



HAL
open science

Smart membranes pour batteries Lithium-Métal-Polymère

Nino Modesto

► **To cite this version:**

Nino Modesto. Smart membranes pour batteries Lithium-Métal-Polymère. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY087 . tel-04086902

HAL Id: tel-04086902

<https://theses.hal.science/tel-04086902>

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 : Systèmes Moléculaires et Nano Matériaux pour l'Énergie et la Santé

Smart membranes pour batteries Lithium-Métal-Polymère

Smart Composite Membranes for Lithium-Metal-Polymer Batteries

Présentée par :

Nino MODESTO

Direction de thèse :

Jean-Marc ZANOTTI
CEA

Directeur de thèse

Didier GIGMES
Directeur ICR, CNRS

Co-directeur de thèse

Quentin BERROD
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS

Co-encadrant de thèse

Trang PHAN
Aix-Marseille Université

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

DENIS MORINEAU
Directeur de recherche, CNRS BRETAGNE ET PAYS DE LA LOIRE

ANNE-LAURE ROLLET
Chargé de recherche HDR, CNRS DELEGATION PARIS CENTRE

Thèse soutenue publiquement le **16 décembre 2022**, devant le jury composé de :

RENAUD BOUCHET
Professeur des Universités, GRENOBLE INP

Président

DENIS MORINEAU
Directeur de recherche, CNRS BRETAGNE ET PAYS DE LA LOIRE

Rapporteur

ANNE-LAURE ROLLET
Chargé de recherche HDR, CNRS DELEGATION PARIS CENTRE

Rapporteuse

STEPHANIE REYNAUD
Directeur de recherche, CNRS DELEGATION AQUITAINE

Examinatrice

BRUNO DELOBEL
Docteur en sciences, VERKOR

Examineur



Remerciements

Avec ces quelques lignes je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué à cette aventure intense.

Tout d'abord, je remercie sincèrement Denis Morineau et Anne-Laure Rollet pour avoir accepté de rapporter ces travaux. Vos précieux conseils ont permis d'améliorer la qualité de mon oral et ma compréhension générale du sujet. J'ai particulièrement apprécié les discussions qui ont suivi ma présentation. J'espère avoir l'occasion de vous recroiser. Je tiens également à remercier les autres membres du jury, Renaud Bouchet, Bruno Delobel et Stéphanie Reynaud, pour votre temps et le partage de votre expérience. Vos questions et votre intérêt ont été marquants et je vous suis extrêmement reconnaissant d'avoir partagé vos points de vue d'experts avec moi.

Jean-Marc, Didier, Quentin et Trang, cette incroyable expérience professionnelle et humaine, je la dois à la confiance que vous m'avez accordée. Vous avez été des mentors pour moi grâce à votre accompagnement, votre patience et par tous les conseils, les remarques, les désaccords, les corrections et les succès que nous avons partagés. J'ai vraiment grandi à vos côtés. Mon année à Marseille a été écourtée par le confinement - un drôle de clin d'œil par rapport à ces travaux - mais j'en garde un souvenir impérissable. Didier je te suis on ne peut plus reconnaissant d'avoir pensé à moi pour cette collaboration. Sache que je te porte beaucoup d'admiration, et que j'ai adoré partager nos sorties à vélo. Trang tu es un modèle de travail. Tu m'as énormément apporté et j'ai beaucoup appris à tes côtés. J'avais peu de connaissances en matériaux et c'est grâce à toi que j'ai pu développer mes compétences. A l'issue de cette première année très particulière, j'ai rejoint Grenoble et une nouvelle équipe. Jean-Marc, Quentin, merci pour votre accueil. Je vous remercie de m'avoir ouvert les portes de l'ILL et des expériences de neutrons. Je n'imaginais pas que l'on pouvait autant apprécier se lever à 2h du matin pour effectuer une manip... ! Je vous souhaite bon courage pour la suite de ce projet, et de tous vos projets en général. Je sais pertinemment que l'on restera en contact. Merci Jean-Marc de m'avoir poussé à accepter ce poste en Bretagne. Quentin, bon courage pour ton HDR - j'ai bon espoir que d'ici là tu aies retrouvé un sommeil normal.

Pour leurs rôles essentiels dans ce travail, et parce qu'ils ont mis énormément d'énergie dans les expériences majeures du projet, je tiens également à remercier Raphael, l'expert nanotubes, et Patrick, le spécialiste de la RMN. Merci également aux membres de mes CSI, Marie Plazanet, Lionel Picard et Philippe Azais, qui m'ont conseillé et qui ont suivi le projet avec attention. C'est une chance inouïe d'avoir pu collaborer avec vous.

J'ai d'ailleurs eu l'honneur de pouvoir compter sur un grand nombre de soutiens dans les différentes équipes que j'ai côtoyées, et ce même avant le début de cette thèse. Merci donc à Pierre qui m'a convaincu de partir dans cette voie, à Jean-Louis pour sa disponibilité et sa gentillesse, à Anthony qui fermait le labo après moi, à Sébastien pour ses questions pratiques et à Marion pour sa douceur et pour les courbes de SEC. Merci à Sandrine et Claire pour leurs expertises électrochimiques et leur humour, à Pascale pour l'organisation des meetings du groupe batteries (et pour mon premier rôle au théâtre !) à Dmitry, Peter, Céline, Étienne et

bien-sûr Émilie, qui a su résoudre un certain nombre de problématiques. Merci aussi à ceux qui sont venus éclairer mes expériences de leurs lumières : Fabrice, Alessandro, Peter, Marcus et Lionel. J'adresse une pensée particulière aux proches de Gaele, qui nous a quitté en juin 2022.

La plupart des stagiaires, doctorants ou post doctorants que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de ces trois années sont devenus de véritables amis. Certains sont déjà docteurs, d'autres le seront bientôt, et tous ont une place spéciale dans mon cœur. Je ne vous remercierai jamais assez pour les nombreux repas, les après-midis au ski, le vélo, les manips, les rires, les réussites (mais aussi les déceptions) et pour les afterworks plus ou moins tardifs. Merci d'avoir eu la patience de partager mon bureau ou ma paillasse. Et comment ne pas mentionner Camille, une personne incroyable avec qui se fut un véritable plaisir de collaborer. Sans toi cette thèse n'aurait pas eu la même saveur. Certes, j'ai oublié ton anniversaire et j'ai parfois mis ta productivité à rude épreuve... mais tu es assurément la plus belle découverte de ce projet qui est définitivement passé très vite ! J'ai hâte de suivre tes prochaines aventures.

De Poitiers à Marseille en passant par la Corrèze et Grenoble, j'ai la chance d'avoir des amis incroyables. Parmi eux, certains ont soutenu des thèses exceptionnelles par le passé et ont été de précieux exemples tout au long de ce parcours. Scientifiques ou non, ils ont tous donné leur maximum pour comprendre ce que je faisais, ils m'ont encouragé et ont toujours été là quand il le fallait. Les copains du collège, du lycée, de prépa. Ceux qui sont au Nord, au Sud, ou à l'autre bout du monde. Les copains du vélo, les copains entrepreneurs, militaires, aventuriers... vous vous reconnaitrez. Je vous remercie pour votre éternel soutien, et sachez que je vous aime énormément.

Au cours de cette thèse, j'ai assurément grandi. Mais j'ai aussi la chance d'avoir grandi au sein d'une famille formidable. C'est à elle que je dois ce que je suis, et ma réussite d'aujourd'hui. Papa, Maman, j'espère vous avoir rendu fiers, et j'espère pouvoir continuer à le faire encore longtemps. Lény, tu es la personne la plus talentueuse que je connaisse. Continue de t'accrocher dans tout ce que tu fais et de réussir tout ce que tu entreprends. Que nos rêves d'enfants continuent à nous porter dans tous nos projets.

Des projets que j'ai à vivre également avec ma Juju, mon pilier et mon moteur au quotidien. Tu as porté mes inquiétudes, mes doutes et toutes les émotions qui m'ont traversé sur tes petites épaules sans jamais défaillir. Merci d'être toi, merci pour nous.

Nino

Résumé

Le stockage de l'énergie est un enjeu majeur de notre temps. Cependant, les dispositifs électrochimiques et leurs performances actuelles, particulièrement en termes de puissance, sont loin de suivre les besoins croissants, notamment dans le domaine de l'industrie des transports. Les liquides ioniques (LI) présentent des propriétés physico-chimiques remarquables notamment une faible pression de vapeur saturante et une bonne stabilité chimique, thermique et électrochimique. Ils répondent aux critères clés pour un stockage sûr de l'énergie, notamment dans les batteries au lithium. Cependant, la nano-ségrégation spontanée et fluctuante observée dans les LI en volume (*bulk*) agit comme une barrière énergétique transitoire aux processus de diffusion à longue distance et entrave donc la conductivité ionique.

Dans ce contexte, nous proposons un séparateur de batterie original capable de décupler les propriétés de transport des électrolytes à base de LI (LI + sels de lithium) combinant plusieurs effets :

- Le confinement nanométrique de l'électrolyte au sein des NanoTubes de Carbone (NTC) pour bouleverser la nano-structure observée en volume.
- Une voie de conduction ionique unidimensionnelle (1D) offerte par des membranes à base de NTC alignés verticalement. L'intérieur des NTC sont les pores (diamètre 4 nm) contenant cet électrolyte composite.

Pour pouvoir utiliser cette membrane poreuse comme séparateur de batterie « tout-solide », nous greffons une couche nanométrique de polymères conducteurs ioniques à base de LI sur l'extrémité des NTC. Cette couche greffée isole électriquement les NTC des électrodes. Les NTC sont ensuite remplis d'électrolytes à base de LI.

Nous montrons une augmentation drastique de la conductivité ionique de ces électrolytes confinés (1D) dans des membranes de NTC : nous rapportons un gain d'un ordre de grandeur par rapport à leurs analogues en volume. Pour appréhender l'origine de ces phénomènes, nous réalisons une étude multi-échelle de la dynamique du LI en *bulk* et confiné, en combinant PFG-NMR ($\mu\text{m} / \text{ms}$) et diffusion de neutron (QENS, NSE : $\text{ps} - \text{ns} / \text{\AA} - \text{nm}$). A l'échelle moléculaire, la dynamique s'active à plus basses températures en confinement (de 10 à 20 °C) qu'en *bulk* et s'accompagne d'un gain d'un facteur 2 à 3 du coefficient de diffusion à longue distance du cation.

Des résultats de simulations par dynamique moléculaire permettent d'attribuer le gain de conductivité à un bouleversement de l'organisation de l'électrolyte sous confinement : l'électrolyte s'organise dans l'axe du NTC selon des domaines cylindriques concentriques aménageant, dans les zones de faible densité, un chemin préférentiel pour une bonne conductivité des ion lithium. Un séparateur de batterie comme membrane de NTC chargé en LI et sels de lithium est un séparateur prometteur de batterie « tout-solide ».

Abstract

Energy storage is a major issue of our times. However, electrochemical devices and their current performances, particularly in terms of power, are far from following the growing needs, especially in the field of transportation industry. Ionic liquids (ILs) show remarkable properties: low vapor pressure, high ionic conductivity, high chemical, thermal and electrochemical stability. They meet key criteria for safe energy storage in devices like lithium batteries. However, the fluctuating nano-segregation observed in bulk ILs acts as transient energy barriers hampering the long-range diffusional processes and hence the ionic conductivity.

Here, we propose an original battery separator able to boost the transport properties of IL based electrolytes (IL + lithium salt) combining several effects:

- The nanometric confinement of the electrolyte within Carbon NanoTubes (CNTs) (diameter 4 nm) to frustrate the formation of the nano-structures observed in bulk.
- A one-dimensional (1D) ionic conduction pathway offered by vertically aligned CNT-based membranes. The interior of the CNTs are the pores of this polymer composite system.

In order to use this porous membrane as an “all-solid” battery separator, we graft a nanoscale layer of ion-conducting polymers IL-based onto the CNT tips. This grafted layer electrically insulates the CNT from the electrodes. The CNT cores are then filled with LI-based electrolytes. We show a drastic increase in the ionic conductivity of these confined 1D electrolytes within 1D CNT membranes. We report a gain of an order of magnitude compared to the bulk analogues. To understand the origin of these phenomena, we carry out a multiscale study of the dynamics of bulk and confined IL. This study combines PFG-NMR ($\mu\text{m}/\text{ms}$) and Quasi Elastic Neutron Scattering and Neutron Spin Echo (QENS, NSE, ps-ns/ \AA -nm). At the molecular scale, under confinement, the dynamic is activated at lower temperatures (from 10 to 20°C) than in bulk and is accompanied by a gain of a factor 2 to 3 of the long-range translational diffusion coefficient.

Results obtained by molecular dynamics simulations make it possible to attribute the gain in conductivity to an upheaval in the organization of the electrolyte under confinement. The electrolyte is organized in the axis of the CNT according to concentric cylindrical domains. In the area of low density, a preferential path for good conductivity of lithium ions is arranged. A battery separator such as this CNT membrane charged with IL and lithium salts is a promising separator for a “all-solid-state” battery showing unprecedented high power.

Table des Matières

REMERCIEMENTS	4
RESUME	6
ABSTRACT	7
TABLE DES MATIERES	9
INTRODUCTION	12
CHAPITRE I.	18
I. CONTEXTE	20
II. LES ACCUMULATEURS LITHIUM-METAL	23
1. ÉLECTROLYTES SOLIDES INORGANIQUES	24
a. LISICONs et Thio-LISICONs	25
b. Argyrodites	25
c. Grenats	25
d. Pérovskites	26
e. Vitrocéramiques	26
2. ÉLECTROLYTES SOLIDES POLYMERES	27
a. Quelques électrolytes polymères	28
b. Améliorer la conductivité des électrolytes polymères.	30
c. Copolymères à blocs	31
3. ÉLECTROLYTES SOLIDES COMPOSITES	32
a. Charges passives	33
b. Charges actives	35
c. Couches successives	36
d. Structures nanoporeuses tridimensionnelles.	37
III. LES NANOTUBES DE CARBONE (NTC)	39
1. UTILISATION DANS DES BATTERIES LITHIUM-ION	39
2. POUR LES FUTURS SYSTEMES LITHIUM-SOUFRE	43
3. UTILISATION DANS LES BATTERIES LITHIUM-AIR	44
IV. LES LIQUIDES IONIQUES (LI)	45
1. APPLICATIONS	47
a. En synthèse organique	47
b. Les LI dans l'industrie	49

c. Dans le domaine de l'énergie.....	51
2. STRUCTURE ET PROPRIETES DE TRANSPORT	55
a. <i>LI en volume (bulk)</i>	55
b. <i>Structure et dynamique en confinement</i>	60
V. CONCLUSION	63
VI. REFERENCES.....	64
CHAPITRE II.	76
I. CROISSANCE DES NANOTUBES DE CARBONE	78
1. METHODE DE CROISSANCE	79
2. MECANISME DE CROISSANCE	80
3. TAPIS OBTENUS	81
II. CHOIX DE LA MATRICE DE POLYMERE	82
III. TRAITEMENTS DE SURFACE	86
1. ABLATION LASER	86
2. AJUSTEMENT DE L'IMBIBITION A LA HAUTEUR DES TUBES.....	89
3. DANS UN BAIN ACIDE	90
4. TRAITEMENT PLASMA.....	91
IV. FONCTIONNALISATION	92
1. SYNTHESE DE MONOMERES PRECURSEURS DE POLY(LIQUIDES IONIQUES)	93
2. GREFFAGE ET CARACTERISATION.....	96
V. REMPLISSAGE DE MEMBRANES NTCS PAR LE LIQUIDE IONIQUE	107
1. CHOIX DU LIQUIDE IONIQUE ET DU SEL DE LITHIUM UTILISES	107
2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM)	108
3. IMAGERIE NEUTRONS.....	111
VI. CONCLUSION	114
VII. REFERENCES.....	116
CHAPITRE III.	120
I. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)	122
1. EIS : PRINCIPE ET METHODE.....	122
2. CONDUCTIVITE IONIQUE EN <i>BULK</i> ET EN CONFINEMENT	124
3. UNE ALTERNATIVE A L'UTILISATION DES SWAGELOK : MESURES DE <i>PATCH-CLAMP</i>	136
4. MESURE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU LITHIUM	140
II. MEMBRANE GREFFEE.....	146
1. MESURE DE CONDUCTIVITE	146
2. MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT	150
III. CAS LIMITANT AVEC UNE COUCHE D'ACIER INOXYDABLE	152

IV. MESURE DE CYCLAGE AVEC ELECTRODE DE LITHIUM.....	157
V. CONCLUSION	160
VI. REFERENCES.....	161
CHAPITRE IV.....	164
TABLE DES MATIERES	165
I. AUTODIFFUSION A L'ECHELLE MICROMETRIQUE	167
1. RMN EN GRADIENT DE CHAMP PULSE	167
2. MESURES <i>BULK</i>	168
3. MESURES EN CONFINEMENT.....	172
II. DYNAMIQUE MOLECULAIRE : APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE PAR QENS.....	175
1. LA DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS.....	175
2. QENS : DYNAMIQUE RAPIDE : Å / PS.....	178
3. QENS : DYNAMIQUE Å / 100 PS	180
4. NSE : DYNAMIQUE NM / NS.....	186
5. ETUDE EN TEMPERATURE.....	189
III. ETUDE MULTI-ECHELLE.....	192
1. OMIMTFSI 1M LiTFSI <i>BULK</i>	192
2. OMIMTFSI 1M EN CONFINEMENT.....	196
IV. SIMULATIONS EN DYNAMIQUE MOLECULAIRE	197
V. CONCLUSION	201
VI. REFERENCES.....	202
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	205
ANNEXE.....	208
MATERIELS.....	208
PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	208
CARACTERISATIONS.....	212

Introduction

Les récentes directives Européennes instaurent la fin de la production de moteurs thermiques en 2035. Le stockage et l'utilisation d'énergies issues de ressources renouvelables devient dès lors un enjeu majeur pour l'industrie automobile. Sa survie et son développement sont ainsi désormais intimement liées aux performances des appareils de stockage de l'énergie.

La figure 1 indique la répartition des principales technologies de stockage de l'énergie en fonction de trois paramètres clés : la densité d'énergie emmagasinable, la durée pendant laquelle elle peut être délivrée et la puissance associée.

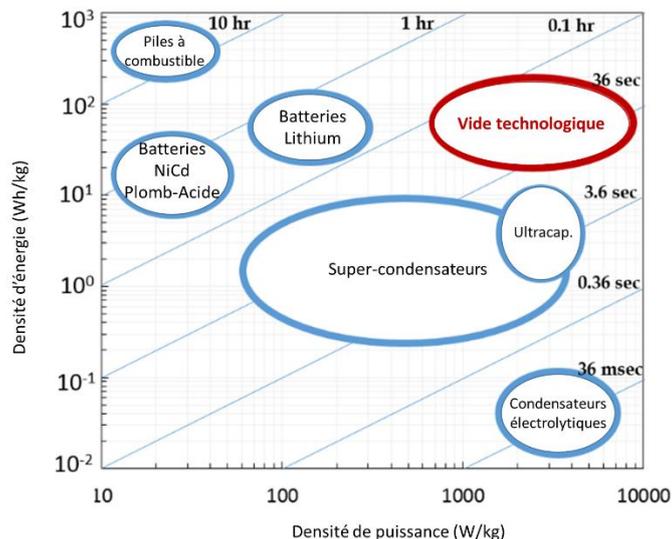


Figure 1. Diagramme de Ragone traçant la densité d'énergie des appareils de stockage de l'énergie en fonction de leur densité de puissance. ^a

Ce diagramme de Ragone permet de mettre en évidence l'existence d'un vide technologique : aucun dispositif ne permet à la fois de stocker une grande densité d'énergie et de la délivrer avec une grande densité de puissance. Comblé ce vide technologique est un enjeu majeur, en particulier pour le monde automobile, qui sous-tend une intense activité en recherche fondamentale et appliquée au plus haut niveau international.

Le développement des batteries *tout-solide* est actuellement un axe de recherche privilégié. Ces systèmes associent un électrolyte solide à une anode en lithium métal.

^a Figure issue des travaux de Ferdeghini, F. Liquides ioniques sous confinement nanométrique unidimensionnel. 2015.

Les électrolytes performants utilisés actuellement requièrent l'utilisation de solvants organiques souvent toxiques, volatiles et inflammables. Malgré de bonnes propriétés électrochimiques, pour des raisons de sécurité (emballement thermique en cas de croissance dendritique, danger pour l'utilisateur ou l'environnement en cas de rupture du système), ils ne peuvent être utilisés face à une électrode de lithium solide. Les liquides ioniques présentent une tension de vapeur basses (10^{-7} mbar), sont peu volatiles, ininflammables jusqu'à 300°C. Ils sont, d'autre part, particulièrement stables thermiquement, chimiquement et électrochimiquement. Ces particularités leur confèrent la capacité d'être de bons candidats d'électrolytes^b à mettre en œuvre dans des dispositifs présentant une sécurité d'utilisation maximale.

Ils sont toutefois très visqueux et s'auto-organisent en domaines nanométriques en constante réorganisation.^c Cette nanostructure induit l'existence de barrières de potentiels transitoires qui pénalisent la diffusion des électrolytes à longue distance et donc leur confère une faible conductivité. En particulier, les modestes propriétés de transport du lithium d'une électrode à l'autre a pour conséquence directe une faible puissance du dispositif, un critère très limitant pour un véhicule à propulser.

Sous confinement nanométriques, les propriétés physiques des liquides moléculaires diffèrent significativement de celles de leur analogue en volume (*bulk*). Par exemple, au sein de NanoTubes de Carbone (NTC) de 1,4 nm de diamètre, les molécules d'eau ne peuvent plus s'organiser selon l'agencement tétraédrique qu'elles adoptent en *bulk*. Elle se structure selon une organisation spécifique et frustrée (modification du réseau de liaisons hydrogènes) où un cœur de molécules en file indienne selon l'axe du NTC est encadré d'une couronne de molécules adossées à la paroi. Une représentation issue d'une simulation par dynamique moléculaire est présentée sur la Figure 2.^d

^b Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. *et al.* Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Mater* **8**, 621–629 (2009).

^c Hayes, R., Warr, G. G. & Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **115**, 6357–6426 (2015).

^d Kolesnikov, A. I. *et al.* Anomalous Soft Dynamics of Water in a Nanotube: A Revelation of Nanoscale Confinement. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 035503 (2004).

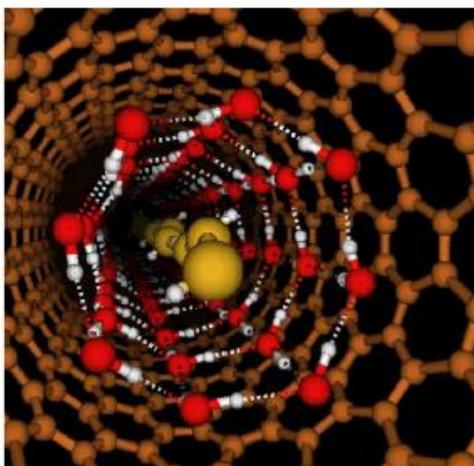


Figure 2. Structure de l'eau dans des NTC proposée par Kolesnikov et al. L'organisation de l'eau, en jaune, au cœur de l'âme du tube, est très distincte de la couronne qui tapissent les parois.

