement 1D et l'utilisation de POE liquide, nous égalons, à température ambiante, la conductivité offerte par le POE 35 kg.mol⁻¹ à 80°C. Nous obtenons également un abaissement de 17 K du point de fusion de l'électrolyte confiné. Ce travail apporte la preuve de concept que le système que nous proposons est pertinent comme séparateur de batterie *Tout-Solide* Lithium Métal Polymère fonctionnelle jusqu'à 5°C.