Les molécules centrales n'engageant pas les 4 liaisons hydrogènes qui permettent de minimiser leur énergie présentent alors des propriétés dynamiques originales : elles montrent un comportement de dynamique diffusive à des températures aussi basses que 160 K. L'une des conséquences est qu'à l'échelle macroscopique, sous pression, la vitesse d'écoulement de l'eau confinée à l'intérieur des NTC est trois ordres de grandeurs supérieure à ce que prédisent les estimations des calculs d'hydrodynamiques classiques.^e

Des résultats expérimentaux récents (obtenus par spectroscopie d'impédance) montrent des gains de conductivité significatifs de liquides ioniques confinés au sein des membranes d'alumine poreuses constitué de nanopores macroscopiquement verticalement alignés.^f D'autre part, des simulations numériques par dynamique moléculaire montrent un remplissage spontané des NTC et une augmentation de jusqu'à deux ordres de grandeur, du coefficient d'autodiffusion du LI confiné par rapport à la situation *bulk*.^g Un arrangement des molécules de LI en cylindres concentriques a également été proposé, et pourrait favoriser la diffusion de charges dans l'axe des NTC.^h Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de mettre à profit le confinement nanométrique unidimensionnel pour proposer un séparateur de batterie *tout-solide* original à base de liquides ioniques confinés dans des NTC verticalement alignés macroscopiquement (Figure 3).

Dans un système de ce type, nous découplons les propriétés de transport de l'électrolyte de la tenue mécanique du séparateur. L'objectif du confinement des LI dans les NTC est double : *i)* frustrer la formation spontanée des agrégats nanométriques observée en *bulk* qui limitent la conductivité, *ii)* mettre à profit le gain direct d'un facteur 3 des propriétés de transport induit par une diffusion unidimensionnelle.

^e Lee, B. *et al.* A carbon nanotube wall membrane for water treatment. *Nat. Commun.* **6**, 7109 (2015).

^f Tu, W. *et al.* Dynamics of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids under Confinement. II. The Effects of Pore Size, Inner Surface, and Cationic Alkyl Chain Length. *J. Phys. Chem. C* **124**, 5395–5408 (2020).

^g Ghoufi, A., Szymczyk, A. & Malfreyt, P. Ultrafast diffusion of Ionic Liquids Confined in Carbon Nanotubes. *Sci. Rep.* **6**, 28518 (2016).

^h Pensado, A. S. *et al.* Interactions and structure of ionic liquids on graphene and carbon nanotubes surfaces. *RSC Adv* **4**, 18017–18024 (2014).

Une problématique impliquant à la fois des distances nanométriques (le diamètre des NTC) et macroscopiques (la longueur des NTC) conduit naturellement à une approche multi-échelle. La dynamique du fluide confiné, sera donc étudiée sur des échelles spatiales et temporelles allant du nanomètre au millimètre et de la picoseconde à la milliseconde respectivement.

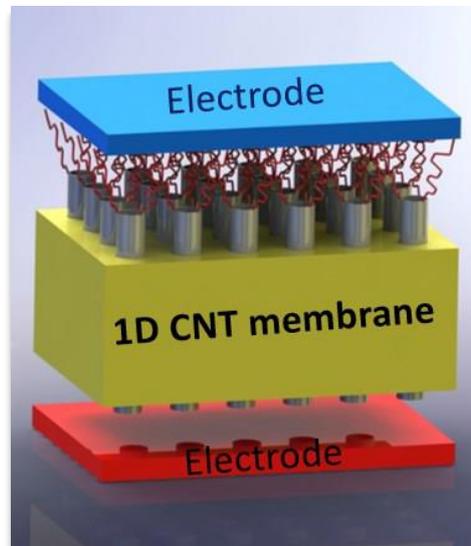


Figure 3. Schéma du séparateur étudié dans lequel l'électrolyte à base de liquide ionique est confiné dans l'âme de NTC. Les nanotubes de carbones verticalement alignés ($\varnothing = 4\text{nm}$; $l = 100\ \mu\text{m}$), en gris, sont piégés dans une matrice de polymère, en jaune, qui ne joue aucun rôle électrochimique mais qui garantit les propriétés mécaniques du séparateur. Le sommet des tubes est greffé d'une fine couche de polymères, en rouge, conducteurs ioniques mais isolant électriques qui prévient de contacts directs entre les tubes (qui sont conducteurs électriques) et les matériaux d'électrodes.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le premier est consacré à une étude bibliographique des différents séparateurs solides utilisés dans les appareils de stockage de l'énergie. On retrouve plusieurs familles de séparateurs comme les céramiques, les matériaux polymères et les matériaux composites. L'utilisation des nanotubes de carbone dans ces appareils est également abordée, ainsi que les propriétés structurales et dynamiques des liquides ioniques en *bulk* et en confinement.

Le deuxième chapitre aborde les différentes stratégies employées pour réaliser le séparateur décrit sur la figure 3 à partir de tapis de NTC. Différentes matrices polymères (en jaune sur la Figure 3) ont été testées (polystyrène, résine époxy) afin d'obtenir une matrice souple, présentant une bonne affinité avec les NTC, et non miscible avec le LI. Une étape clé est le greffage des tubes par un polymère conducteur ionique (en rouge sur la figure 3) afin d'isoler électriquement la membrane. Différents poly(liquides ioniques) ont été synthétisés puis greffés sur la membrane.

Le chapitre 3 est dédié à la caractérisation électrochimique du séparateur avant et après greffage. La conductivité d'un électrolyte *bulk* est sondée par spectroscopie d'impédance complexe (EIS). Nous montrons que la conductivité ionique au sein d'un matériau poreux conducteur électronique, puis ses performances en pile, est rendue complexe par la présence

de nombreuses interfaces. Nous présentons une stratégie originale pour déterminer la conductivité ionique en confinement par EIS et nous mettons en œuvre des mesures de cyclages réalisées dans un système swagelok avec des électrodes symétriques Li-Li.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'impact du confinement dans les NTC sur la dynamique des LI est évaluée de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique. Nous illustrons que la diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) est une technique spectroscopique particulièrement adaptée à l'étude de la dynamique des ions et des molécules puisque la gamme de transfert d'énergie sondée est de l'ordre de grandeur des mouvements de relaxation ou de diffusion dans la matière. La RMN à gradients de champs pulsés, permet potentiellement quant à elle de mesurer le coefficient d'autodiffusion d'une molécule à l'échelle micrométrique (μm - ms). En combinant QENS et RMN nous tenterons de décrire la dynamique des LI et de déterminer à quelle échelle spatiale et temporelle les propriétés en confinement diffèrent de celles observées en volume.

Chapitre I.

Étude Bibliographique

Table des matières

I. INTRODUCTION.....	20
II. LES ACCUMULATEURS LITHIUM-METAL	23
1. ÉLECTROLYTES SOLIDES INORGANIQUES	24
a. LISICONS et Thio-LISICONS	25
b. Argyrodites	25
c. Grenats	25
d. Pérovskites.....	26
e. Vitrocéramiques.....	26
2. ÉLECTROLYTES SOLIDES POLYMERES	27
a. Quelques électrolytes polymères	28
b. Améliorer la conductivité des électrolytes polymères.	30
c. Copolymères à blocs	31
3. ÉLECTROLYTES SOLIDES COMPOSITES.....	32
a. Charges passives.....	33
b. Charges actives.....	35
c. Couches successives.....	36
d. Structures nanoporeuses tridimensionnelles	37
III. LES NANOTUBES DE CARBONE (NTC)	39
1. UTILISATION DANS DES BATTERIES LITHIUM-ION.....	39
2. POUR LES FUTURS SYSTEMES LITHIUM-SOUFRE	43
3. UTILISATION DANS LES BATTERIES LITHIUM-AIR.....	44
IV. LES LIQUIDES IONIQUES (LI)	45
1. APPLICATIONS	47
a. En synthèse organique.....	47
b. Les LI dans l'industrie.....	49
c. Dans le domaine de l'énergie.....	51
2. STRUCTURE ET PROPRIETES DE TRANSPORT	55
a. LI en volume (bulk).....	55
b. Structure et dynamique en confinement	60
V. CONCLUSION	63
VI. REFERENCES.....	64

I. Contexte

L'Environnement est un des enjeux majeurs de notre époque. Les rapports alarmistes se succèdent quant à l'évolution du climat et de nombreuses préoccupations sociétales qui en découlent. La transition énergétique initiée depuis, maintenant plus de trente ans, tarde à se mettre en place. Les pays européens sont lents à décarboner leur production d'énergie en abandonnant les énergies fossiles au profit de sources renouvelables comme l'éolien ou le photovoltaïque, par exemple, pour venir en complément du nucléaire. D'ici 2030, l'Union Européenne s'est engagée à ce qu'un tiers de sa production d'énergie soit issue de sources renouvelables.¹ Toutefois, du fait de leur intermittence, ces sources de production ne sont pas toujours disponibles au moment souhaité. La demande en énergie, qui varie en fonction des saisons - forte l'hiver et moindre en été – révèle certains paradoxes. Les panneaux solaires par exemple produisent davantage d'énergie l'été, mais celle-ci n'est pas forcément utilisée dans l'immédiat et se retrouve parfois perdue faute de moyen efficace de stockage de l'électricité.

Le secteur automobile amorce également une transition spectaculaire. Les moteurs thermiques sont peu à peu remplacés par des moteurs électriques. En 2021 ils représentent 10% du marchéⁱ et le secteur continue son essor tandis que les véhicules thermiques n'attirent plus le consommateur. Les fleurons de l'industrie automobile cherchent tous un moyen de développer l'autonomie, le temps de recharge et la sécurité de leurs batteries. C'est une période charnière pour tous les acteurs de la filière. Remplacer le parc automobile actuel par des véhicules 100% électriques pourrait d'ailleurs permettre de disposer de suffisamment de moyens de stockage de l'énergie afin d'éviter les pertes liées aux fluctuations de production des énergies renouvelables.

Aujourd'hui, la plupart des batteries secondaires utilisent la technologie lithium-ion. On parle de batteries secondaires pour désigner les appareils rechargeables. Un long chemin a été parcouru depuis les premiers travaux d'Alessandro Volta qui ont ouvert la voie au stockage électrochimique de l'énergie.

ⁱ source NGC Data, 2021

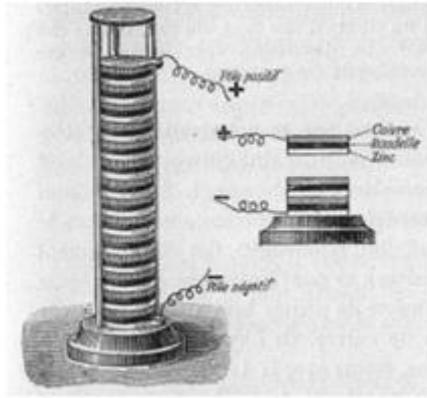


Figure 4. La Pile Voltaïque (1800), un empilement de cuivre et de zinc séparé par un linge imbibé de NaCl. ²

En 1859, Gaston Planté a inventé le premier accumulateur rechargeable au plomb/acide sulfurique. C'est toujours la technologie utilisée au démarrage des véhicules à moteur thermique. Mais ces batteries ont une faible densité de stockage d'énergie (50 Wh.kg⁻¹). Dans le but de travailler avec des appareils plus petits et avec une meilleure autonomie, il a fallu augmenter l'énergie délivrée par la batterie en changeant les matériaux d'électrodes. C'est ce qui a motivé le passage du plomb au nickel/cadmium. Malgré des performances améliorées, cette technologie souffre de deux inconvénients majeurs : l'effet mémoire qui limite la durée de vie du système et la haute toxicité du cadmium. Ces batteries sont d'ailleurs désormais interdites du fait de cette toxicité. Elles ont été remplacées par la technologie nickel-métal-hydrure (NMH), plus performante et moins dangereuse. Puis, dans les années 80, plusieurs groupes de travail ont fait naître la batterie au lithium. Les propriétés du lithium sont très intéressantes et c'est le métal connu le plus léger (densité = 0,534 g.cm⁻³). C'est un atout de poids quant à la capacité massique de stockage des batteries. Le lithium est aussi très réactif, son potentiel standard (par rapport à l'ESH) est faible : -3,01 V. Il est donc très réducteur vis-à-vis des autres espèces et libère facilement un électron selon la demi-équation suivante :



La batterie au lithium est miniaturisable, performante sur une longue durée, et peut être adaptée à différentes utilisations : appareils électroniques portables, secteur automobile ou même dans le stockage stationnaire. Son invention a d'ailleurs valu à ses créateurs, John Goodenough, Akira Yoshino et Stanley Whittingham, le Prix Nobel de Chimie en 2019.

Le principe de fonctionnement d'une batterie est simple et il n'a que très peu évolué depuis ses prémices. Deux électrodes, une positive et une négative, sont séparées physiquement par un séparateur poreux. Ce séparateur est imbibé d'une solution contenant des ions : l'électrolyte. Dans le cas des batteries au lithium ces ions sont des Li⁺ qui vont migrer de l'électrode négative à la positive lors de la décharge et dans le sens inverse lorsque l'appareil est en charge. À la surface des électrodes, des réactions d'oxydoréduction induites par la

différence de potentiel entre les électrodes se produisent. Lors de la décharge de l'appareil, des électrons produits par l'oxydation de l'électrolyte à la surface de la négative vont traverser le circuit électrique avant d'être consommés par la réduction de l'électrolyte à la surface de la positive. Ce montage permet de transformer l'énergie chimique en énergie électrique. Lors de la charge, ces phénomènes s'inversent aussi : la positive devient le siège de l'oxydation et la négative celui de la réduction.

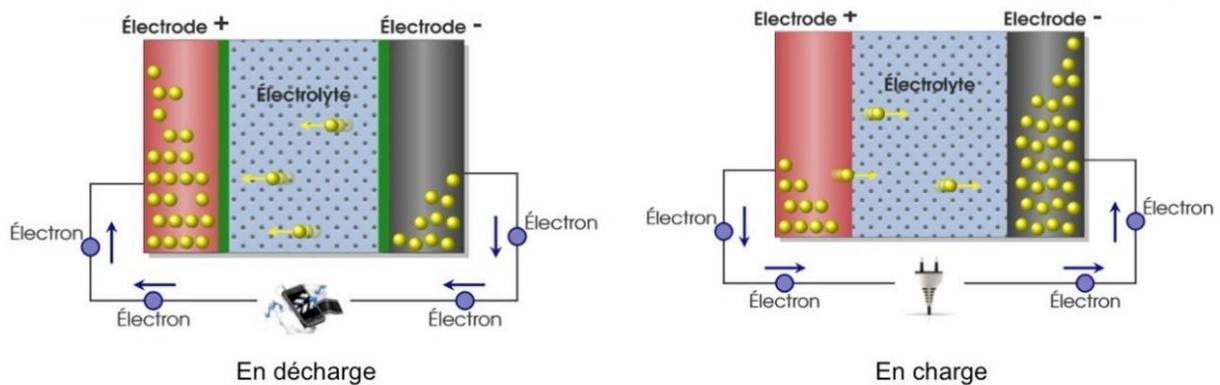


Figure 5. Principe de fonctionnement d'une batterie avec échange réversible d'ions.

Sur le diagramme de Ragone suivant (Figure 6), on constate que les différentes technologies de batteries au lithium sont plus performantes que leurs homologues au plomb ou au nickel. Aujourd'hui la technologie au lithium la plus utilisée est la technologie lithium-ion. Dans une telle cellule, l'anode est souvent composée de graphite et la cathode d'un oxyde de métal de transition (Co ou Mn) lithié. Entre les deux, l'électrolyte est le plus souvent un mélange de carbonates (carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de diméthyl (DMC),) dans lesquels des sels de lithium (par exemple LiPF_6) sont solubilisés. Sa capacité de stockage varie selon l'utilisation entre 150 et 250 Wh.kg^{-1} . Afin de stocker la très grande quantité d'énergie produite par les énergies renouvelables - ou pour concurrencer le moteur thermique en termes d'autonomie et de puissance - et ce tout en gardant des coûts abordables, il est nécessaire d'améliorer les densités d'énergie et de puissance des batteries au lithium.

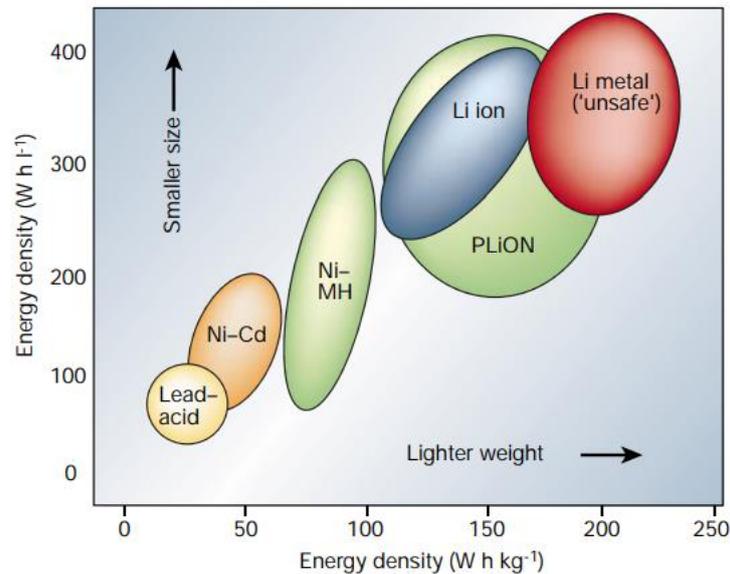


Figure 6. Diagramme de Ragone présentant la densité d'énergie par unité de volume stockée dans les appareils de stockage de l'énergie en fonction de leur densité d'énergie massique.³

II. Les accumulateurs lithium-métal

Au sommet de ce diagramme (Figure 6), on retrouve la technologie lithium-métal. Dans ce cas-ci l'anode est un feuillet de lithium solide. L'utilisation du lithium à l'anode permet de compter sur un réservoir de lithium infini et donc sur une capacité spécifique impressionnante : 3860 mAh.g^{-1} .⁴ A titre d'exemple, les matériaux à base de graphite utilisés actuellement dépassent difficilement 350 mAh.g^{-1} .

Cette technologie est toutefois limitée à cause de la trop grande réactivité du lithium. Dans le cas d'une charge trop rapide ou bien lors de trop nombreuses charges et décharges de l'appareil, le lithium va s'accumuler sur l'électrode négative et va croître à sa surface par électrodéposition. Des fils de lithium solide vont alors pousser dans le système. C'est ce qu'on appelle les dendrites (Figure 7). Ces fils, s'ils connectent les deux électrodes peuvent conduire au court-circuit de la batterie et donc à son emballement thermique. C'est un problème de sécurité majeur qui peut mettre en danger l'utilisateur. Il existe des cas de figure où la batterie prend feu consécutivement à un court-circuit, lorsque toute l'énergie de la batterie est brusquement libérée au contact de l'électrolyte, qui est inflammable. Les matériaux d'insertion (souvent à base de graphite) utilisés à l'anode des batteries Lithium-ion limitent cette croissance dendritique mais possèdent des énergies massiques et volumiques moins élevées que les feuillets de lithium métallique seuls.

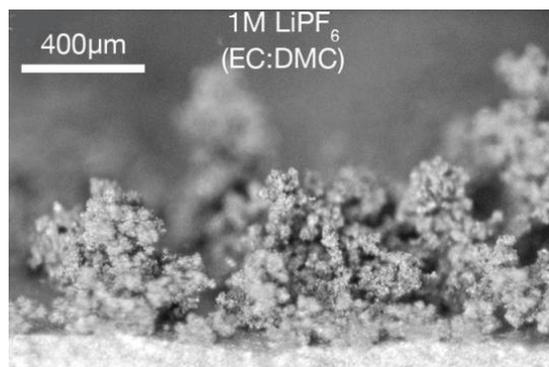


Figure 7. Observation au microscope de la formation de dendrites à la surface d'une électrode de lithium métallique. ⁵

La technologie lithium-métal est donc prometteuse et pourrait satisfaire les futures exigences du marché, mais il faut l'optimiser et la rendre sûre. Pour cela des groupes de recherche ont développé plusieurs axes de travail, centrés sur la nature de l'électrolyte.

Afin d'empêcher la croissance de dendrites on peut utiliser un électrolyte solide – organique ou inorganique – dans le système électrochimique. Barrière physique à la croissance dendritique, le solide utilisé n'en demeure pas moins conducteur ionique et va permettre le déplacement des ions d'une électrode à l'autre. Ces électrolytes solides permettent aussi de s'affranchir des solvants utilisés actuellement et qui sont très inflammables.⁶ De plus, en cas d'ouverture du système, la batterie ne présente plus de risque de fuites d'électrolyte (potentiellement dangereuses pour l'utilisateur ou l'environnement). De manière générale, pour être utilisé dans ce type de batterie, l'électrolyte doit respecter certaines conditions :⁷

- Une conductivité ionique supérieure à 10^{-4} S.cm⁻¹ à température ambiante.
- Une très faible conductivité électrique en comparaison.
- Une bonne stabilité (électrochimique et thermique) vis-à-vis du lithium métallique.
- Une bonne tenue mécanique pour éviter la croissance de dendrites à travers le matériau.
- La possibilité d'être synthétisé facilement à grande échelle et à faible coût.
- Une toxicité faible.

1. Électrolytes solides inorganiques

Il existe plusieurs types de matériaux qui peuvent satisfaire ces critères. Les céramiques cristallines par exemple sont de très bonnes candidates.⁸ Pour les utiliser en tant qu'électrolytes, elles doivent satisfaire trois conditions supplémentaires :

- La quantité de porteurs de charge doit être maximisée.
- Un réseau anionique rigide contribue à la structure cristalline du composé et doit garantir un sous-réseau cationique où le nombre de sites accessibles aux cations est supérieur au nombre de cations présents.
- La paire d'ions doit être la plus polarisable possible, c'est-à-dire que la différence d'électronégativité entre l'anion et son cation doit être la plus élevée possible.

a. LISICONs et Thio-LISICONs

Il existe plusieurs types d'électrolytes céramiques décrits dans la littérature, parmi lesquels on trouve les Lithium Super Ionic CONductors ou LISICONs. Une représentation typique est $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ décrite dès 1978 par Hong.⁹ Dans ces systèmes la conductivité ionique peut atteindre des valeurs très élevées (jusqu'à $0,125 \text{ S.cm}^{-1}$) à haute température (entre 573 K et 673 K). Mais elle est beaucoup plus faible à température ambiante (on perd plusieurs ordres de grandeur pour tomber autour de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$). Afin de pouvoir utiliser ces matériaux dans des batteries tout-solides (il faut une conductivité supérieure à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), Kanno *et al.* ont proposé de remplacer les atomes d'oxygène par du soufre.¹⁰ Les thio-LISICONs ont plusieurs avantages par rapport à leurs homologues oxygénés. Ils ont une bien meilleure conductivité à température ambiante et leurs propriétés mécaniques sont plus intéressantes, notamment par rapport à la réduction des résistances aux joints de grains.¹¹ Actuellement, certains de ces solides cristallins atteignent des performances de conductivité supérieures à celles des électrolytes liquides. Kamaya *et al.* ont ainsi obtenu des valeurs de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante.¹² La conductivité n'est pas un problème ici mais l'utilisation de ce type d'électrolyte est limitée par la faible stabilité vis-à-vis du lithium métal.

b. Argyrodites

Les argyrodites, des structures cristallines de type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (avec X un halogène) sont parmi les électrolytes de batterie tout-solide les plus étudiés actuellement. Par rapport aux thio-LISICON, ils sont plus stables face au Li métal. Leur conductivité est de l'ordre du mS.cm^{-1} ce qui est satisfaisant. Certaines équipes ont modifié la structure des argyrodites en remplaçant par exemple le phosphore par du silicium et de l'antimoine. En ajoutant du désordre dans la structure cristalline, la mobilité des ions Li est augmentée ce qui conduit à des conductivités exceptionnelles de plus de 10 mS.cm^{-1} .¹³ D'après l'équipe de Linda Nazar, les mécanismes de transport du lithium dans les argyrodites sont maîtrisés, ce qui ouvre la voie à une optimisation industrielle de leur utilisation dans les batteries tout-solides.¹⁴

c. Grenats

Un autre électrolyte céramique aux propriétés intéressantes est de type grenat, souvent formulé $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (avec M = Ta ou Nb). D'abord décrit en 2005 par Thangadurai et Weppner,¹⁵ ces matériaux à haute conductivité et à forte stabilité vis-à-vis du lithium métal sont au cœur des recherches sur les électrolytes solides. De l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, la conductivité initiale des grenats a été augmentée en changeant la structure des cristaux. En substituant partiellement Y ou In au site M, la conductivité est multipliée par sept pour atteindre $2,7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.¹⁶ De plus, les LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) ont fait leur apparition récemment.¹⁷ En fonction de la température, les LLZO peuvent passer d'une structure tétragonale à une structure cubique dont la conductivité est supérieure. En utilisant des dopants tels que Al, Ga ou Ta, il est possible de stabiliser cette structure cubique et d'obtenir des conductivités pouvant aller jusqu'à 1 mS.cm^{-1} .¹⁸ Cette conductivité élevée couplée à leur excellente stabilité face au lithium et à une grande fenêtre de stabilité électrochimique fait des LLZO d'excellents candidats électrolytes. Les premières batteries tout-solides utilisant ce

type de séparateur ont vu le jour en 2013.¹⁹ Cependant, elles fonctionnent de manière optimale à 50°C et sont donc toujours en cours d'optimisation dans le but, par exemple, de les faire fonctionner à température ambiante.

d. Pérovskites

Les électrolytes de type pérovskites de structure ABO_3 et plus particulièrement les LLTO ($Li_{3x}La_{(2/3)-x}TiO_3$ avec $0 < x < 0,16$) ont une bonne conductivité ionique *bulk* à température ambiante ($1,0 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$).²⁰ A cause de la résistance aux joints de grain, la conductivité à l'interface entre les cristaux est plus faible, approchant $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. La conductivité totale du système s'en trouve donc affaiblie. Un autre point négatif est leur instabilité face à l'anode de lithium.²¹ Mais la fenêtre de stabilité électrochimique des pérovskites est supérieure à 8 V ce qui est très intéressant.²⁰ Elles peuvent en effet être utilisées face à quasiment toutes les cathodes disponibles. C'est un très bon point quant à leur utilisation comme électrolyte. Cet avantage a donc conduit la communauté à améliorer les aspects négatifs des pérovskites. Pour augmenter la conductivité, il est possible de substituer des atomes de Si, d'Al ou de Nb dans la maille cristalline.^{22,23,24} La meilleure conductivité a été obtenue avec l'Al et atteint $2,95 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Par ailleurs il a été montré que les ions Ti^{4+} sont responsables de l'instabilité des LLTO face au lithium métal. Des groupes de travail ont donc cherché à remplacer le titane par d'autres éléments. $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Zr_{1/4}O_3$ aussi appelé LSTZ a été caractérisé et peut être utilisé avec des anodes à bas potentiel.²⁵ Remplacer Zr par Hf (LSTH) améliore encore les propriétés de l'électrolyte.²⁶ Toutefois les températures très élevées nécessaires à l'obtention de ces matériaux (1300°C) limitent grandement leur industrialisation.

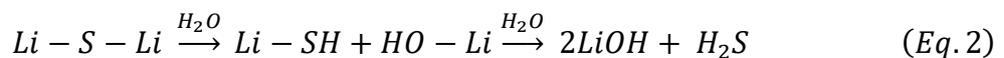
e. Vitrocéramiques

Les conditions d'obtention de céramique cristalline sont difficiles à mettre en œuvre. Il est parfois plus facile de travailler avec des matériaux amorphes ou vitreux. Comparés aux céramiques cristallines, les matériaux vitreux ont plusieurs avantages. La conductivité ionique est souvent plus élevée par exemple, car les mouvements d'ions sont isotropes dans le matériau et qu'il n'y a pas de résistance aux joints de grains. Comme dans les cas évoqués précédemment, il est possible de travailler avec des matériaux à base d'oxygène ou bien à base de soufre. On trouve plusieurs matériaux différents pour chaque catégorie dont notamment les oxynitrides de phosphore et de lithium (LiPON) et les thiophosphates de lithium (de structure $Li_2S-P_2S_5$, abrégée LPS).

On doit les premières recherches sur le LiPON à Bates et son équipe.²⁷ La structure du matériau (où des atomes d'azote se substituent aux oxygènes dans les chaînes phosphates) rend les ions très mobiles.²⁸ D'autres mécanismes semblent rentrer en jeu pour expliquer la mobilité des ions dans ces matériaux et cette relation structure-propriété est aujourd'hui toujours sujette à débats.²⁹ Dans le LiPON, la conductivité ionique reste faible, de l'ordre de 10^{-6} ou $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. L'intérêt de ce matériau vient du fait qu'il a une excellente stabilité au contact du lithium, ce qui va fortement inhiber la croissance de dendrites dans la cellule.³⁰ Il peut être utilisé avec une électrode de Li donc mais aussi avec des électrodes contenant du Si

sur lesquelles il peut être pulvérisé en couche mince (1-2µm). Cette technique est facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir une interface électrolyte/électrode stable. La possibilité d'en obtenir des films fins fait du LiPON un candidat sérieux au développement des micro-batteries tout-solides, à condition que d'autres travaux visant à améliorer sa conductivité soit menés.

De leur côté les LPS sont des électrolytes étudiés depuis plusieurs dizaines d'années. On doit les premiers à Malugani et Robert en 1979.³¹ S'ils existent aussi sous forme cristalline, les résistances aux joints de grains de ces cristaux diminuent leur conductivité ionique. On se concentrera dans ce paragraphe aux propriétés des LPS amorphes ou vitreux. La différence entre ces deux états vient de la préparation de l'échantillon. D'ailleurs, selon les synthèses et les ratios Li₂S/P₂S₅, la conductivité varie. Cependant, d'après plusieurs études, il semble qu'on puisse établir une relation entre la conductivité et les interactions des liaisons P-S et P-P avec les ions Li.²⁹ Des données de modélisation vont dans ce sens, mais cette relation reste toutefois à définir.³² Si on ne peut pas encore parfaitement l'expliquer, la conductivité dans les LPS est très bonne. Elle est souvent supérieure à la norme de 10⁻⁴ S.cm⁻¹^{33,34} et atteint même des valeurs plus élevées, jusqu'à 6,5×10⁻³ S.cm⁻¹.³⁵ Les LPS ont une faible stabilité au contact du lithium métal. Pour pallier à ce désavantage, des dopants comme le germanium ou le molybdène sont utilisés.^{36,37} Toutefois, ces dopants sont chers et leur coût peut être un frein à leur industrialisation. Le problème majeur de l'utilisation d'électrolytes soufrés vient du fait que leur décomposition, au contact de l'humidité de l'air notamment, conduit à la libération de gaz toxique comme le H₂S :



Il faut donc que la cellule électrochimique soit parfaitement hermétique. L'utilisation d'électrolytes soufrés potentiellement dangereux empêcherait de rendre les batteries sûres pour l'utilisateur, ce qui constitue une véritable barrière au développement de cette technologie.

De manière générale, et au-delà des problèmes de sécurité qui pourraient survenir, il semble que dans le cas des électrolytes solides inorganiques il soit difficile d'allier à la fois une conductivité importante et une stabilité au contact du lithium satisfaisantes. Pour améliorer les propriétés électrochimiques, Rupp *et al.* soulignent l'importance de travailler avec des films fins de quelques µm d'épaisseur seulement.³⁹ Pour jouer avec les points forts de chacune de ces céramiques, il peut être intéressant de les mélanger. On voit donc aujourd'hui apparaître des électrolytes qui réunissent la stabilité des LLZO avec la conductivité des LPS par exemple.⁴⁰

2. Électrolytes solides polymères

Des polymères conducteurs ioniques peuvent aussi être utilisés dans les batteries tout-solides. On parle dans ce cas-là de tout-solide organique. Comparés aux matériaux inorganiques, les polymères organiques ont de meilleures propriétés mécaniques. Leur souplesse et leur élasticité permet un meilleur contact avec les électrodes. En plus des conditions citées plus haut (conductivité élevée, bonne stabilité électrochimique, coûts et toxicité réduits), le

polymère doit pouvoir solvater une quantité importante de sels de Li pour être utilisé. Il est important de trouver un équilibre entre une bonne solvataion des sels de lithium et une bonne interaction de ces derniers avec les chaînes de polymères. Si les sels de Li ne sont pas suffisamment dissociés dans le polymère, ils vont former des *clusters* qui vont diminuer la mobilité des ions. Au contraire, si les paires d'ions sont complètement dissociées, les chaînes de polymères vont favoriser la mobilité des ions Li.

La mobilité des ions lithium est exprimée par la conductivité (ou le coefficient d'autodiffusion) et par le nombre de transfert - qui représente la fraction d'ions lithium mobiles en fonction du nombre total d'ions mobiles. Plus le nombre de transfert est proche de 1 et plus l'électrolyte est performant. Même si des exceptions existent, apportées notamment par les électrolytes polymères single ion, les nombres de transfert obtenus actuellement sont plutôt inférieurs à 0,5 avec des conductivités assez faibles à température ambiante (de l'ordre de 10^{-5} S.cm⁻¹) ce qui limite l'utilisation de ce genre d'électrolytes. Des améliorations sont donc attendues concernant plusieurs familles de polymères, candidats potentiels au tout-solide organique.

a. Quelques électrolytes polymères

Polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse (T_g) faible (~ -60 °C), le poly(oxide d'éthylène) ou POE a montré d'encourageantes propriétés pour une utilisation en tant qu'électrolyte. En 1975, Wright émet alors l'hypothèse que la mobilité des ions dans le polymère viendrait de la coordination des ions lithiums avec les oxygènes des chaînes étherées de POE, comme ce qui a été observé dans les éthers couronnes.⁴¹ La diffusion du lithium dans le polymère se fait par saut, d'un site de coordination à l'autre.

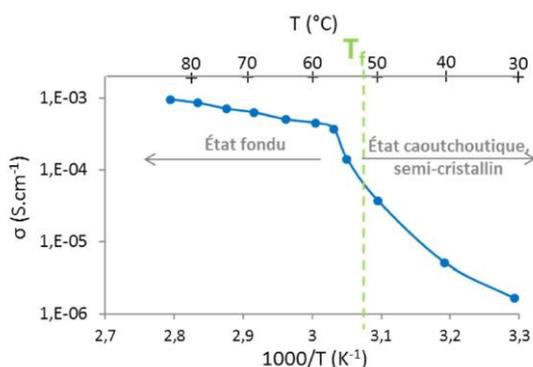


Figure 8. Conductivité ionique du POE ($M_n = 35000$ g/mol) avec des sels de lithium solubilisés (ratio [OE]/[Li]=25), ici le lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide ou LiTFSI, en fonction de la température (d'après la thèse d'A. Ferrand⁴²)

Comme observé sur la Figure 8, la conductivité dans le POE est surtout intéressante au-dessus de la température de fusion, c'est-à-dire au-dessus de 60°C (dans le cas de chaînes de $M_n = 35000$ g/mol) . On constate qu'à l'état fondu, la conductivité avoisine 10^{-3} S.cm⁻¹ mais chute drastiquement dès lors que le polymère passe à l'état semi-cristallin. Des batteries fonctionnant avec des sels de lithium solubilisés dans du POE ont déjà été commercialisées. Les voitures électriques Bluecar de Blue Solutions, une filiale du groupe Bolloré, ont utilisé cette technologie dans laquelle aucun solvant organique liquide n'est nécessaire. Mais au-delà des performances limitées de la voiture, le principal problème de la technologie vient du fait

que la batterie est dite « chaude », puisqu'elle fonctionne à haute température. En décharge, une partie de l'énergie de la batterie est utilisée pour maintenir l'électrolyte aux alentours de 80°C ce qui limite l'autonomie. Puis, et ce dès l'arrêt du véhicule, il faut le laisser sous tension pour maintenir cette température. Car si la température baisse, le POE cristallise, ce qui est rédhibitoire pour la conductivité et donc pour la batterie. Aussi, à l'état fondu, le POE ne prévient pas de manière efficace la croissance de dendrites. La technologie n'étant pas encore au point, Bolloré a arrêté la production des Bluecars. Mais ces premiers travaux ont ouvert la voie à d'autres électrolytes polymères. On peut alors citer une liste non-exhaustive de poly(esters), poly(nitriles), d'alcool polyvinylique, de fluoro-polymères et même de bio-polymères.

Les poly(esters) sont très polaires et peuvent facilement solubiliser des sels de lithium. On retrouve dans cette catégorie de matériaux les poly(éthylène carbonate) ou PEC, les poly(propylène carbonate) ou PPC et d'autres. Dans le PEC, le nombre de transport des sels de lithium (LiTFSI) avoisine les 0,4.⁴³ Okumura et Nishimura rapportent une conductivité maximum de 0,47 mS.cm⁻¹ pour cet électrolyte. Une matrice de PPC dans laquelle ont été solubilisés des LiTFSI a été utilisée pour imbiber un séparateur de cellulose.⁴⁴ À température ambiante, ce séparateur montre une conductivité encore faible de 1,4.10⁻³ mS.cm⁻¹. Mais la large fenêtre de stabilité électrochimique du matériau (4,6V vs Li⁺/Li) est un argument pour son utilisation dans des accumulateurs. Une fois assemblée, la batterie présente une capacité de décharge intéressante avec une rétention de la capacité de 95% après 500 cycles.

Aussi, les poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF sont aussi des candidats potentiels au développement d'électrolytes solides polymères.⁴⁵ Ils ont une excellente tenue mécanique, une bonne stabilité thermique et des propriétés chimiques très intéressantes. Il est important de comparer les différents électrolytes entre eux pour se faire une idée des points positifs et négatifs de chacun. Cette comparaison est schématisée sur la Figure 9 ci-dessous.

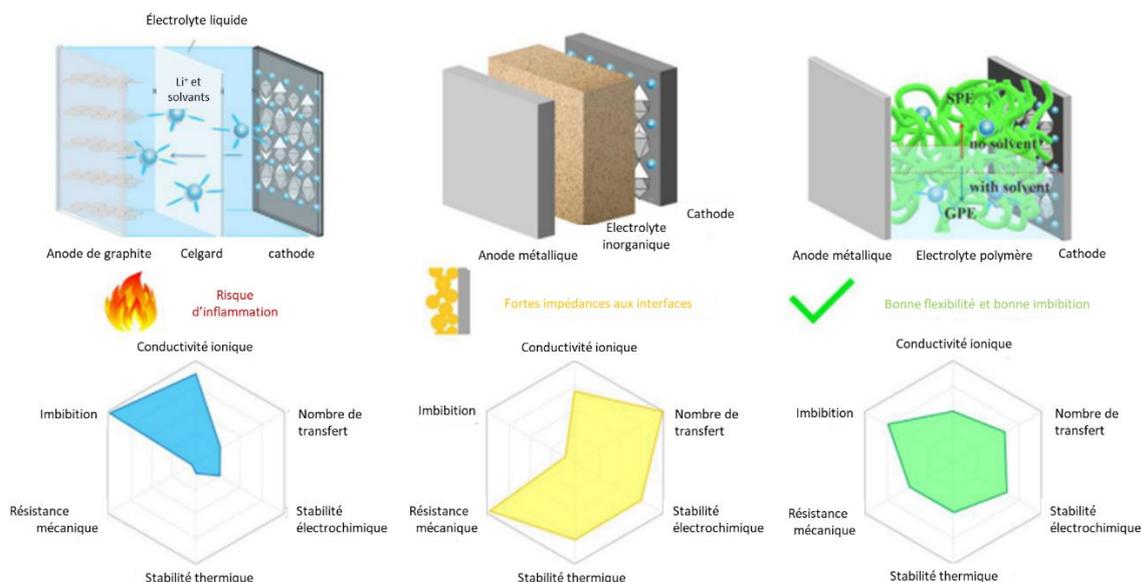


Figure 9. Schéma de comparaison des propriétés intrinsèques des différents électrolytes utilisés dans les batteries au lithium. Le schéma est issu des travaux de Chen et al. et illustre le potentiel des électrolytes polymères qui peuvent être solides (SPE) ou gélifiés (GPE) par exemple.⁴⁶

Cependant, utilisés seuls ils ne montrent pas de bonnes performances de conductivité. Enfin, les poly(nitriles) comme le poly(acrylonitrile) ou PAN par exemple souffrent eux d'une très sévère instabilité vis-à-vis du lithium métallique. Ils ne peuvent pas être utilisés en l'état dans des batteries tout-solides. Et de manière générale, on observe ici qu'un polymère seul ne peut pas combiner de bonnes propriétés mécaniques avec des performances électrochimiques suffisantes. Les valeurs de conductivité obtenues sont loin de satisfaire les exigences des constructeurs.

b. Améliorer la conductivité des électrolytes polymères.

Plusieurs travaux ont été menés pour améliorer la conductivité des électrolytes polymères cités précédemment. En mélangeant un électrolyte polymère avec une petite quantité de plastifiant organique on peut obtenir un polymère plastifié. Cette technique permet de diminuer la cristallinité du polymère et donc d'augmenter sa conductivité.

En effet, la dynamique des chaînes de polymères est accélérée, ce qui se traduit par une diminution de la T_g et par une mobilité plus rapide des ions dans le matériau. Dans le polymère ainsi plastifié, il devient d'ailleurs plus facile de solubiliser une grande quantité de sels.

Différents plastifiants ont été utilisés comme des POE de faibles masses molaires (aussi appelés poly(éthylène glycol) ou PEG) qui sont des liquides visqueux, des phtalates ou encore des solvants organiques incorporés à la matrice de polymère.^{47,48} En utilisant du 1,2-diméthoxyéthane (DME) à la manière d'un liquide ionique, des chercheurs ont d'ailleurs réussi à monter une cellule de batterie fonctionnelle, atteignant une conductivité de $1,1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30 °C et une rétention de capacité de près de 80% pendant 300 cycles.⁴⁹ D'autres exemples

montrent aussi des résultats intéressants mais un problème majeur survient : en abaissant la T_g du polymère, ses propriétés mécaniques ne garantissent pas l'inhibition des dendrites et la sûreté du système n'est plus assurée.

Un autre axe d'étude est représenté par les polymères gélifiés. A l'inverse de la plastification, c'est une petite quantité de polymères qui est incorporée dans un excès de solvant ou de plastifiant. Les polymères cités précédemment tels que le PVDF, le PAN ou encore les dérivés de poly(méthacrylates) (PMMA) sont ici très intéressants. Le réseau de polymères en se gonflant de solvant adopte une texture de gel, d'où son nom. La conductivité est alors améliorée par rapport au polymère seul. Les interactions électrodes/électrolytes sont également stabilisées. Cependant, la tenue mécanique du polymère est aussi diminuée. Pour préserver la robustesse du séparateur, il est possible de réticuler le polymère. Deng *et al.* ont réussi à réticuler du PVDF par exemple pour obtenir un matériau possédant à la fois une bonne conductivité ($1,32 \text{ mS.cm}^{-1}$), une bonne tenue mécanique et une stabilité correcte vis-à-vis des électrodes (90% de la rétention de capacité après 300 cycles).⁵⁰

c. Copolymères à blocs

Dans ces systèmes un polymère assurera la conductivité ionique et un autre garantira la bonne tenue mécanique de l'ensemble grâce à sa T_g plus élevée. Mélanger deux polymères en agitant simplement le milieu réactionnel est facile, mais cela confère au mélange des propriétés plus mauvaises que lorsque les polymères sont pris séparément. Peu de polymères sont miscibles entre eux. Alors que l'association de deux ou plusieurs polymères chimiquement différents liés entre eux par des liaisons covalentes donne lieu aux copolymères à blocs.

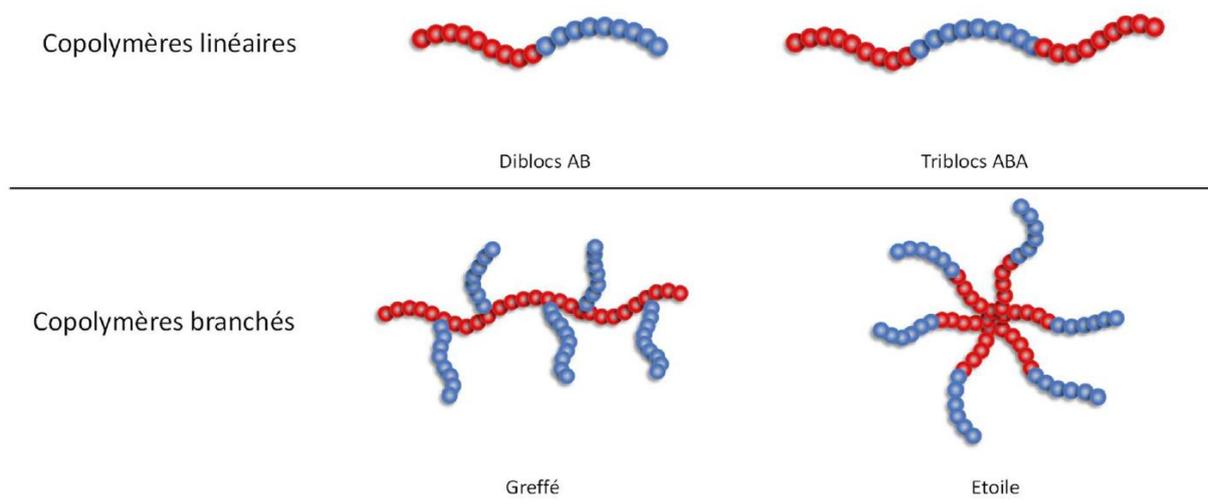


Figure 10. Structure des architectures principales de copolymères à blocs (schémas issus de la thèse S. ISSA)

Les promesses entrevues avec l'utilisation du POE comme électrolyte ont fait du POE un polymère très utilisé pour l'élaboration d'électrolytes solides à base de copolymères à blocs. Ainsi, on le retrouve entre autres associé à du polystyrène (PS) ou des polyméthacrylates. Les premiers copolymères étudiés sont des mélanges d'éthers comme POE-*b*-POP atteignant une

conductivité améliorable d'environ $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C .⁵¹ Ce système entre dans la catégorie des diblocs linéaires présentés dans la Figure 10. Structure des architectures principales de copolymères à blocs (schémas issus de la thèse S. ISSA) La taille des chaînes de POE joue un rôle important dans la conductivité de même que la nature du copolymère. Le dibloc PS-*b*-POE atteint un maximum de conductivité ionique pour des tailles de POE de l'ordre de 60000 g/mol.⁵² Le problème récurrent du fonctionnement de la batterie à haute température est cependant toujours présent dans ce cas. Pour bouleverser la cristallinité du POE et donc abaisser la température de fonctionnement, un bloc supplémentaire peut être ajouté. Par exemple, un tribloc utilisant du poly(*tert*-butyle méthacrylate) PtBMA-*b*-POE-*b*-PtBMA permet le fonctionnement du système électrochimique à 40°C .⁵³ La mobilité des ions lithium y reste toutefois faible, avec un nombre de transport de l'ordre de 0,2. En fixant le contre-anion sur un des blocs du copolymère il est possible d'augmenter la mobilité du lithium dans l'électrolyte. Ces polymères sont connus sous le nom d'électrolytes polymères « *single ion* ». Le tribloc PSTFSiLi-*b*-POE-*b*-PSTFSiLi synthétisé par Bouchet *et al.* en est un exemple.⁵⁴ En fixant la fonction TFSI⁻ sur le PS, et en considérant la diffusion du polymère négligeable par rapport à celle du lithium, on obtient un nombre de transport $> 0,85$. Dans ce cas, la conductivité reste faible mais les propriétés mécaniques et la stabilité électrochimique du matériau sont très intéressantes. Plus récemment un copolymère d'anhydride maléique (MA) et de lithium 4-styrenesulfonyl(phenylsulfonyl)imide (SSPSiLi) noté par la suite P(SSPSiLi-alt-MA) a été synthétisé et mélangé avec du POE.⁵⁵ Le nombre de transport du lithium dans ce système est supérieur à 0,9. Par ailleurs, la conductivité est satisfaisante pour atteindre $3,08 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . De plus, la membrane obtenue montre aussi une très bonne tenue mécanique et couvre une large fenêtre de stabilité électrochimique.

Concernant les polymères dits « branchés » ils sont bien souvent utilisés avec des composés inorganiques comme des nanoparticules de silice ou d'alumine mais aussi avec des céramiques. C'est ce qu'on appelle communément les électrolytes tout-solides composites.

3. Électrolytes solides composites

Les composites sont donc obtenus en associant une partie organique, c'est à dire un polymère, avec une partie inorganique. La partie inorganique varie beaucoup d'une étude à l'autre. On retrouve l'utilisation des céramiques mentionnées précédemment mais aussi des nanoparticules de silice, de titane, d'alumine ou des dérivés carbonés.⁵⁶ Les défauts des électrolytes polymères sont alors compensés par les points forts des matériaux inorganiques et vice-versa. La conductivité ionique élevée des céramiques par exemple compense la faible conductivité des polymères, qui eux, apportent de la souplesse et permettent un bon contact à l'interface électrode/électrolyte.⁵⁷ De manière générale, et comme pour les autres familles d'électrolytes déjà mentionnées, plusieurs critères doivent être remplis pour utiliser un électrolyte composite.

- Le premier concerne la conductivité. Elle doit être suffisamment élevée à température ambiante (idéalement $> 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Elle est ici principalement assurée par les céramiques ou les autres matériaux inorganiques.

- Le nombre de transport du lithium dans le composite doit être le plus proche possible de 1, ce qui est limité par l'utilisation de polymères.
- Enfin, l'électrolyte obtenu doit être électrochimiquement, thermiquement et chimiquement stable. Il faut assurer un bon contact de l'électrolyte avec les électrodes tout en préservant la durée de vie de la batterie. La fenêtre électrochimique d'utilisation de l'électrolyte est attendue comme la plus large possible. Les changements de température ne doivent pas l'affecter et il ne faut pas observer de réactions secondaires au contact des électrodes ou dans le matériau lui-même.

Dans les électrolytes composites, on retrouve toujours des ions Li nécessaires au bon fonctionnement de la cellule électrochimique. Comme évoqué précédemment, les ions se déplacent dans la phase active inorganique de site vacant en site vacant, dans la maille cristalline du matériau. Dans le polymère le lithium se déplace de site de coordination en site de coordination. Mais en mélangeant les deux espèces on ajoute une interface inorganique/organique où les ions se déplacent aussi. En fonction de si le matériau inorganique est utilisé comme charge (de l'anglais *filler*), comme structure stratifiée ou comme réseau tridimensionnel organisé, les interfaces diffèrent. Les mécanismes de transfert de ces ions sont donc plus complexes dans les composites et dépendent de la quantité de matière inorganique ainsi que de sa nature, passive ou active.

a. Charges passives

Ici, le *filler* inorganique est dispersé dans un polymère dans lequel a été solubilisé un sel de lithium. Cette stratégie, la plus simple à mettre en place, permet de bouleverser l'organisation du polymère pour augmenter la conductivité ionique tout en garantissant la stabilité aux interfaces avec les électrodes et de bonnes propriétés mécaniques.⁵⁸ Dans cette catégorie on retrouve par exemple des nanoparticules d'Al₂O₃.⁵⁹ Un exemple marquant de l'utilisation d'alumine vient des travaux de Yang *et al.* qui ont incorporé des nanoparticules d'Al₂O₃ dans un copolymère gélifié composé de poly(éthylène glycol diacrylate), ou PEGDA, qui a été photo-réticulé en amont, de POE et de PMMA. Le polymère gélifié contient deux types de sels de lithium, du LiPF₆ et du LiCF₃SO₃ (10 :1). Avec l'ajout des nanoparticules d'alumine, la conductivité atteint 1,7×10⁻³ S.cm⁻¹ et surtout, la stabilité sur 100 cycles du système est excellente (95 % de rétention de capacité à C/2^j). D'autres oxydes métalliques sont utilisés comme *fillers*. C'est le cas de l'oxyde de titane TiO₂. Les travaux de Ghosh *et al.* rapportent que l'ajout de TiO₂ à hauteur de 1% massique dans une matrice de PMMA contribue à la hausse de la conductivité des sels de LiClO₄ dans le composite qui atteint alors 3×10⁻⁴ S.cm⁻¹ à température ambiante (contre 10⁻⁷ S.cm⁻¹ pour LiClO₄ dans le polymère seul).⁶⁰ Les nanoparticules de titane introduites ici interagissent avec le contre-anion du lithium ce qui réduit le nombre de paires d'ions et permet aux Li⁺ d'être plus mobiles. Le gain obtenu de cette façon est de plus de trois ordres de grandeurs ! Des nanoparticules d'oxyde de zirconium ZrO₂ ont aussi été étudiées. Par exemple dans un copolymère PVDF-hexafluoropropylène

^j Un C-rate de C correspond à la décharge totale de la batterie en une heure. Un C-rate de C/2 ou de 0,5C correspond donc au double de temps c'est-à-dire à la décharge totale du système en 2h.

(PVDF-HFP) contenant des sels de LiPF_6 , 5% massique de nanoparticules de ZrO_2 ont permis d'augmenter la conductivité de plusieurs ordres de grandeur jusqu'à 4 mS.cm^{-1} . De plus, la fenêtre électrochimique de travail est très large (5,1 V) tout comme la température de décomposition (420 °C). Dans cette étude, Xiao *et al.* rapportent une rétention de la capacité de 85% à 2C pendant plus de 80 cycles.⁶¹

Des oxydes non métalliques ont également été étudiés. Dans cette catégorie, on retrouve notamment des dérivés carbonés mais aussi du tamis moléculaire ou des argiles. Récemment des nanotubes de carbone (NTC) ainsi que des molécules de fullerène ont été utilisés avec un copolymère à bloc branché PMMA-PEGMA (pour poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate) dans lequel a été dissous un sel de LiTFSI.⁶² L'utilisation des NTC semble ici plus pertinente que les fullerènes et permet d'augmenter le nombre de transfert du lithium (0,52) ainsi que d'élargir la fenêtre de stabilité électrochimique (5,2V). Toutefois, même si la conductivité à température ambiante est améliorée, elle reste inférieure aux standards avec $1,06 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. L'utilisation de tamis moléculaire est un peu plus courante dans la littérature. Un exemple vient des travaux de Choi *et al.* dont l'équipe a utilisé de la silice mésoporeuse remplie de POE. Ici, la silice est fonctionnalisée avec un anion de 2-[(Trifluoromethanesulfonylimido)-N-4-sulfonylphenyl]ethyl (TFSISPE) ce qui permet d'obtenir un comportement *single-ion* dans les pores du tamis. Le nombre de transport est donc très bon et la conductivité aussi est grandement améliorée dans ce système. On atteint d'ailleurs des valeurs de l'ordre du mS.cm^{-1} .⁶³ Concernant l'argile, c'est avec de la montmorillonite qu'on observe les résultats les plus encourageants. You *et al.* ont dispersé de la montmorillonite dans une matrice de polymère PVDF-poly(vinyl alcool) (PVA) avec des sels de LiTFSI.⁶⁴ Le nombre de transport reste assez faible ici (0,4) mais pourtant la conductivité est fortement augmentée. Elle atteint $4,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ce qui est environ 100 fois plus que la conductivité des polymères seuls. Cette équipe a aussi étudié le comportement de leur composite en cyclage et témoigne d'une capacité de décharge correcte de 123 mAh.g^{-1} en utilisant une anode de lithium et une cathode de LiFePO_4 . La rétention de capacité de la cellule est plus intéressante avec 97% après 100 cycles.

Les nanoparticules sont considérées comme des objets à zéro dimension. Mais il est possible d'utiliser des *fillers* passifs à une ou deux dimensions. En utilisant des objets à une dimension, il est possible d'augmenter la taille et l'organisation des chemins de diffusion du lithium dans le matériau, en évitant les agrégations de particules par exemple. Ces objets à une dimension peuvent être des nano-bâtonnets comme on le voit dans les travaux de Hua *et al.* qui utilisent donc des bâtonnets de titane avec du PPC et des sels de LiTFSI.⁶⁵ Encore une fois, et comme avec les nanoparticules de titane, incorporer ces bâtonnets permet d'augmenter la conductivité du PPC et d'atteindre $1,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Le composite obtenu a été testé dans deux cellules lithium métal. La première, avec une cathode LiFePO_4 , a une capacité de 162 mAh.g^{-1} avec une rétention de la capacité de 93% sur 100 cycles à 0,3C. La deuxième, avec une cathode Nickel-Manganèse-Cobalt commerciale (NMC622), atteint le même ordre de grandeur de capacité (165 mAh.g^{-1}) mais montre une rétention de la capacité plus faible (88% après 100 cycles à 0,3C). Ici, la conductivité est augmentée mais reste encore trop faible pour être d'un quelconque intérêt commercial. D'autres objets 1D ont été testés et conduisent toujours la même conclusion.⁶⁶⁻⁶⁸ Pour aller plus loin des matériaux à deux dimensions ont été étudiés.

Le plus connu de ces matériaux est le graphène et son état oxydé a été utilisé comme *filler*. Les interactions polymère/graphène bouleversent la cristallinité du polymère ce qui contribue à augmenter la conductivité dans le matériau. De même une couche très conductrice se forme à l'interface polymère/graphène. Des travaux montrent que le graphène peut être directement greffé avec le polymère ce qui conduit à une conductivité de $2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.⁶⁹

b. Charges actives

Là où les charges passives ne contribuent pas à la conduction ionique du matériau, les *fillers* actifs, eux, jouent un rôle dans la conductivité ionique du composite. On l'a vu au travers de la section précédente, la conductivité des polymères obtenue avec des *fillers* passifs est nettement améliorée par rapport au polymère seul mais n'est pas suffisante. Avec des espèces actives elle pourra donc être encore améliorée. Ces espèces aussi sont divisées en plusieurs catégories en fonction de leur dimension. Les objets de dimension zéro utilisés comme *fillers* actifs sont des céramiques. A ce niveau on retrouve des nanoparticules comme des grenats LLZO par exemple. Un exemple est fourni par Chen *et al.* Dispersées dans du POE avec des sels de LiTFSI, les LLZO permettent d'atteindre une conductivité de $5,5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C. Le composite a aussi été testé en cellule lithium métal face à une cathode de LiFePO₄. La capacité de décharge obtenue est de 127 mAh.g⁻¹ à C/2. C'est un résultat prometteur qui doit toutefois être amélioré pour espérer concurrencer les appareils utilisés actuellement. Un autre type de grenat, La_{6,4}La₃Zr_{1,4}Ta_{0,6}O₁₂, qu'on notera LLZTO pour la suite, est responsable de performances beaucoup plus intéressantes. Plusieurs équipes utilisent les LLZTO dans leurs composites.⁷⁰⁻⁷² Parmi les travaux récents, des chercheurs coréens ont réussi à obtenir des conductivités proches de celles des électrolytes liquides en dispersant des LLZTO greffées avec de la dopamine dans un mélange de PVA et de liquide ionique.⁷³ Le composite a une conductivité ionique très élevée pour un électrolyte solide : $2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. La cellule possède une capacité de décharge de 165 mAh.g⁻¹ à C/5 et une efficacité coulombique^k de 98% après 100 cycles. Les propriétés de ce matériau en font un candidat électrolyte très sérieux dans les batteries tout-solides.

^k L'efficacité coulombique correspond au ratio entre le courant mesuré pendant la charge et le courant de décharge. Elle est exprimée en %.

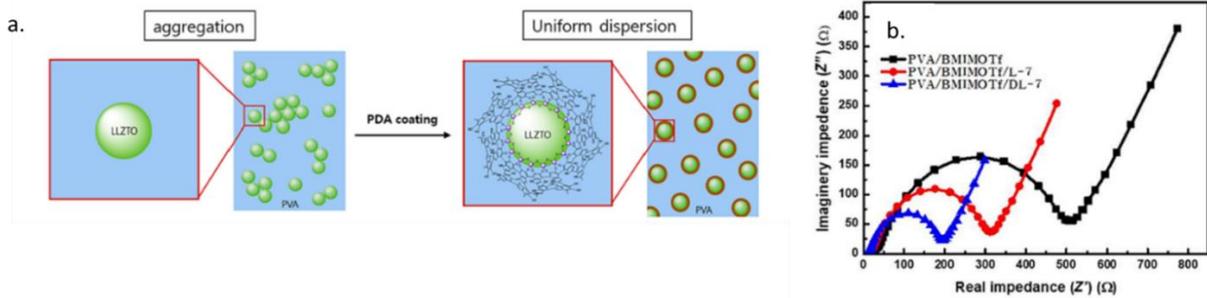


Figure 11. a. Différences entre les LLZTO sans couche de poly(dopamine) qui s'agrègent et la couche de dopamine enduite qui permet une dispersion uniforme des nanoparticules ; b. Diagramme de Nyquist obtenu dans le cas du PVA seul (en noir), du PVA avec LLZTO seules (en rouge) et du PVA avec LLZTO enduites (en bleu). L'ajout de nanoparticules de LLZTO - et qui plus est de nanoparticules enduites - permet d'abaisser la résistance ohmique du matériau et donc d'augmenter la conductivité.

A notre connaissance, peu de travaux traitent de *fillers* actifs à une ou plus dimensions. Cela pourrait venir du fait que les mécanismes de croissance de ces matériaux ne sont pas encore parfaitement maîtrisés. Il est toutefois possible de citer quelques exemples comme les travaux de Chan *et al.* dont les nanofils de LLZO dispersés dans une matrice de PAN avec des sels de LiClO_4 permettent d'obtenir une conductivité améliorée à $1,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.⁷⁴ En utilisant un support de graphène, Hu *et al.* ont réussi à synthétiser des tapis 2D de grenats qu'ils ont ensuite dispersés dans du POE.⁷⁵ Ici aussi, la conductivité est nettement améliorée à température ambiante et atteint $3,6 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Le matériau prévient la croissance de dendrites et dans une cellule Li/LiFePO_4 la capacité de décharge est d'environ 100 mAh.g^{-1} avec une rétention de la capacité de 97,5 % après 30 cycles.

c. Couches successives

Disperser des nanoparticules inorganiques dans un polymère permet d'en améliorer exceptionnellement la conductivité. Toutefois, les conductivités atteintes de cette façon sont à la limite des standards requis pour l'utilisation d'électrolytes solides. Un autre moyen de combiner les propriétés mécaniques des polymères avec les très bonnes performances électrochimiques des électrolytes inorganiques consiste à stratifier les différents matériaux pour former des couches qui compensent une à une les défauts de l'autre espèce. Guan *et al.* ont réussi à tester un sandwich de deux couches de POE dans lesquelles était solubilisé du LiTFSI et séparées par une couche de PVDF-HFP dopé en LLZTO. L'électrolyte résultant est stable sur une très large fenêtre électrochimique (5V). La conductivité du matériau est de $3,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et il présente une excellente stabilité en cyclage. A Austin, l'équipe de Goodenough, quant à elle, a développé un nouveau matériau pérovskites utilisé dans ce contexte. Le $\text{Li}_{0,38}\text{Sr}_{0,44}\text{Ta}_{0,7}\text{Hf}_{0,3}\text{O}_{2,95}\text{F}_{0,05}$ qu'ils ont synthétisé est utilisé entre deux couches de polymères.⁷⁶ Peu de détails sont donnés sur le polymère utilisé mais la conductivité de l'électrolyte atteint $4,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . Ce matériau a aussi été testé dans une cellule Li-S avec succès.

d. Structures nanoporeuses tridimensionnelles.

L'utilisation de structures poreuses 3D ont inévitablement fait naître une nouvelle famille d'objets plus volumineux et structurés. La porosité présente dans ces matériaux va créer de véritables canaux de diffusion pour le lithium lorsque leurs pores sont remplis d'électrolyte liquide ou solide. La structure rigide du matériau empêche la formation de dendrite et l'électrolyte utilisé est lui responsable des bonnes propriétés de conductivité et de la stabilité électrochimique. En cas de rupture, contrairement aux séparateurs classiques (celgard imbibés de carbonates par exemple), l'électrolyte restera confiné dans les pores, ce qui a un intérêt aussi bien en termes de sécurité que d'environnement. Le premier moyen de confinement qui sera présenté ici est un matériau aux nanopores verticaux et parallèles appelé oxyde d'aluminium anodique ou AAO. Les AAO sont obtenus par oxydation électrochimique de l'aluminium dans un électrolyte acide. Les pores obtenus sont uniformes et parallèles. Ils peuvent être remplis d'électrolyte et l'AAO ainsi imprégnée peut être utilisée dans une cellule électrochimique. Un tel séparateur semble prévenir la croissance de dendrite tout en apportant une tortuosité très faible et une très bonne durabilité thermique. On trouve quelques utilisations dans le cadre de batteries lithium ions, qui permettraient de remplacer les séparateurs polymères commerciaux qui ne sont pas très résistants thermiquement et qui sont parfois difficiles à imbiber. Kim *et al.* ont comparé des AAO remplies de EC/DMC LiPF₆ 1M avec un séparateur de poly(propylène) (PP) mouillé avec le même électrolyte liquide. L'électrolyte dans les AAO présente à la fois une meilleure conductivité (2,2 mS.cm⁻¹ contre 0,7 mS.cm⁻¹ dans le PP), une meilleure capacité de décharge et une plus longue stabilité en cyclage.⁷⁷ En remplissant les pores avec du PEO de forte masse molaire (Mn = 300000 g/mol), des sels de LiTFSI et un *filler* céramique, des conductivités atteignant presque le mS.cm⁻¹ ont été obtenues.⁷⁸ Les POE de masses molaires très faibles sont appelés glymes. Popovic *et al.* rapportent l'utilisation de glymes et de sels de lithium confinés dans des pores d'AAO. Les AAO dans ce cas-là participent à l'amélioration du nombre de transport du lithium et doublent la conductivité de l'électrolyte pour atteindre 2,6×10⁻³ S.cm⁻¹.⁷⁹ Selon la taille des pores des AAO qui peuvent parfois atteindre plusieurs centaines de nanomètres, la croissance dendritique de l'électrode de lithium n'est pas toujours maîtrisée. Pour remédier à ce problème, Wu *et al.* ont recouvert leur AAO d'un film de silice mésoporeuse (MSTF) dont les pores font 4 nm de diamètre.⁸⁰ L'utilisation de ce film fin permet de créer un flux uniforme de lithium vers l'électrode et donc d'inhiber la croissance de dendrites. Les propriétés électrochimiques obtenues avec ce système sont excellentes. À une très haute densité de courant (10 mA.cm⁻²), la cellule électrochimique est très stable et a une efficacité coulombique de 99% sur plus de 250 heures de cyclage. Ces résultats ont été mesurés avec un électrolyte liquide obtenu en solubilisant du LiTFSI dans un mélange de dioxolane (DOL) et de DME.

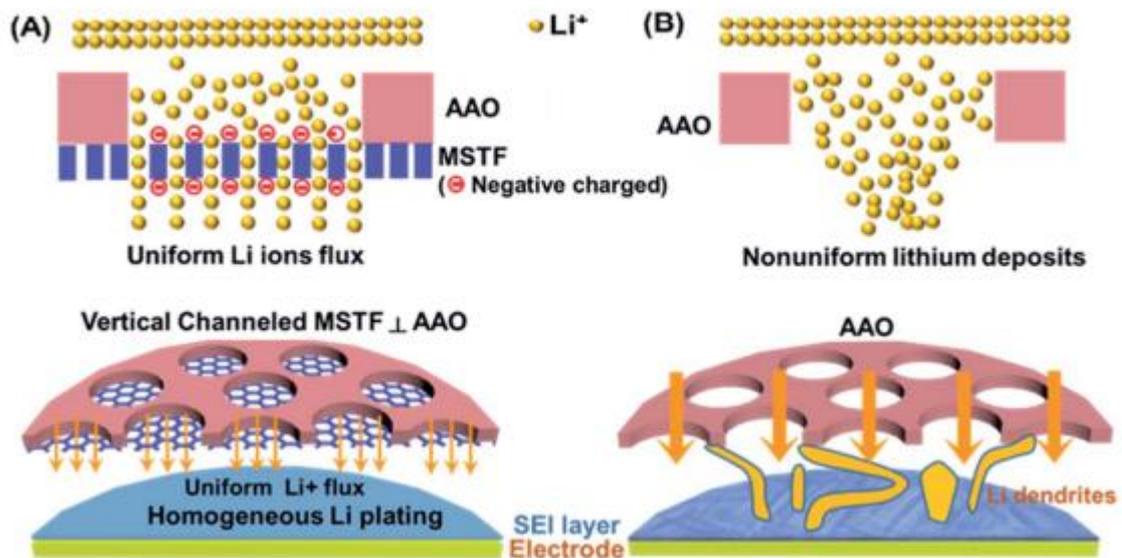


Figure 12. A. En créant des nano-canaux contribuant à la diffusion uniforme du lithium, le système MSTF ⊥ AAO empêche la croissance de dendrite ; B. À haute densité de courant, ce n'est pas le cas d'une membrane d'AAO seule. Schéma issu des travaux de Wu *et al.*⁸⁰

D'autres électrolytes polymères (ou non, comme le PVDF-HFP) ou des liquides ioniques (LI) ont été étudiés dans des AAO.^{81,82} Avec le PVDF, les performances de cyclage et la durée de vie des batteries obtenues par les équipes responsables de ces travaux sont prometteuses et ouvrent la porte à des séries d'optimisations. Avec des LI, et on le verra plus en détail par la suite, les propriétés de conductivité de l'électrolyte confiné sont améliorées.

Il est également possible d'obtenir des structures en réseau à partir d'oxydes métalliques. De manière générale, les réseaux tridimensionnels d'oxyde métalliques sont appelés des MOF (de l'anglais *metal oxide framework*). Leurs caractéristiques principales résident dans leur porosité souvent supérieure à 90% et dans leur immense surface. En 2013, Liu *et al.* ont utilisé un réseau à base de Zinc appelé MOF-5 pour confiner du POE et des sels de LiTFSI et en accroître la conductivité de même que la stabilité électrochimique.⁸³ A 25°C, ils mesurent alors une conductivité de $3,16 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. D'autres métaux peuvent bien sûr être utilisés en réseau organisé. C'est le cas du cuivre par exemple qui a permis à Dinca *et al.* d'obtenir un électrolyte *single ion*.⁸⁴ La conductivité en est grandement améliorée et atteint $4,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ avec des sels de LiBF₄. Plus récemment, une équipe chinoise a utilisé des LI pour imprégner un MOF particulier, obtenu en mélangeant des particules de chlorure de zirconium avec de l'acide 1,4-benzenedicarboxylique.⁸⁵ La structure appelée UIO-66 est utilisée avec du POE et permet d'améliorer les propriétés de conductivité du polymère d'un facteur 37 pour atteindre $1,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C. La capacité initiale de décharge dans une cellule Li/LFP est de 151 mAh.g⁻¹ et elle est retenue à 95% après 100 cycles à C/2. Les résultats les plus récents obtenus avec des MOF de type UIO-66 montrent des conductivités encore supérieures qui atteignent 1 mS.cm^{-1} .^{86,87} De telles structures sont donc extrêmement prometteuses mais ne parviennent toujours pas à égaler les performances des batteries commerciales actuelles. D'autres matériaux sont donc étudiés pour tenter de réussir ce défi. Au rang des structures tridimensionnelles organisées, on note les réseaux organiques covalents (COF) qui sont encore bien souvent

utilisés à hautes températures. Il existe bien sur des exceptions comme avec les travaux de Wang *et al.* qui ont mélangé de la cyclodextrine avec du tetrakis(spiroborate) au micro-onde.⁸⁸ Les canaux très structurés de leur COF sont ensuite imprégnés d'EC/DMC, 1M LiPF₆. Ces canaux agissent sur les ions lithium comme de véritables autoroutes unidimensionnelles. La conductivité résultante est de 2,7 mS.cm⁻¹ à 30°C et aucune dendrite n'est observée. Actuellement, l'électrolyte utilisé est toujours un électrolyte inflammable. Notre objectif pour la suite est de remplacer cet électrolyte inflammable par un électrolyte plus sûr tout en capitalisant sur les propriétés entrevues par l'apport d'un confinement nanométrique. Pour cela, dans cette thèse, nous utiliserons des LI comme électrolytes et une matrice de NTC comme structure organisée. Ces deux matériaux et leurs utilisations respectives sont détaillés dans les parties qui suivent.

III. Les nanotubes de carbone (NTC)

L'utilisation de NTC dans les matériaux pour le stockage de l'énergie est très prometteuse. On peut identifier deux grandes familles de NTC : mono-paroi et multi-parois qui peuvent aussi être verticalement alignés. En fonction de la nature des NTC, des propriétés spécifiques vont être visées : diamètre des tubes, conductivité électrique, architecture 3D, ... Dans le domaine des super-condensateurs et des batteries, les NTC sont utilisés de trois manières : seuls (ce qui n'est pas la méthode la plus répandue), en composite avec des polymères ou hybridés avec des oxydes métalliques.⁸⁹⁻⁹²

1. Utilisation dans des batteries Lithium-Ion

Les NTC monoparois peuvent être conducteurs métallique ou semi-conducteurs.⁹³ Selon le nombre de parois et leur pureté, les NTC peuvent présenter une conductivité électronique élevée pouvant atteindre 6,6×10³ S.cm⁻¹.^{94,95} Tout comme le graphite, les NTC peuvent donc être utilisés seuls, comme matériaux d'électrodes où le lithium peut s'insérer entre les tubes voire à l'intérieur. En comparaison avec le graphite, ils ont une excellente capacité à stocker l'énergie (1100 mAh.g⁻¹ contre 372 mAh.g⁻¹ pour le graphite).⁹⁶ Leur utilisation comme anode est motivée par le fait qu'ils peuvent être simplement déposés sur un collecteur de courant ou même synthétisés en tapis verticalement alignés directement à partir de ce collecteur de courant. Certaines équipes les utilisent d'ailleurs à la place des collecteurs de courant cuivre usuels.⁹⁷ Obtenir une haute efficacité coulombique avec des tubes seuls est toutefois une tâche difficile. En étudiant les mécanismes d'intercalation du lithium dans les NTC, il a été montré que le lithium diffuse mieux dans les tubes qui présentent des défauts.⁹⁸ Il est possible d'améliorer la réversibilité de la capacité en « dopant » le tapis de tubes. Avec cette méthode, des défauts sont créés pendant la synthèse des tubes ou lors de traitements post-croissance qui vont par exemple intercaler des hétéro-atomes dans la structure des tubes. En intégrant des atomes d'azote dans les tube, Choi *et al.* ont par exemple obtenu des performances extrêmement encourageantes sur plus de 10000 cycles.⁹⁹ Si l'azote est majoritairement utilisé, d'autres dopants ont aussi été testés comme le bore par exemple.¹⁰⁰ De manière générale, l'utilisation de NTC seuls ne remplit pas les exigences de stabilité des électrodes. La perte de

charge irréversible, qui découle de leur utilisation et des couches de passivation qui se forment à leur surface, limite grandement leur commercialisation.

Ils deviennent alors intéressants en tant qu'additifs conducteurs où leurs propriétés électrochimiques et mécaniques spécifiques permettent d'atteindre les mêmes résultats que les dérivés du carbone habituels (carbone noir ou graphite) pour une masse totale plus faible.¹⁰¹ L'utilisation de NTC en lieu et place de ces dérivés usuels est donc un moyen plus efficace de tisser des réseaux conducteurs au sein de l'électrode. Le fait de pouvoir diminuer la masse totale d'additif permet théoriquement d'augmenter la quantité de matériaux actifs ce qui va conduire à l'augmentation de la capacité réversible de l'électrode. Les NTC contribuent grandement à l'amélioration des performances de ces électrodes.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Au-delà des faibles quantités d'additifs utilisées dans ces cas-là, le transfert unidimensionnel d'électrons via le chevauchement des orbitales π dans la longueur des NTC est facilité. On parle de transport balistique pour son uniformité tant qu'aucun défaut du tube n'est rencontré.¹⁰⁵ Ce transport unidimensionnel conduit à l'amélioration des performances de charge des batteries dans lesquelles des NTC sont utilisés comme additifs. Ici, il convient de faire la distinction entre les propriétés des nanotubes, selon qu'ils soient utilisés à l'anode ou à la cathode de la batterie.

A l'anode, ils ont été utilisés dans des matériaux composites avec des espèces actives capables d'emmagasiner du lithium comme les oxydes d'étain ou de titane.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ En créant des interactions fortes entre les tubes et des nanoparticules de matériaux actifs, il est possible d'augmenter à la fois la capacité de charge et la durabilité de l'électrode. Des résultats obtenus avec des nanoparticules de NiCo_2O_4 (NCO) attachées à des NTC dispersés montrent que l'électrode résultante possède une capacité théorique très élevée (1020 mAh.g^{-1}) avec une excellente rétention de la capacité (99%) sur 200 cycles.¹⁰⁹ Ce résultat ouvre la porte à d'autres associations de matériaux d'anodes avec les NTC. Le silicium, notamment, est un composé dont l'association avec les NTC pourrait être extrêmement utile. Le Si a été énormément étudié comme matériau actif d'électrode du fait de sa très haute capacité spécifique théorique (3600 mAh.cm^{-1} environ soit 10 fois plus que le graphite).¹¹⁰ Toutefois le volume du silicium fluctue énormément lors des charges et décharges du système. De telles variations de volume peuvent causer des dégâts dans l'homogénéité du matériau de même qu'une perte de contact avec l'électrolyte ce qui est rédhibitoire pour la batterie. Le silicium ne peut donc pas être utilisé seul.



Figure 13. Représentation schématique des différents problèmes survenant lors des charges et décharges répétées d'une électrode de silicium. L'expansion volumique conduit à la pulvérisation et au craquellement des particules de silicium actives. La couche de passivation qui suit ces lithiations et délithiation est instable. A l'échelle macroscopique, cela se traduit par une instabilité de l'unité globale de l'électrode qui peut se dégrader. (Figure reproduite à partir des travaux de Ma et al.¹¹¹)

De manière générale, une couche de carbone à la surface du silicium peut permettre d'éviter les problèmes constatés sur la Figure 13. Dans la même optique, faire entrer des NTC dans la composition d'une anode à base de silicium est donc un moyen de combiner les propriétés uniques des deux matériaux afin d'obtenir une électrode négative durable. A la manière des travaux qui ont été menés avec les oxydes métalliques, il est possible d'incorporer des nanoparticules de silicium ou des nanofils de silicium dans un réseau de NTC. Certains auteurs ont fait directement croître des NTC à partir de nanoparticules de silicium.¹¹² D'autres ont choisi une approche tridimensionnelle où une forêt de tubes alignés est recouverte de silicium. Cette méthode conduit à de bons résultats électrochimiques (capacité de délithiation de plus de 2500 mAh.g⁻¹ avec une densité de courant de 1 A.g⁻¹ et une rétention de la capacité de 93% au bout de 100 cycles).¹¹³ Dans le même temps, des matrices de NTC recouvertes de silicium ont montré des durées de vie de plus de 700 cycles avec une excellente rétention de la capacité (99,5%).¹¹⁴ Il y a quelques années, des chercheurs chinois ont réussi à confiner des nanoparticules de silicium au sein de la cavité de leurs NTC. Les images qu'ils obtiennent au microscope électronique à transmission (TEM) sont spectaculaires et leurs résultats électrochimiques sont très prometteurs.¹¹⁵

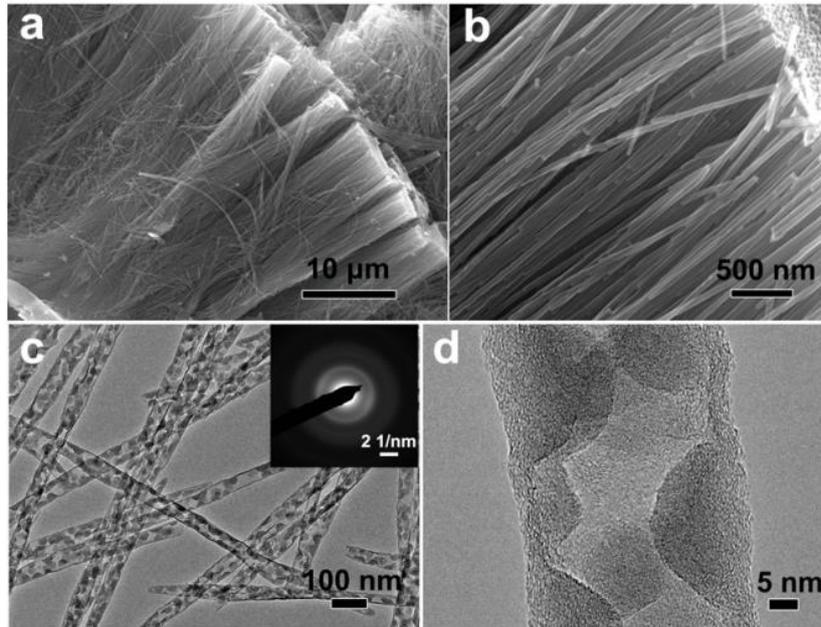


Figure 14. Images obtenues par Cheng et al. pour montrer le remplissage de NTC avec des nanoparticules de silicium.¹¹⁵ a et b sont obtenues avec un MEB et montrent la forêt de NTC tandis que c et d sont obtenues au TEM et permettent d'observer les nanoparticules de silicium qui sont complètement à l'intérieur des tubes.

A l'intérieur des nanotubes, le silicium est confiné et son extension volumique est contenue de moitié (expansion volumique d'environ 180% contre 360% lorsqu'il est libre). La robustesse des tubes permet au NTC de se déformer sans céder. La lithiation du silicium dans les tubes est également facilitée du fait de leur haute conductivité électronique. Les auteurs estiment d'ailleurs qu'après une série d'optimisations, leur technologie pourrait être commercialisée. Ce groupe de travail a également étudié les propriétés d'électrodes composées de nanoparticules de Fe_2O_3 piégées dans des NTC.¹¹⁶ Les anodes ternaires représentent la nouvelle génération d'anode. Ces matériaux résultent de l'association de trois espèces. Récemment des recherches menées par des groupes coréens ont ouvert la voie à l'association de NTC avec du silicium et de l'étain dans des anodes ternaires Si-Sn-C.¹¹⁷

Les NTC sont aussi utilisés comme additifs pour les matériaux de cathodes. Pour les coupler avec des NTC, il faut que les matériaux actifs de cathode aient une bonne affinité avec le carbone. Le couplage peut être réalisé de plusieurs manières. Il est possible d'ajouter simplement les nanotubes lors de la mise en forme de l'électrode ou bien de les faire pousser au milieu des matériaux actifs.¹¹⁸ Par exemple, des NTC ont été synthétisés dans les pores de nanoparticules de LiFePO_4 .¹¹⁹ Ainsi, les tubes lient les nanoparticules entre elles et structurent le matériau. Cette structuration améliore d'un ordre de grandeur le coefficient de diffusion du lithium dans la cathode et facilite le transfert de charge. Dans le cas d'une cathode haute tension (cyclage entre 3,5 V et 4,9 V) de type $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, une couche de NTC permet au système de conserver une excellente efficacité coulombique sur quelques 80 cycles tout en améliorant la rétention de capacité lors de la décharge.¹²⁰ Il est également possible d'utiliser des polymères conducteurs comme matériaux de cathodes. Ils permettent d'en abaisser le coût tout en garantissant une durée de vie élevée et une grande flexibilité. Parmi les polymères utilisés on peut citer par exemple les poly(aniline), les poly(pyrrole) ou encore les poly(thiophène).¹²¹ En modifiant la surface des NTC avec ces polymères, il est possible

d'obtenir des résultats encourageants. Des chercheurs ont réussi à doubler la capacité de décharge des cathodes de poly(N-vinyl carbazole) (PVC) en combinant le polymère avec des nanotubes. Là où le PVC seul offre une capacité de décharge de 45 mAh.g^{-1} , leur composite PVC/NTC atteint 115 mAh.g^{-1} .¹²²

De manière générale, certaines équipes considèrent que les réseaux composites isolés obtenus en mélangeant des NTC avec des particules micrométriques de silicium, de lithium-nickel-manganèse-cobalt (NMC) ou d'oxyde de titane lithié (LTO) incarnent le futur des matériaux d'électrode. Les avancées récentes vers des technologies de batteries à même de remplacer les lithium-ion ont aussi pris les NTC en compte. Dans les systèmes lithium-soufre ou lithium-air, les NTC représentent un moyen fiable d'améliorer les performances du système.

2. Pour les futurs systèmes Lithium-Soufre

La technologie de batteries Lithium-Soufre est une solution envisageable pour remplacer les batteries Lithium-Ion actuelles. Les batteries au soufre présentent plusieurs avantages et notamment un faible coût ainsi qu'une densité d'énergie plus élevée (théoriquement 2500 Wh.kg^{-1}) par rapport aux systèmes utilisés aujourd'hui. L'utilisation de NTC dans ces technologies peut aussi être envisagée dans le but de résoudre certains problèmes récurrents comme la quantité de soufre dans le système, le piégeage des poly(sulfures), etc... En utilisant les NTC comme squelette conducteur, il est possible de recouvrir les tubes d'une couche nanométrique de soufre.¹²³ La quantité de soufre dans le matériau est alors grandement augmentée et s'approche du maximum théorique de 97 % massique. L'utilisation de NTC permet donc d'augmenter la quantité de soufre dans l'électrode. Toutefois, avec cette technologie, certains problèmes subsistent tels que le coût des nanotubes dans le coût total de l'électrode ou le fait que le soufre soit toujours en contact direct avec l'électrolyte - ce qui peut conduire à un gonflement, à des craquelures ou à la cause principale de dégradation des batteries lithium-soufre : « l'effet navette ». Ce phénomène vient du fait que les polysulfures de lithium (Li_2S_x) sont solubles dans les solvants d'électrolytes. La cathode de soufre, au contact de l'électrolyte, se dégrade en chaînes de polysulfures. Ces derniers sont alors solubilisés dans l'électrolyte, dégradés en chaînes plus courtes à l'anode, sans être intégralement reformés à la cathode. Ce processus contribue à une perte constante de matière à la cathode et amoindrit la durée de vie des dispositifs. En stockant le soufre de la cathode dans des NTC il est possible de minimiser cet effet « navette » et la fuite de la cathode. Les NTC peuvent également piéger les polysulfures et éviter qu'ils ne soient solubilisés dans l'électrolyte.¹²⁴ Les NTC utilisés dans ces travaux ont été dopés à l'azote et la cathode résultante conserve 90% de sa capacité après 200 cycles. Il est donc envisageable de remplir les NTC ou de les recouvrir de soufre pour les utiliser dans des cathodes. Mais il est également possible de former des tapis de tubes tridimensionnels pouvant être utilisés comme séparateur.¹²⁵⁻¹²⁷

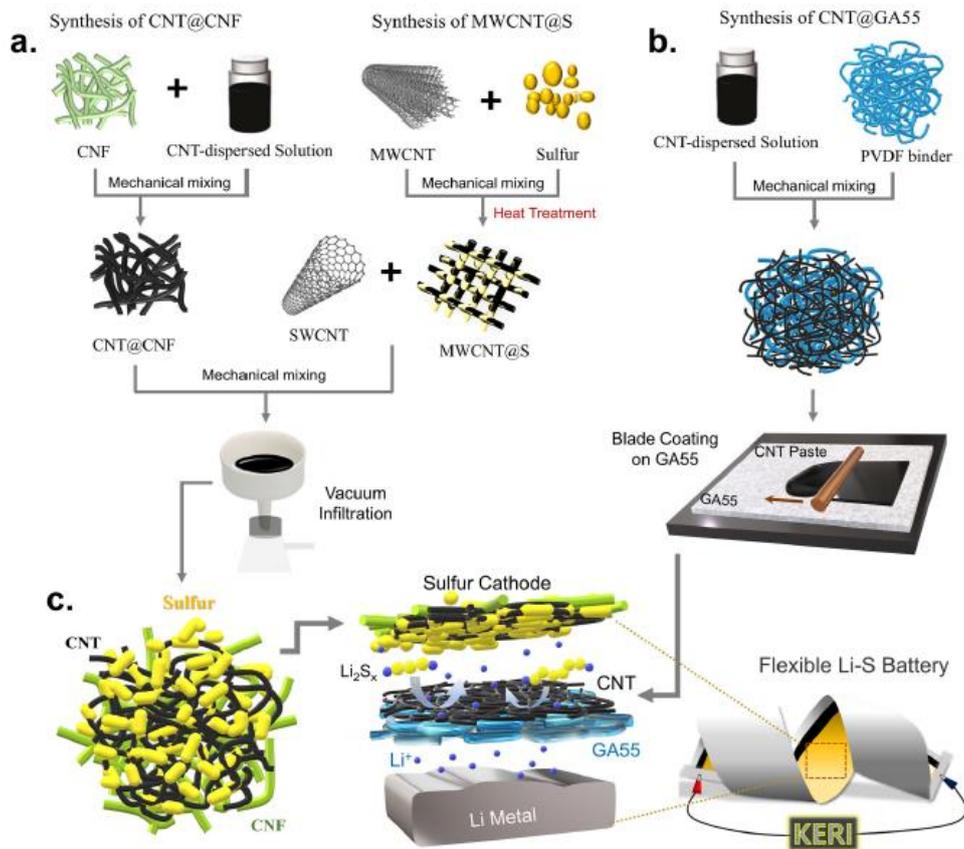


Figure 15. Processus de fabrication de batterie Li-S flexible, d'après les travaux de Baeg et al.¹²⁸ a. la cathode est obtenue avec des nanofibres de cellulose (CNF) et des NTC enduits de soufre ; b. Le séparateur de batterie est un mélange de PVDF et de NTC qui recouvre un séparateur commercial en fibres de verre nommé GA55 ; c. la cathode flexible et le séparateur sont utilisés dans le système électrochimique face à une anode de Li métallique.

Les performances offertes par de tels systèmes et en particulier concernant la densité d'énergie pouvant être stockée dans la cellule stimulent l'utilisation de NTC dans les technologies au soufre. Avec la méthode de croissance que nous allons utiliser dans ces travaux, Liatard *et al* ont élaboré une électrode positive ultra-légère pour batteries lithium soufre atteignant une capacité de 1000 mAh.g^{-1} .¹²⁹ D'autres technologies de batteries sont aussi concernées par les améliorations que peuvent apporter les NTC. C'est le cas de la technologie Lithium-Air qui connaît un regain d'intérêt.

3. Utilisation dans les batteries Lithium-Air

Une batterie Lithium-Air utilise l'oxygène de l'atmosphère pour fonctionner. La masse de la batterie est donc allégée de manière conséquente. Concrètement, lors de la décharge de la batterie, les atomes de lithium cèdent un électron au circuit électrique et deviennent des ions Li^+ . Les ions lithium quittent alors l'anode pour former du Li_2O_2 au contact de l'oxygène dans la cathode. Lors de la charge, la réaction inverse se produit et Li_2O_2 fournit deux électrons au système électrique en créant d'autres ions Li^+ . A l'anode ces ions captent un électron et deviennent du lithium métallique. Le développement de cette technologie a été tardif. Mais en 2017, des chercheurs japonais ont développé une batterie lithium-air dont la cathode poreuse est faite d'un feuillet de NTC.¹³⁰ Grâce à la grande porosité du matériau obtenu avec les tubes, les échanges avec l'air sont facilités. De plus, la souplesse de l'électrode lui permet

de se déformer et d'amortir les fluctuations de volume liées aux mécanismes de formations des Li_2O_2 . Finalement la cellule obtenue démontre une capacité de décharge surfacique 15 fois supérieure à celle des batteries lithium-ion actuelles. D'autres équipes ont alors travaillé avec des NTC. Comme dans les cas observés plus tôt pour les batteries lithium-ion, des oxydes métalliques peuvent être ajoutés au cœur des tubes ou à leur surface pour augmenter encore les performances de la cathode qui en résulte. La cathode étudiée par Jung *et al.* est composée de NTC couverts d'oxyde de ruthénium. Elle fait preuve d'une excellente stabilité au cours des cycles de charge-décharge et atteint même une capacité maximale de 6600 mAh.g^{-1} avec un courant de $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$.¹³¹ Avec une cathode de NTC et de ruthénium, il est également possible d'ajouter une couche catalytique polymérique telle que du poly(acrylonitrile) pour favoriser la formation puis la décomposition de Li_2O_2 . Les cycles de formation et de décomposition du Li_2O_2 sont donc doublement favorisés par le catalyseur et les tubes, ce qui augmente directement les performances de la cellule. L'équipe qui a mis au point ce système rapporte une stabilité relative sur seulement 60 cycles mais avec une capacité élevée de 1000 mAh.g^{-1} . De manière intéressante, les électrodes sont moins polarisées avec ce système.¹³² Ainsi, la réversibilité des réactions aux électrodes est moins favorisée et la durée de vie du système électrochimique est prolongée.

La présence de défauts sur la structure du tube contribue à changer les propriétés de la cathode. En effet, cela augmente drastiquement le nombre de sites de nucléation pour Li_2O_2 tout en améliorant la durée de vie de la batterie.¹³³ La taille intrinsèque des pores du tapis de tube a également été étudiée et il semble qu'un mélange de mésopores (*i.e.* $> 100 \text{ nm}$) et de pores plus petits (*i.e.* $\sim 50 \text{ nm}$) permet d'obtenir la meilleure surface spécifique et ainsi les meilleures propriétés électrochimiques.¹³⁴ Dans le cas très spécifique des batteries lithium-air, le couple NTC/ Li_2O_2 est très étroitement lié. La nature du Li_2O_2 formé dans la cathode à base de NTC dépend beaucoup de la surface de ces NTC. Si la surface est oxydée, le Li_2O_2 formé sera plutôt amorphe, tandis que sur une surface de type graphite, le Li_2O_2 formé sera, lui, plutôt cristallin.¹³⁵ Au vu des résultats obtenus, il semble que les nanotubes graphités soient plus intéressants que leurs homologues oxydés.

Les NTC sont donc majoritairement utilisés comme matériaux d'électrodes. Leur faible masse, leur bonne conductivité électronique, l'architecture unique qu'ils représentent et donc leur grande surface spécifique justifient cette utilisation. Dans ces travaux de thèse, nous allons utiliser des NTC verticalement alignés pour confiner des LI à l'intérieur des tubes et étudier les propriétés structurales et dynamiques de ces espèces confinées.

IV. Les liquides ioniques (LI)

La date de la découverte des LI est toujours source de débat, tout comme l'identité de celui qui les a découverts. En 1888, Gabriel et Weiner ont synthétisé le nitrate d'éthanolammonium¹³⁶ dont le point de fusion se situe aux alentours de 50°C . Plus tard, en

1914, Walden rapporte la synthèse d'un sel fondu à température ambiante : le nitrate d'éthylammonium.¹³⁷ Mais c'est en 1943 que le terme de « liquide ionique » au sens général est utilisé pour la première fois par Barrer.¹³⁸ Depuis, leur intérêt n'a cessé de croître au sein de la communauté scientifique comme l'indique le graphique ci-dessous.

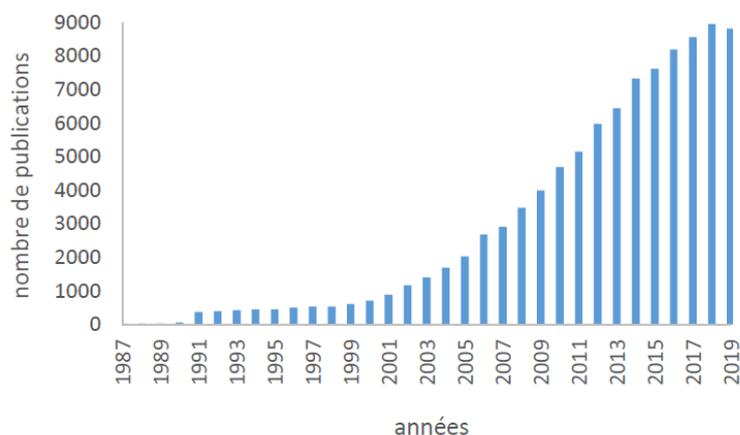


Figure 16. Nombre de publications par an traitant du sujet « ionic liquid »¹

Les LI sont des sels dont le point de fusion se situe généralement en dessous de 100°C. Comme leur nom l'indique, ils sont bien souvent liquides à température ambiante. Ces sels organiques ont un point de vapeur saturante très faible (particulièrement utile d'un point de vue industriel puisque peu volatils), une bonne conductivité ionique et une très grande stabilité chimique, électrochimique et thermique. Ils sont d'ailleurs peu ou pas inflammables. Le LI est un assemblage de cations et d'anions. Il en existe une très grande variété et quelques exemples sont donnés sur la Figure 18. Excellent solvant, le LI interagit avec le soluté par des interactions dipolaires issues du cation tandis que l'anion serait lui un excellent accepteur de liaisons hydrogène.¹³⁹ Dans les LI, de nombreuses autres interactions interviennent. Des interactions faibles de type van der Waals par exemple mais aussi des effets solvophobiques où des forces de dispersion côtoient de fortes interactions dues aux liaisons hydrogènes, halogènes, aux interactions dipôles-dipôles, dipôles magnétiques ou encore aux interactions donneur-accepteurs des paires d'ions.¹⁴⁰ Ces espèces ont une viscosité élevée ($3,7 \times 10^{-3}$ Pa.s pour le butyl méthyl imidazolium hexafluorophosphate (BMIM PF₆) contre $8,95 \times 10^{-4}$ Pa.s pour l'eau). Mais ce qui est surtout remarquable, c'est l'organisation tridimensionnelle supramoléculaire des LI qui survient spontanément en volume. Les ions s'organisent en agrégats supramoléculaires transitoires dont la structure résulte d'un équilibre entre interactions de van der Waals et forces électrostatiques.^{141,142} Pour des LI avec une chaîne alkyle suffisamment longue, des structures micellaires ou lamellaires ont été proposées.^{143,144} Cette structuration conduit à la formation de zones polaires et de zones apolaires au sein du LI. Cette nano-structuration en domaines transitoires a notamment été observée à plusieurs

¹ Source Web of science 2020

reprises par simulation de dynamique moléculaire dont un exemple est présenté sur la Figure 17.¹⁴⁵

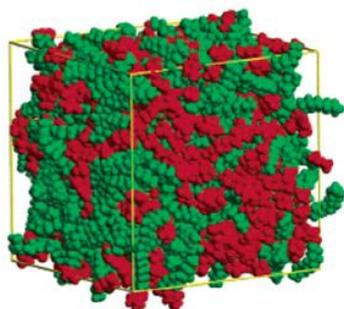


Figure 17. Modélisation de l'organisation supramoléculaire du dodecylmethylimidazolium hexafluorophosphate [C₁₂Mim][PF₆] dans un cube de 6 nm de côté (en vert les chaînes alkyles apolaires ; en rouge le domaine formé par les groupes polaires).¹⁴⁵

Les propriétés originales des LI en font d'excellents candidats au développement de plusieurs domaines des industries chimiques et physico-chimiques. Certaines de leurs applications sont brièvement décrites dans les paragraphes suivants.

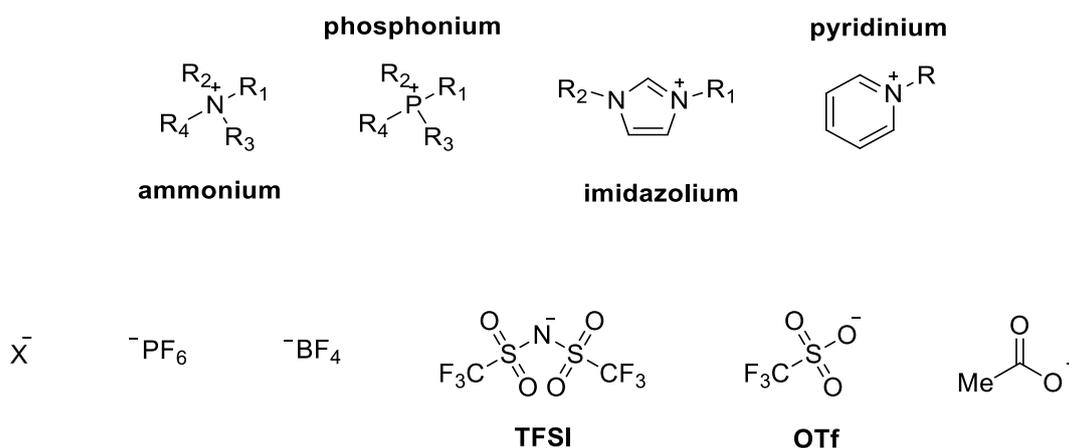


Figure 18. Quelques-uns des cations et des anions entrant dans la composition des LI (X=Cl, Br ou I).

1. Applications

a. En synthèse organique

En synthèse organique, les LI sont utilisés comme solvants dans de nombreuses réactions. On définit l'efficacité d'un solvant par la capacité qu'il a à interagir avec les réactifs, les intermédiaires et les états de transition apparaissant au cours de la réaction.¹⁴⁶ Contrairement aux solvants usuels, leur adaptabilité octroie aux LI une bonne affinité avec la plupart des solutés puisqu'ils peuvent être à la fois polaires et apolaires. Cette propriété intrinsèque leur vaut d'ailleurs le nom de « Designer Solvents »¹⁴⁷. Ils sont séparés en deux catégories : les LI neutres ou simples (composés d'un seul anion et d'un cation) et les LI binaires (où un équilibre est impliqué). On les retrouve aujourd'hui dans de nombreuses réactions dont quelques-unes sont mentionnées ci-dessous.¹⁴⁸

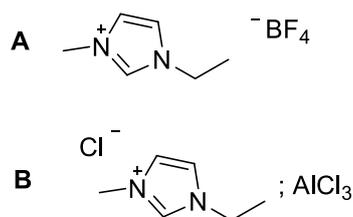


Figure 19. Exemples de liquide ionique simple (A) ethylmethylimidazolium tetrafluoroborate ([emim]BF₄) et de liquide ionique binaire (B) ethylmethylimidazolium chlorure, chlorure d'aluminium(III) ([emim]Cl-AlCl₃).

i. Friedel-Craft

La réaction de Friedel-Craft par exemple, est traditionnellement catalysée par un acide de Lewis ou par un acide de Brønsted. L'utilisation d'un liquide ionique binaire comme catalyseur (AlCl₃ jouant le rôle de l'acide) et solvant de réaction est connue depuis 1986 et les travaux de Boon.¹⁴⁹ Depuis, de nombreuses équipes se sont attachées à comprendre la sélectivité, le temps et les partenaires de cette réaction. Adams *et al.* ont obtenu une excellente régiosélectivité dans la réaction du chlorure d'acyle avec le toluène, le chlorobenzène ou encore l'anisole.¹⁵⁰ L'équipe de Xiao *et al.* a montré que, contrairement aux mécanismes traditionnels de l'alkylation d'alcènes, d'oligomérisation ou de craquage d'alcanes, le choix de l'halogénure et/ou la nature de l'anion dans un liquide ionique conduisaient à des réactivités différentes.¹⁵¹ Différents substrats de la réaction ont été testés dans des LI ce qui a permis d'optimiser certains rendements de 25% jusqu'à 68%.^{152,153} Le liquide ionique peut être extrait avec de l'éther de pétrole pour le réutiliser sans diminuer le rendement. Cela permet d'économiser de grandes quantités de solvants tout en valorisant les sous-produits et les déchets de la réaction.

ii. Hydrogénation

D'autres réactions sont également améliorées par l'utilisation de LI. C'est le cas des réactions d'hydrogénation par exemple. L'addition d'un agent réducteur et d'une source de protons dans une solution d'aromatiques – qui a été préalablement solubilisée dans un liquide ionique – conduit à l'hydrogénation sélective des composés aromatiques.¹⁴⁸ Ce comportement est observé pour le pyrène ou encore l'anthracène qui sont réduits à température et à pression ambiantes pour conduire à l'isomère thermodynamiquement le plus stable.¹⁵⁴ Ce qui contraste avec l'hydrogénation classique qui requiert de hautes pressions et des températures élevées en plus d'un catalyseur au platine onéreux. Cependant, l'usage de LI neutres est particulièrement décrit pour ce type de réaction, le produit de la réaction pouvant être facilement isolé du catalyseur et du liquide ionique.¹⁵⁵ On note par exemple l'hydrogénation complète du benzène,¹⁵⁶ ou encore l'hydrogénation d'aldéhydes et de cétones tels que le citral ou le cynamaldéhyde.¹⁵⁷

iii. Couplage croisé

Parmi les réactions qui ont trouvé un regain d'intérêt avec les LI on retrouve également les réactions de couplages de Heck. Il a été montré que plusieurs complexes de palladium se dissolvent dans les LI¹⁵⁸ et permettent une extraction facilitée des produits et des sous-produits de la réaction. A nouveau, les catalyseurs onéreux peuvent être facilement recyclés

et réutilisés. D'autres travaux ont permis d'étendre cette utilisation aux autres réactions de couplage C-C comme Suzuki,¹⁵⁹ Sonogashira,¹⁶⁰ Stille,¹⁶¹ ou encore Hiyama.¹⁶² Ces résultats ont été récemment compilés dans une revue par Mandal *et al.*¹⁶³

iv. Diels-Alder

Bien qu'il existe de nombreux autres exemples, comme les réactions d'oxydation ou encore l'hydroformylation,¹⁶⁴ nous concluons cette partie avec la réaction de Diels-Alder. En effet, cette réaction est régiosélective et stéréospécifique. Ce n'est pas la seule réaction sélective pouvant être conduite avec des LI¹⁶⁵ mais dans ce cas, l'utilisation de LI comme solvants a montré que la sélectivité de la réaction pouvait être améliorée de 4 :1 à pas moins de 20 :1 en ajoutant un catalyseur acide doux.¹⁶⁶ L'utilisation de LI neutres comme solvants est d'ailleurs plus efficace dans le cas évoqué ici, comparé aux autres solvants connus (l'eau y compris). Cette efficacité des LI comme solvants vient du fait qu'ils peuvent lier des liaisons-H avec les substrats de la réaction.¹⁶⁷ Et ainsi, ils favorisent la conformation *endo* propre à la réaction de Diels- Alder.

b. Les LI dans l'industrie.

L'intérêt des LI comme solvants de réaction est prouvé par le fait qu'ils interviennent dans des étapes clés de procédés industriels de grande importance. Avec l'émergence de la « chimie verte » (aujourd'hui appelée chimie pour le développement durable¹⁶⁹) au début des années 2000, les entreprises du secteur chimique ont dû s'adapter à de nouvelles exigences gouvernementales et sociétales. Il n'est désormais plus question de produire des déchets non valorisables ou d'utiliser des quantités colossales de solvants, souvent toxiques. Les LI, qui minimisent les risques sanitaires et qui en plus permettent de catalyser des réactions, trouvent dans les principes de la « chimie verte » un véritable écho, ce qui justifie pleinement leur place dans le monde de l'industrie. Le principal désavantage de l'utilisation de LI dans l'industrie est leur coût souvent élevé. Par ailleurs, le choix du liquide ionique est aussi primordial car il n'est pas sans conséquence sur le type de produits formés lors d'une réaction. En effet, comme le rappellent les travaux d'Earl et Seddon,¹⁷⁰ la réaction du toluène avec l'acide nitrique conduit par exemple à trois produits différents si elle est conduite dans trois LI différents.

i) BASF

Au sein des industries chimiques, la société allemande BASF possède le plus grand nombre de brevets sur les LI. En développant BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids)¹⁷¹, le premier procédé industriel utilisant des LI, ils ont ancré définitivement l'utilisation de ces espèces au-delà des murs des laboratoires académiques. Ce procédé est utilisé dans la synthèse d'alkoxyphosphines, un précurseur de photoamorceurs.

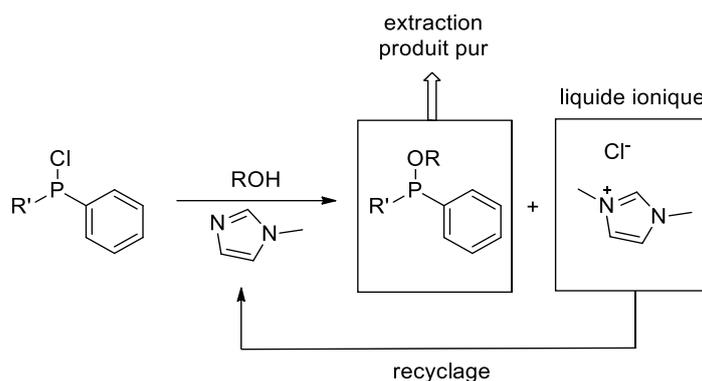


Figure 20. Le procédé BASIL™

Le bénéfice apporté par les LI dans ce procédé s'évalue à plusieurs niveaux. Initialement, de la triéthylamine était utilisée dans le double but d'activer l'alcool et de piéger le HCl formé au cours de la réaction. Le mélange réactionnel était alors difficile à traiter. Avec l'utilisation de méthylimidazole, un liquide ionique est formé et le produit de la réaction se sépare en deux phases. Le produit est extrait facilement et le liquide ionique est recyclé. Ce procédé a permis de réduire la taille du réacteur, d'augmenter le rendement espace-temps (de $8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ à $690\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) et le rendement de la réaction est passé de 50% à 98% ! La réaction est maintenant conduite à très grande échelle.

Les LI ne sont pas seulement de bons solvants. Comme le prouve cet exemple, ils sont également très utiles comme séparateurs de phases. Utilisés comme entraîneurs, ou améliorateurs de séparation, ils servent à supprimer les azéotropes les plus communs tels que les mélanges eau-éthanol ou eau-THF.¹⁷² Le coût de ces étapes d'extractions est alors diminué.

Les brevets de BASF s'étendent à toutes sortes d'extractions.¹⁷³ Prenons l'exemple de l'extraction de phénol. Normalement conduite avec une acidification suivie de lavages dans des solvants organiques - et bien souvent d'une distillation - il s'agit d'un procédé multi-étapes long. En deux lavages avec l'éthylmethylimidazolium-hydrogénosulfate (EMIm- HSO_4) il est possible de récupérer 99,8% de phénol. La séparation du produit et le recyclage du liquide ionique se fait en une seule étape de distillation dans des conditions douces.

ii) Difasol

A l'Institut Français du Pétrole (IFP), le procédé Dimersol permet la dimérisation de petits alcènes en chaînes plus longues et ramifiées (hexènes, octènes, ...).¹⁷⁴ Ces chaînes plus longues sont alors transformées en alcool suivant le procédé oxo puis en phtalates utilisés comme plastifiants du poly(chlorure de vinyle) ou PVC. La dimérisation est catalysée par un complexe cationique de nickel. En utilisant comme solvant un liquide ionique de chloroalluminate(III), on obtient un milieu réactionnel biphasique d'où le produit peut être facilement extrait tandis que le catalyseur reste, lui, dissous dans le liquide ionique.¹⁷⁵ Cette avancée a été brevetée sous le nom de Difasol. Elle permet d'utiliser moins de catalyseur, une meilleure sélectivité du dimère, un meilleur rendement et a lieu encore une fois dans un réacteur plus petit. De

manière générale, c'est toute l'industrie pétrochimique qui utilise les LI dans des procédés de traitements. Parmi les entreprises du secteur les plus connues nous pouvons citer BP, Exxon Mobil, PetroChina, etc...

iii) Autres utilisations dans l'industrie

Degussa, entreprise filiale d'Evonik, utilise des LI comme additifs dans ses peintures. Ils permettent d'améliorer l'apparence et le rendu final de la peinture ainsi que les propriétés de séchage et de robustesse. Ces LI permettent l'utilisation de pigments aqueux dans tous les types de peintures ou d'enrobage. Cela pourrait permettre dans le futur de réduire l'utilisation de solvants volatiles.¹⁶⁸ D'autres entreprises, comme Air Product, utilisent les LI comme un moyen de complexer des gaz réactifs pour faciliter leur transport et leur stockage.¹⁷⁶ La cellulose est soluble dans les LI. Extrêmement utile pour la filière textile cette propriété permet de se passer d'éthylène-diamine qui est inflammable à l'air. Certains LI peuvent aussi se greffer sur des nanoparticules ou des polymères pour agir comme catalyseur hétérogène de réactions. Cette technique est particulièrement utilisée dans la synthèse de produits pharmaceutiques. En effet, les produits obtenus sont facilement récupérables. De plus, leur purification, qui est une étape clé pour la commercialisation de ces produits, est facilitée. On les utilise aussi comme lubrifiants de surface en micro et nanoélectronique.¹⁷⁷ Enfin, les LI sont également utilisés dans le domaine de l'énergie comme électrolytes.

c. Dans le domaine de l'énergie

A l'exception de rares pays producteurs, les nations modernes sont dépendantes de l'import de pétrole. Les conséquences sont désastreuses pour l'environnement, notamment depuis que ces ressources sont utilisées dans les moteurs à combustion et dans les réacteurs de centrales thermiques. Il devient donc urgent de trouver un moyen de les remplacer. Le mix énergétique est devenu un enjeu majeur de notre époque. Les LI constituent un élément central de certaines solutions technologiques envisagées pour produire et stocker l'énergie.

i. Énergie solaire

Depuis la fin du siècle dernier, les panneaux photovoltaïques conventionnels sont concurrencés par des cellules à pigments photosensibles (Dye-sensitizing Solar Cells ou DSCs).¹⁷⁸ Ces appareils fonctionnent à l'échelle moléculaire voire nanoscopique. Le cœur de la cellule est un matériau semi-conducteur (souvent des nanoparticules de dioxyde de titane). Il permet la conductivité électrique. Sur la surface du semi-conducteur on trouve le pigment qui est aussi en contact avec un électrolyte. Ce système est piégé entre deux électrodes. La cathode est le siège d'une réduction tandis que l'anode est le siège d'une oxydation. Lorsqu'un photon interagit avec le pigment, ce dernier est excité et libère un électron qui est immédiatement capté par le semi-conducteur, ce qui crée un courant électrique. Le paramètre limitant des cellules photovoltaïques demeure leur efficacité. Le record était de 12%¹⁷⁹ pour des petites DSCs avec une stabilité de 8-9% pendant 1000h à 80°C. Il est aujourd'hui de 15 % suite aux travaux de Grätzel à l'EPFL.¹⁸⁰ Trouver des moyens de fabrication

peu coûteux est un objectif clé de la recherche dans ce secteur. Jusqu'à présent les colorants utilisés les plus efficaces sont des complexes de ruthénium comme C101 ou Z907 représentés ci-dessous.

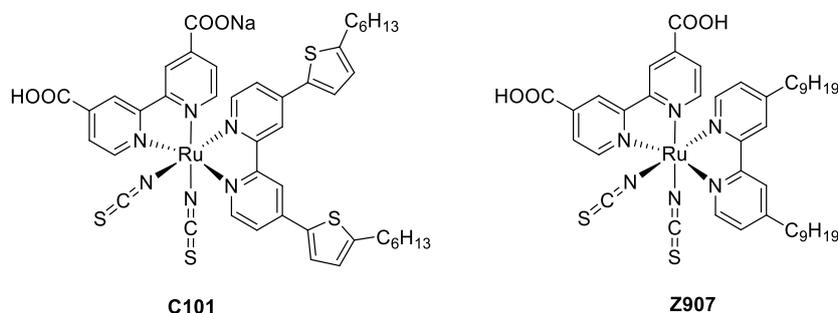


Figure 21. Complexe Ru C101 et Z907 utilisés comme colorants de cellules solaires.

Dans les cellules solaires, les LI jouent le rôle d'électrolytes en permettant de solubiliser notamment des couples redox comme I^-/I_3^- . Il a été montré que les LI binaires étaient plus efficaces que les LI neutres.¹⁸¹ Le couple redox contribue lui à la régénération de pigments et au bon déroulement du procédé inspiré de la photosynthèse. Des solvants organiques à base de nitrile permettent une plus grande efficacité, mais les LI permettent eux une meilleure stabilité et ne sont pas volatiles. Il devient donc possible d'augmenter la concentration en espèce oxydo-réductrice pour faciliter la régénération du pigment.¹⁸² En fonction du liquide ionique utilisé, on peut jouer sur la nature du couple redox et sur les pigments concernés.

Le transport des couples redox d'une électrode à l'autre implique souvent un processus de diffusion des espèces. En effet, ces espèces ont une conductivité et une force ionique élevées, ce qui permet de négliger les effets de transports par migration. Dans les LI qui présentent une viscosité importante (de 10 à 500 mPA.s⁻¹) il peut arriver que cette diffusion soit ralentie jusqu'à ne plus permettre un flux suffisant des espèces oxydo-réductrices. Cela se traduit par l'apparition d'une résistance dans la cellule. Cette résistance appelée impédance de diffusion dépend de plusieurs paramètres, comme la concentration de la solution ou la distance entre les électrodes. Il devient alors nécessaire de réduire cette distance.¹⁸³ Toutefois, pour le couple redox le plus communément utilisé (I^-/I_3^-), le transport de charge se fait par connexions et déconnexions de liaisons covalentes : $I_3^- + I^- \rightarrow I^- \cdots I_2 \cdots I^- \rightarrow I^- + I_3^-$.¹⁸⁴ Les électrolytes basés sur de tels solvants peuvent aussi être gélifiés ou polymérisés afin de devenir un électrolyte quasi-solide. Dans ce cas, les LI peuvent être dopés en iodure¹⁸⁵ ou copolymérisés avec du poly(oxyde d'éthylène) (POE) afin d'augmenter les performances des DSCs.¹⁸⁶ Aujourd'hui les cellules photovoltaïques continuent d'être développées et sont améliorables, avec ou sans utilisation de ces LI. L'enjeu actuel est double : il faut stocker l'énergie produite et adapter la production à la demande, très variable.

i) Le stockage de l'énergie

Concernant la sécurité, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, les LI présentent une excellente stabilité électrochimique, sont non-inflammables et très peu volatiles. Ces propriétés rendent leur utilisation plus sûre pour l'utilisateur et l'environnement. Ils incarnent le niveau de sûreté nécessaire pour une utilisation à très large échelle. Ils permettent également d'améliorer les performances de certains systèmes électrochimiques. Plusieurs travaux ont montré qu'ils pouvaient être utilisés comme électrolytes dans des batteries au lithium, des batteries au sodium ou des supercondensateurs.¹⁸⁷ Liew *et al.* ont doublé la conductivité de leur polymère électrolyte pour obtenir 9.63 mS.cm^{-1} (contre $1.94 \times 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ sans).¹⁸⁸ Ils ont obtenu ce résultat en dopant du PVA avec le butylmethylimidazolium iodure [BMIM][I]. Le condensateur qu'ils assemblent avec leur polymère dopé atteint une capacité de $52,78 \text{ F.g}^{-1}$ très supérieure à la capacité initiale. Les résultats obtenus dans le domaine des condensateurs sont prometteurs, mais ici, nous nous focaliserons surtout sur l'utilisation des LI dans les accumulateurs au lithium.

Cao *et al.* ont par exemple comparé des LI en tant qu'électrolyte pour batterie lithium-ion par rapport aux carbonates commerciaux traditionnels (EC/DMC, 1 M LiPF_6).¹⁸⁹ Dans ces travaux les sels de pyrrolidinium TFSI testés représentent une alternative aux carbonates commerciaux. La stabilité anodique supérieure des LI permet ici leur utilisation dans une cellule haute tension, là où l'électrolyte commercial se dégrade. Ces travaux ont toutefois été menés à température élevée ($>60^\circ\text{C}$) ce qu'on cherche le plus souvent à éviter. La principale limitation pour leur utilisation en tant qu'électrolyte liquide d'accumulateur Li-ion reste leur coût. Pour remédier à cela, Yoon *et al.* ont remplacé les contre anions fluorés des LI avec des cyanamides moins onéreux.¹⁹⁰ Les résultats de cyclabilité qu'ils obtiennent sont intéressants puisque la capacité de 150 mAh.g^{-1} qu'ils mesurent reste stable pendant quelques 200 cycles. Cependant, ici aussi, les mesures sont obtenues à haute température (80°C). Une utilisation en tant qu'électrolyte liquide n'est donc, pour l'instant, pas envisagée.

En 2009, Armand *et al.* annonçaient qu'une des avancées majeures serait l'utilisation de gels ou de polymères de LI comme électrolyte.¹⁹¹ Les travaux de Wu *et al.* vont dans ce sens et combinent les propriétés d'une céramique inorganique le tetrabutyle titanate (TBOT) avec du EMIMTFSI, 1 M LiTFSI .¹⁹² Le gel (ou plutôt ionogel) qu'ils obtiennent est un excellent conducteur ionique ($1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Dans une batterie tout-solide Li//LFP, ce gel a une capacité de 162 mAh.g^{-1} à $0,1 \text{ C}$ pendant plus de 100 cycles et la capacité reste supérieure à $0,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ à 2 C . Cet exemple appuie l'intérêt de coupler les propriétés des LI avec des matériaux inorganiques. D'autres groupes ont dispersé des nanoparticules d'oxydes métalliques dans des LI pour étudier leur comportement d'électrolyte composite. Chez Archer *et al.*, on peut noter des exemples avec des nanoparticules de ZrO_2 ¹⁹³ ou de SiO_2 .¹⁹⁴ Un résultat notable de polymère composite a été récemment obtenu par Jan *et al.* avec des nanoparticules de TiO_2 .¹⁹⁵ Leur méthode est décrite sur la Figure 22 suivante.

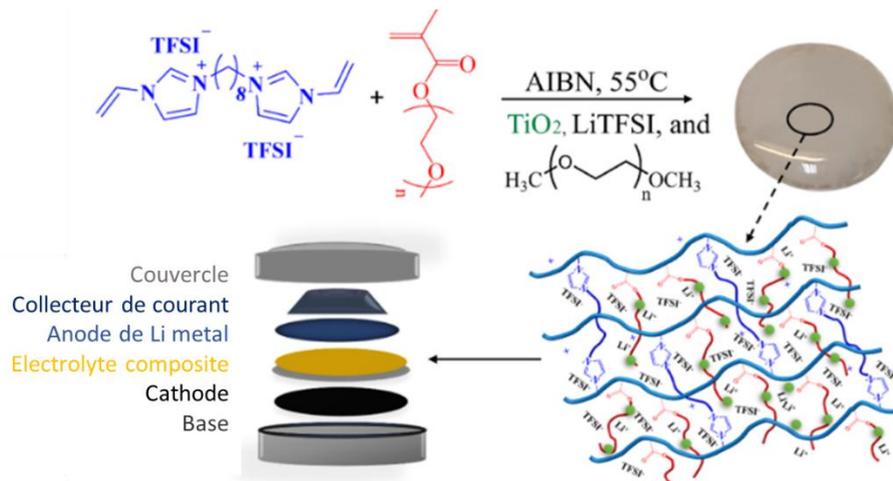


Figure 22. Réaction de polymérisation entre le octane-1,8-bis(vinylimidazolium) (en bleu), et le poly(éthylène glycol) methyl ether méthacrylate (PEGM, en rouge) initiée par AIBN en présence de nanoparticules de TiO_2 de LiTFSI et de POE. La réaction conduit à l'obtention d'une membrane de polymère réticulée qui peut être utilisée dans un système électrochimique type coin cell.

Cette membrane réticulée inhibe la croissance de dendrite de Li. En plus de ses propriétés mécaniques, elle n'est pas inflammable et sa capacité de décharge de 149 mAh.g^{-1} est conservée à 90% sur 150 cycles à 0,2C. Utiliser les LI en tant qu'additifs dans des polymères semble être une idée répandue dans la communauté scientifique. LE POE est énormément étudié et on voit avec les travaux de Rhee *et al.* par exemple que l'incorporation de LI dans une matrice de POE bouleverse la cristallinité du polymère et améliore les propriétés de transport.¹⁹⁶ A 30°C , avec 40 w% de LI, la conductivité du PEO devient $1,85 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Les cyclages sont toutefois peu stables au-delà du 50^{ème} cycle. D'autres polymères ont bien sûr été testés. C'est le cas du PMMA par exemple ou du PVDF.^{197,198} Des poly(LI) sont également testés seuls. C'est le cas du poly(vinyl ethylimidazolium) étudié par He *et al.*¹⁹⁹ Leur poly(liquide ionique), dans lequel des sels de LiTFSI ont été solubilisés, est un électrolyte pouvant concurrencer le POE. En dispersant quelques particules de LATP dans ce polymère, la conductivité atteint $7,93 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C et surtout la stabilité du cyclage est extrêmement performante puisque la capacité de décharge de $141,3 \text{ mAh.g}^{-1}$ est stable sur plus de 250 cycles au C-rate de C, avec une rétention de la capacité de 96,4%.

Les LI sont aussi utilisés dans les batteries de cinquième génération Li-S et Li-air. A titre d'exemple, dans les batteries lithium-air, la faible réversibilité des réactions aux électrodes et la mauvaise stabilité électrochimique des électrolytes limitent encore la technologie. D'après Passerini *et al.* l'utilisation d'un liquide ionique peut être déterminante dans les réactions de réduction de l'oxygène.²⁰⁰ L'utilisation de N-butyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide pourrait alors améliorer les performances de décharge de la batterie et allonger sa durée de vie. Du côté des batteries Li-S, dont l'effet navette précédemment abordé est le principal frein, les LI semblent freiner la dissolution des polysulfures dans l'électrolyte.²⁰¹ Utiliser comme liants des poly(LI) semble aussi être une alternative à l'utilisation des polymères « conventionnels » dans de telles batteries. Vizintin *et al.* ont étudié 5 poly(LI) différents. Les LI permettent de solubiliser les polysulfures ce qui diminue les disparités d'expansion volumique des électrodes et permet également d'allonger la durée de vie de la batterie.²⁰² Depuis peu, les LI ne sont plus seulement utilisés comme

électrolytes. De nombreux travaux montrent qu'il est possible de les greffer sur des électrodes de carbone. Récemment, Wang *et al.* ont montré que des nanofibres de carbones greffées permettaient d'obtenir une cathode de batterie Li-S.²⁰³ La capacité de cette électrode est stable. Le cation greffé lie des interactions coulombiennes avec les anions ce qui accélère le transport du soufre dans la cellule.

Des électrodes incorporant des LI commencent donc à voir le jour. Dans un premier temps, les LI ont été utilisés comme précurseurs pour obtenir des électrodes plus performantes. Huang *et al.* ont utilisé du BMIMBF₄ pour contrôler la synthèse de feuillet d'oxydes de titane par exemple.²⁰⁴ L'anode qui en résulte permet d'atteindre, en fonction de la quantité de BMIMBF₄ utilisée, une capacité réversible de 190 mAh.g⁻¹. Le BMIMBF₄ a aussi été utilisé pour synthétiser une cathode de nano-bâtonnets de LFP atteignant une capacité de 150 mAh.g⁻¹.²⁰⁵ Dans un second temps, les LI rentrent aussi dans la composition des électrodes. En mélangeant EMIM DCA avec des LTO, puis en pyrolysant le tout à 600°C, Chen *et al.* ont quasiment doublé la capacité des LTO seuls.²⁰⁶ Cette augmentation permise par les LI vient du fait que la cathode ainsi obtenue est beaucoup plus poreuse que son homologue sans traitement. La quantité de transfert d'électrons s'en trouve améliorée ce qui accroît les performances du matériau.

2. Structure et propriétés de transport

a. LI en volume (*bulk*)

L'hétérogénéité des LI à l'échelle nanométrique a été prouvée par des mesures de diffraction. L'observation de LI de type alkyl-imidazolium aux rayons-X a mis en évidence un pré-pic dans la région entre 0,2 et 0,5 Å⁻¹, correspondant à des tailles caractéristiques de l'ordre de grandeur des chaînes alkyles.²⁰⁷ Ce pré-pic est attribué à l'auto-organisation des LI à l'échelle nanométrique. Plus la chaîne alkyle est longue, plus la nanostructuration est importante comme on peut le voir sur la Figure 23.²⁰⁸ Il est également important de noter que la nanostructure augmente avec l'addition d'un sel de lithium.²⁰⁹ En utilisant la diffusion des neutrons aux petits angles, Atkin et Warr²¹⁰ ont aussi montré que cette organisation se retrouvait pour les chaînes plus courtes ($n < 4$). L'ensemble de ces observations vient corroborer les travaux de modélisation par dynamique moléculaire de Padua *et al.* qui illustrent parfaitement l'évolution des nano-domaines transitoires en fonction de la taille de la chaîne alkyle (Figure 24).¹⁴⁵

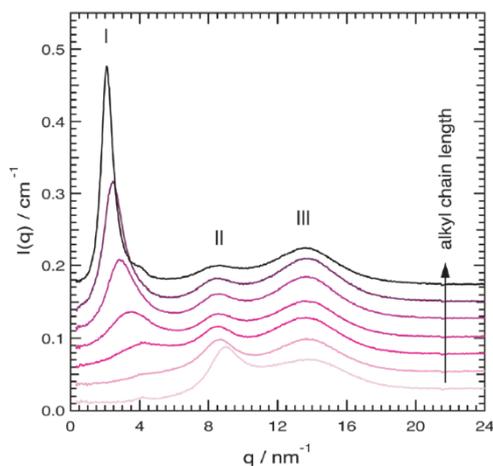


Figure 23. Mesures aux rayons X de l'intensité $I(Q)$ en fonction du vecteur de diffusion Q pour différentes longueurs de chaînes alkyle dans C_n MIMTFSI : plus la chaîne est longue et plus les pics structuraux sont intenses.²⁰⁸

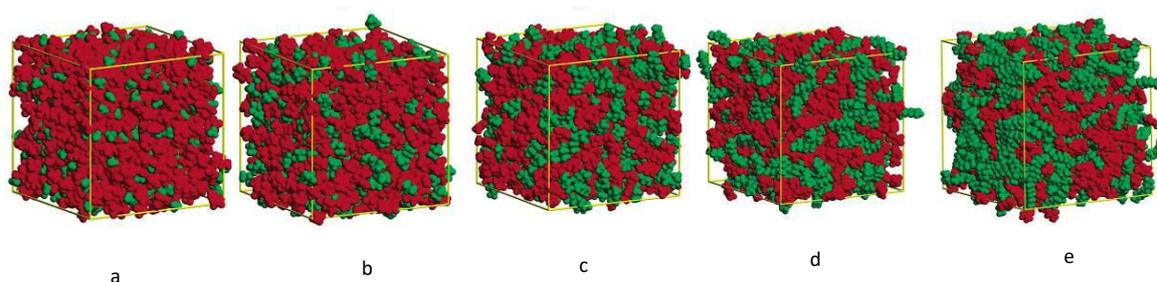


Figure 24. Modélisation de l'organisation de 700 ions alkylmethylimidazole hexafluorophosphate $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ dans une boîte de 5 nm de côté (6 nm pour e) ; (a) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$, (b) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, (c) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$, (d) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$, (e) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{PF}_6]$. sont représentés toujours en rouge le domaine polaire et en vert les chaînes alkyles apolaires.

Étant donné la nature spécifique des LI, ils peuvent être considérés selon deux approches. Soit ils peuvent être vus comme des solutions dans lesquelles des paires d'ions fortes se forment à l'intérieur des agrégats nanométriques conduisant à un électrolyte faiblement dissocié.²¹¹ Soit, au contraire, ils peuvent être considérés comme un milieu où ces paires d'ions sont extrêmement dissociées et forment des solutions avec une concentration de charges très élevée.²¹² Cette dualité est illustrée sur la Figure 25.

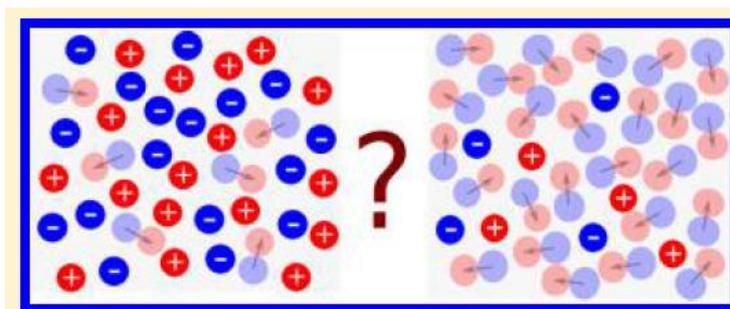


Figure 25. Opposition dans la définition des LI. Sont-ils des milieux où les paires d'ions sont extrêmement dissociées (à gauche) ou des électrolytes faiblement dissociés ?

Kirchner *et al.* mettent en avant le fait qu'il n'existe pas de méthode directe permettant de répondre à cette question. Les preuves expérimentales sont toujours indirectes et fondées sur de nombreuses hypothèses. Pour évaluer la force d'un électrolyte, on trace souvent la conductivité molaire en fonction de l'inverse de la viscosité (on parle de courbes de Walden dont un exemple pour différents LI est donné sur la Figure 26) que l'on compare à la ligne de référence de KCl à 10^{-2} M. On retrouve généralement les LI sous cette ligne de référence, allant dans le sens d'un mauvais électrolyte, ce qui est parfois interprété comme une indication de la formation de paires d'ions.²¹³

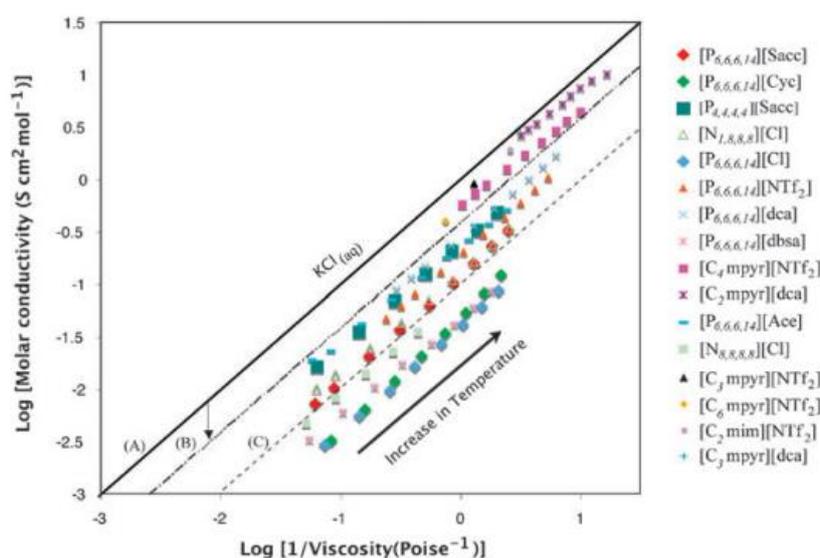


Figure 26. Courbes de Walden obtenues pour un large échantillonnage de LI.²¹³

Ces mesures sont cohérentes avec le travail précurseur de Watanabe dans lequel est introduit le concept de ionicité : une comparaison entre la conductivité ionique mesurée par impédance complexe et celle mesurée par RMN à gradient de champ.^{214,215} Selon cette analyse, des valeurs d'ionité inférieures à 1 ont été trouvées pour de nombreux LI et il a été suggéré que 50 à 80% des ions soient associés. Gebbie *et al.* ont montré à l'aide de mesures de forces de

surfaces (*electrochemical surface force apparatus*) qu'il y a moins de 0.1% d'ion libre dans les LI et que le longueur de Debye est de l'ordre de 10 nm.²¹¹ En 2015 Lee *et al.* introduisent un modèle plus avancé que celui de Gebbie pour décrire la thermodynamique et la cinétique de formation des paires d'ions.²¹² Ils prennent notamment en compte les effets d'écrantage ions-ions, dipôles-dipôles, et les interactions dipôles-ions et montrent que 2/3 des ions sont dissociés et que la longueur de Debye est courte. Comme chaque ion est en contact avec plusieurs contre-ions équivalents, il est difficile de définir une paire d'ions. Pour contourner ce problème, Welton *et al.* ont étudié des solutés de paires d'ions dilués dans un LI, dans lesquels le contact entre un anion et un cation du soluté peut être mesuré directement par réaction chimique ou dissolution.^{216,217} Dans les deux cas, des paires totalement dissociées ont été observées. Zhang et Maginn ont obtenu des résultats allant dans le même sens par simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles il corrèlent le temps de vie d'une paire d'ions et d'une cage d'ion avec les coefficients de diffusion et la conductivité.²¹⁸ L'étude montre un faible appariement des ions. La définition d'une paire d'ions n'est pas triviale, par conséquent Holloczki *et al.* suggèrent de la définir via la distance et le temps pendant lesquels les ions de charges opposés progressent ensemble.²¹⁹

A l'échelle moléculaire, la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) est la seule technique expérimentale capable de sonder à la fois la dépendance spatiale (via Q , le vecteur de diffusion) et temporelle de processus dynamique. C'est une technique très complémentaire des simulations de dynamique moléculaire puisque les échelles d'espace (Å, nm) et de temps (ps – ns) sondées sont comparables. Il faut noter que le QENS donne accès principalement à la dynamique des cations à cause de la très grande section efficace de diffusion (incohérente) de l'atome d'hydrogène.

On trouve dans la littérature plusieurs études QENS s'intéressant à la dynamique des LI.^{220–228} Embs *et al.* ont en particulier étudié en profondeur la dynamique de LI à base de pyridinium en fonction de la température et de la longueur de la chaîne alkyles.^{223–225,228,229} Ils montrent qu'un modèle^m prenant en compte deux phénomènes diffusifs permet d'ajuster leurs données : une diffusion rapide confinée dans un domaine nanométrique (avec un coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-5} cm².s⁻¹) et une diffusion translationnelle plus lente (de l'ordre de 10^{-6} cm².s⁻¹) (Figure 27).²²⁵ Toutefois, en cherchant à étendre la gamme dynamique sondée à des temps caractéristiques plus longs (de l'ordre de 100 ps), la composante translationnelle, plus lente, ne peut plus être ajustée par une simple lorentzienne, ce qui montre la limite de ce modèle.²²⁹

^m Modèle inspiré du modèle gaussien utilisé pour étudier l'eau confinée dans des membranes nanoporeuses de Nafion pour pile à combustible.²³⁰

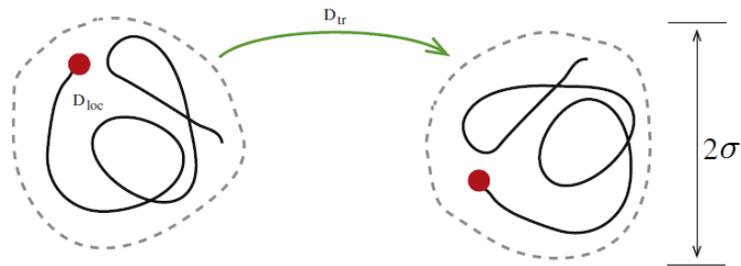


Figure 27. Schéma des différents phénomènes de diffusion observés par Embs et al. avec la dynamique rapide D_{loc} et la diffusion translationnelle plus lente D_{tr} .²²⁵

Ferdeghini *et al.* vont plus loin et ils utilisent une analyse plus sophistiquée pour caractériser la dynamique de LI à base d'imidazolium sur une gamme temporelle très étendue allant de 0.1 ps jusqu'à la ns combinant les techniques de QENS, et de Neutrons à Echo de Spin (NSE) couplés à des mesures de RMN à gradient de champ ($\mu\text{m} / \text{ms}$).^{231,232} Ils utilisent également des LI partiellement deutérés pour vérifier leur modèle. Tout comme Embs *et al.*, ils montrent qu'à l'échelle moléculaire, le cation des LI possède un processus localisé très rapide (rotation des chaînes alkyles) et deux processus de diffusion : une diffusion localisée dans un agrégat (avec un coefficient de diffusion D_{loc}), et une diffusion plus lente (D_{tr}) entre domaines sur une distance L_{aggreg} de quelques nm. Il faut noter que L_{aggreg} est très proche de la distance caractéristique déduite de la position du précipité obtenue en SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*). A l'échelle micrométrique les agrégats imposent une trajectoire tortueuse aux molécules de LI, ralentissant leur diffusion apparente à longue distance. Ferdeghini *et al.* ont constaté une différence pouvant atteindre deux ordres de grandeur entre les coefficients de diffusion mesurés à l'échelle moléculaire et mésoscopique. Une expérience de rhéologie, à base de traceurs nanométriques dispersés au sein du LI et suivis par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS), a permis de confirmer que ces écarts sont imputables à la présence des agrégats nanométriques qui induisent un ralentissement du processus diffusif à grande échelle.²³¹

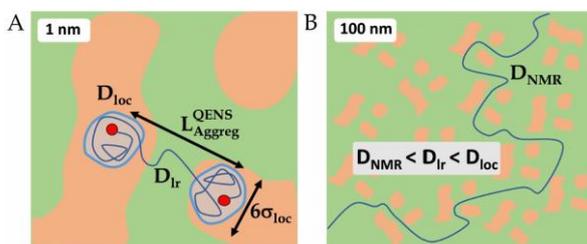


Figure 28. Vue d'artiste qui illustre que le processus de diffusion à grande échelle est affecté par la présence des agrégats nanométriques transitoires en constante formation/déformation dans le liquide. Le cation du LI suit trois processus distincts : i) une diffusion localisée dans un agrégat (D_{loc}) ii) une diffusion entre agrégats (distants de L_{Aggreg}^{QENS}) (D_{tr}) et iii) une diffusion sur une plus longue distance (D_{RMN}). En réalité un cation donné peut se localiser transitoirement successivement dans l'un et l'autre des domaines. La diffusion à l'échelle micrométrique (D_{NMR}) est donc largement ralentie ce qui justifie la hiérarchie observée en (B). Source Ferdeghini *et al.*²³²

Ces résultats suggèrent que la frustration de la formation de la nano-structuration des LI par confinement nanométrique est une voie prometteuse pour accroître significativement les performances en conductivité de ces systèmes.

b. Structure et dynamique en confinement

De manière générale, le confinement nanométrique d'un liquide entraîne une modification de ses propriétés structurales et dynamiques, observée en volume.²³³ Lorsqu'ils sont confinés, l'auto-organisation des LI peut parfois être bouleversée. Jurado *et al.*²³⁴ ont montré que le confinement appliqué à l'hexyl-methylimidazolium ethylsulfate ([HMIm][SO₄Et]) entre deux plaques de mica conduisait à une transition liquide-solide. Ces observations entrent dans la continuité des observations AFM (Atomic Force Microscope) de Liu *et al.*²³⁵ Ces premiers travaux montraient l'organisation multi-couches des LI solidifiés et adsorbés par une plaque de mica. Pour observer cette organisation multi-couches, Jurado *et al.* ont répété le cycle compression/séparation des deux plaques de mica. Les isothermes témoignant de l'adsorption du liquide ionique montrent que la courbe correspondant à la séparation se superpose avec celle de l'approche suivante (Figure 29). Cela signifie que la structure des LI est irrémédiablement modifiée suite à la compression.

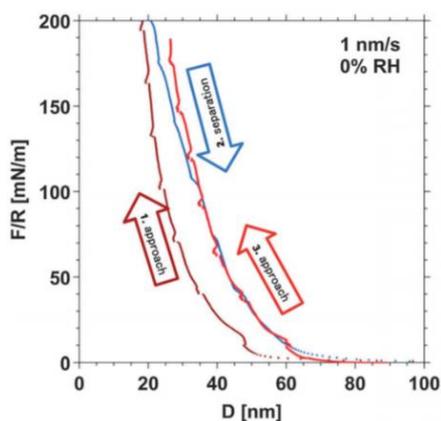


Figure 29. Mesures de la force en fonction de la distance pour [HMIm][SO₄Et] confiné entre deux surfaces de mica. Approche (vitesse constante de 1 nm.s⁻¹) (1), séparation (2), nouvelle approche (3). Les isothermes de force de la séparation et de l'approche qui suit sont superposées. La compression change les propriétés du liquide ionique de manière irréversible. Jurado *et al.*²³⁴

Les LI comprimés ont donc une structure multi-couches prononcée. Ces travaux ont mis en lumière un comportement particulier lors des transitions de phase dans les LI. Lainé *et al.* ont montré qu'un liquide ionique confiné entre deux plaques métalliques se comporte comme un solide à partir d'un certain « seuil » de confinement.²³⁶ Le liquide ionique suit une transition de phase vers un état vitreux qui s'accompagne d'une réduction des frictions à sa surface.

D'un point de vue plus appliqué, et avec la volonté d'étudier un électrolyte confiné, Elliott *et al.* ont utilisé des mesures de QENS pour sonder la dynamique de LI dans des fibres de carbone.²³⁷ Contre les parois des fibres, les cations semblent « immobiles » mais au cœur des porosité, la diffusion est très rapide. Les coefficients de diffusion qu'ils mesurent sont 7 fois supérieurs à ceux mesurés dans le bulk. Ils attribuent ce résultat à une modification de la nanostructure du LI. Toutefois, il faut noter que les coefficients de diffusion déterminés sont obtenus en utilisant une seule résolution expérimentale en énergie, en assimilant la dynamique rapide à un bruit de fond plat et en utilisant un modèle différent en bulk et sous confinement (comportement non lorentzien sous confinement).

Les ionogels sont un autre exemple de confinement nanométrique tridimensionnel des LI. Constitués de deux phases interpénétrées, il existe plusieurs types d'ionogels où le liquide ionique est piégé dans une matrice hôte (molécule organique, macromolécule, nanomatériaux, ...). Des mesures de DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont montré des changements de transitions de phase en confinement.²³⁸ Mais avec la diffusion de neutrons, de nouvelles observations ont été possibles. Autour de 340 K, il y a donc une transition dans l'organisation nanoscopique du liquide ionique confiné, lorsque les paires d'ions se dissocient pour devenir des ions célibataires. En augmentant la température du système, les domaines de paires d'ions disparaissent. Enfin, d'après les mesures de QENS, la taille des pores dans le gel influe aussi sur la structure et la dynamique des LI confinés. La dynamique des cations et la conductivité dans le ionogel restent très proches de celles en bulk.

Des travaux récents se sont focalisés sur l'étude des LI protiques confinés dans des nanopores de silice.²³⁹ Les observations par ¹H-RMN (Résonance Magnétique Nucléaire du proton) ont souligné l'importance des liaisons hydrogènes dans la nanostructure des LI. La dissociation des paires d'ions observée viendrait donc d'un conflit entre les interactions coulombiennes et les interactions de Van der Waals avec l'augmentation de la température. Confinés dans les pores de silice, on observe une augmentation de la mobilité (jusqu'à quatre fois plus rapide) des protons indépendamment de la diffusion moléculaire du LI.

Les simulations numériques et notamment par dynamique moléculaire apportent une description nanométrique précise des LI. Elles reposent sur l'utilisation de champs de forces et permettent d'étudier la structure, la dynamique et la thermodynamique des LI en bulk et sous confinement nanométrique.^{240,241} Différents types de confinement ont été étudiés dont des silices poreuses, des matériaux carbonés et des chalcogénures.²⁴²⁻²⁴⁴ Concernant les applications électrochimiques, de telles stratégies de modélisation ont été particulièrement utiles pour identifier les mécanismes fondamentaux dans l'utilisation des LI pour les technologies de supercondensateurs. Elles ont permis en particulier de fournir la première image de la structure de LI dans des pores subnanométriques à base de carbone (Figure 30).²⁴⁵ Plusieurs études de LI confinés dans des NTC peuvent être reportées. Pensado *et al.* donnent un aperçu de ce que serait la structure des LI confinés dans des cylindres nanoscopiques (diamètre 10-15 ou 20 nm, hauteur 300 nm).²⁴⁶ Sur une vue en coupe des NTCs, remplis de LI, des couches de fortes solvations succèdent à des couches de densité plus faible (Figure 31). Au centre du tube, le liquide ionique présente des propriétés similaires à celles qu'ils possèdent dans sa forme en volume. Cette organisation en couches concentriques n'est vraie que pour les tubes de diamètre plus large. Lorsque le diamètre du tube se réduit, on n'observe plus que deux zones : l'une adsorbée à l'interface avec le carbone, très dense donc relativement statique, et une seconde beaucoup moins dense au centre. On peut donc imaginer que le transport des ions à travers ces couches ne se fera pas à la même vitesse pouvant créer de véritables « autoroutes unidimensionnelles » capables de transporter les ions lithium d'une électrode à l'autre avec une conductivité élevée.

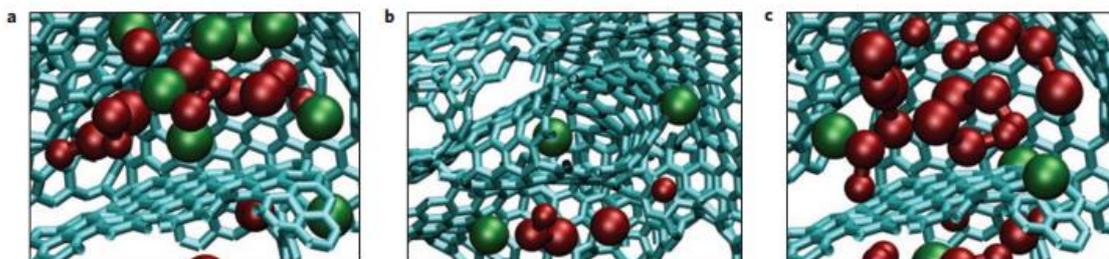


Figure 30. Structures typiques de LI (BMIMPF₆) à l'intérieur de pores de CDC-1200. Le cation est en rouge et l'anion en vert. a. Structure au contact d'une surface polarisée positivement (0,5V) où la densité d'anions augmente ; b. Un anion seul dans un pore de type nanotube polarisé positivement ; c. Structure au contact d'une surface polarisée négativement (-0,5V) où la densité de cations augmente. Les effets du confinement ne permettent pas au LI d'adopter une structure multi-couches.²⁴⁵

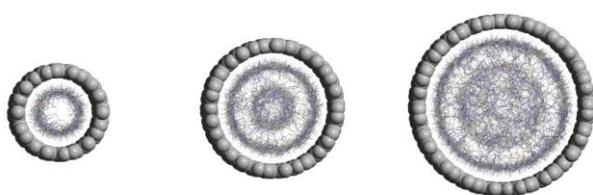


Figure 31. Profil de densité numérique d'atomes au sein de tube de (A) 10 nm ; (B) 15 nm et (C) 20 nm de diamètre. Le liquide ionique utilisé est l'ethylmethylimidazolium thiocyanate [EMIm][SCN]⁻

Ghoufi, Chaban *et al.* montrent qu'en imposant un confinement dans des NTC de diamètre inférieur à 2 nm, les propriétés de transport sont accrues de plusieurs ordres de grandeurs, soulignant le rôle crucial du diamètre du tube.²⁴⁷

Très peu d'études expérimentales étudient la structure et la dynamique de LI confinés dans des nanopores macroscopiquement orientés. Tu *et al.* étudient des pyridinium présentant des longueurs de chaînes alkies variables, confinés dans des membranes d'alumines poreuses AAO (Anodic Aluminum Oxide) de différents diamètres (de 47 à 90 nm), présentant des chimies de surface différentes (OH ou CH₃). À haute température, la conductivité bulk et sous-confinement sont identiques. Cependant, à basse température des gains de conductivité sont reportés dans les AAO, quels que soient la taille de la chaîne du LI, le diamètre des AAO ou la chimie de surface. Les auteurs observent que la modification de conductivité en confinement est liée à la température de transition vitreuse de la couche interfaciale et que le confinement pourrait augmenter le découplage entre la diffusion du LI et sa nanostructure.²⁴⁸

Berrod *et al.* ont étudié deux imidazolium par QENS et RMN à gradient de champ. Les mesures QENS montrent que la dynamique du cation n'est pas impactée par le confinement à l'échelle de la ps comme on peut le voir sur la Figure 32.²⁴⁹ Par contre, le LI présentant une plus forte nanostructuration voit sa dynamique accélérée par un facteur 2 - 3 en confinement, à l'échelle micrométrique.

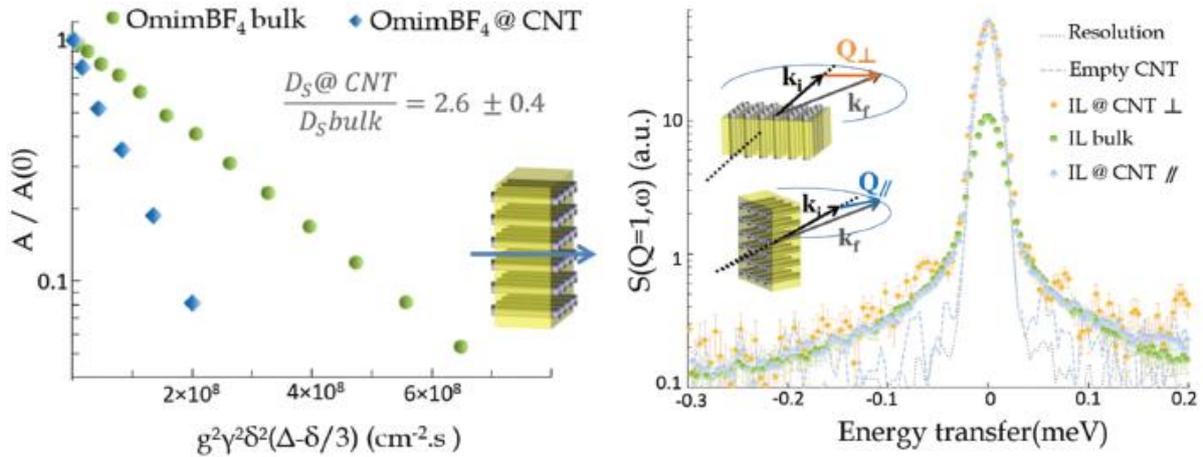


Figure 32. A gauche, décroissance du signal RMN ^{19}F pour OMIMBF_4 bulk (en vert) et confiné dans des NTC (en bleu). Le long de l'axe des tubes, la diffusion est accélérée d'un facteur 2,6. A droite, mesures de OMIMBF_4 confiné dans des NTC en QENS en fonction de la direction des tubes.²⁴⁹

V. Conclusion

Au travers de ce chapitre nous aurons noté la nécessité de développer les systèmes de stockages de l'énergie pour répondre à la demande croissante. Un moyen d'améliorer les performances des batteries au lithium serait d'utiliser une anode de lithium métallique. Dans ce cas, pour des raisons de sécurité, les électrolytes liquides utilisés actuellement ne peuvent être employés. Il est donc nécessaire de développer des électrolytes *tout-solides* prévenant la croissance de dendrites métalliques. De très nombreux matériaux sont testés comme les céramiques, les électrolytes polymères et mêmes des matériaux composites associant les bonnes propriétés électrochimiques des céramiques aux excellentes propriétés mécaniques des polymères.

Les LI sont une famille d'électrolyte liquide aux propriétés singulières qui ne peuvent être utilisés seuls dans les batteries du fait de leur auto-organisation à l'échelle nanométrique. Des travaux montrent pourtant que le confinement des LI dans des nanopores modifie la structure de ces LI et augmente leurs propriétés de transport. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité des travaux de Berrod *et al.*²⁴⁹ Notre but est de compléter ces premières observations en caractérisant les liquides ioniques en confinement par des mesures de dynamique à l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique de l'électrochimie et en étudiant notamment l'influence de l'ajout de sels de lithium dans le LI.

VI. Références

1. Cadre d'action en matière de climat et d'énergie d'ici à 2030. https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework_fr.
2. Volta, A. On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **90**, 403–431 (1800).
3. Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
4. Xu, W. *et al.* Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Env. Sci* **7**, 513–537 (2014).
5. Wood, K. N. *et al.* Dendrites and Pits: Untangling the Complex Behavior of Lithium Metal Anodes through Operando Video Microscopy. *ACS Cent. Sci.* **2**, 790–801 (2016).
6. Hess, S., Wohlfahrt-Mehrens, M. & Wachtler, M. Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A3084–A3097 (2015).
7. Jetybayeva, A., Uzakbailiy, B., Mukanova, A., Myung, S.-T. & Bakenov, Z. Recent advancements in solid electrolytes integrated into all-solid-state 2D and 3D lithium-ion microbatteries. *J. Mater. Chem. A* **9**, 15140–15178 (2021).
8. 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.* **2**, (2014).
9. Hong, H. Y.-P. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors. *Mater. Res. Bull.* **13**, 117–124 (1978).
10. Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y. & Irie, M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ion.* **130**, 97–104 (2000).
11. Tatsumisago, M., Nagao, M. & Hayashi, A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Asian Ceram. Soc.* **1**, 17–25 (2013).
12. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
13. Zhou, L., Assoud, A., Zhang, Q., Wu, X. & Nazar, L. F. New Family of Argyrodite Thioantimonate Lithium Superionic Conductors. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19002–19013 (2019).
14. Zhou, L., Minafra, N., Zeier, W. G. & Nazar, L. F. Innovative Approaches to Li-Argyrodite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Acc. Chem. Res.* **54**, 2717–2728 (2021).
15. Thangadurai, V. & Weppner, W. $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A=Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 411–418 (2005).
16. Narayanan, S., Ramezanipour, F. & Thangadurai, V. Enhancing Li Ion Conductivity of Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ by Y- and Li-Codoping: Synthesis, Structure, Chemical Stability, and Transport Properties. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20154–20162 (2012).
17. 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.* **46**, 7778–7781 (2007).
18. Li, Y., Han, J.-T., Wang, C.-A., Xie, H. & Goodenough, J. B. Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework. *J. Mater. Chem.* **22**, 15357 (2012).
19. Jin, Y. & McGinn, P. J. Bulk solid state rechargeable lithium ion battery fabrication with Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte and $\text{Cu}_0.1\text{V}_2\text{O}_5$ cathode. *Electrochimica Acta* **89**, 407–412 (2013).
20. Bohnke, O. The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_3\text{xLa}_2/3\text{-xTiO}_3$ from fundamentals to application. *Solid State Ion.* **179**, 9–15 (2008).
21. Ban, C. W. & Choi, G. M. The effect of sintering on the grain boundary conductivity of lithium lanthanum titanates. *Solid State Ion.* **140**, 285–292 (2001).
22. Mei, A. *et al.* Role of amorphous boundary layer in enhancing ionic conductivity of lithium–lanthanum–titanate electrolyte. *Electrochimica Acta* **55**, 2958–2963 (2010).

23. Morata-Orrantia, A., García-Martín, S. & Alario-Franco, M. Á. Optimization of Lithium Conductivity in La/Li Titanates. *Chem. Mater.* **15**, 3991–3995 (2003).
24. Teranishi, T., Yamamoto, M., Hayashi, H. & Kishimoto, A. Lithium ion conductivity of Nd-doped (Li, La)TiO₃ ceramics. *Solid State Ion.* **243**, 18–21 (2013).
25. Chen, C. H. *et al.* Stable lithium-ion conducting perovskite lithium–strontium–tantalum–zirconium–oxide system. *Solid State Ion.* **167**, 263–272 (2004).
26. Huang, B. *et al.* Li-Ion Conduction and Stability of Perovskite Li₃/8Sr₇/16Hf₁/4Ta₃/4O₃. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 14552–14557 (2016).
27. Bates, J. B. *et al.* Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ion.* **53–56**, 647–654 (1992).
28. Fleutot, B., Pecquenard, B., Martinez, H., Letellier, M. & Lvasseur, A. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance. *Solid State Ion.* **186**, 29–36 (2011).
29. Grady, Z. A., Wilkinson, C. J., Randall, C. A. & Mauro, J. C. Emerging Role of Non-crystalline Electrolytes in Solid-State Battery Research. *Front. Energy Res.* **8**, (2020).
30. Westover, A. S., Dudney, N. J., Sacci, R. L. & Kalnaus, S. Deposition and Confinement of Li Metal along an Artificial Lipon–Lipon Interface. *ACS Energy Lett.* **4**, 651–655 (2019).
31. Malugani, J. P. & Robert, G. Conductivite ionique dans les verres LiPO₃LiX (X = I, Br, Cl). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1075–1081 (1979).
32. Mori, K. *et al.* Visualization of conduction pathways in lithium superionic conductors: Li₂S–P₂S₅ glasses and Li₇P₃S₁₁ glass–ceramic. *Chem. Phys. Lett.* **584**, 113–118 (2013).
33. Zhang, Y., Chen, K., Shen, Y., Lin, Y. & Nan, C.-W. Synergistic effect of processing and composition x on conductivity of xLi₂S–(100–x)P₂S₅ electrolytes. *Solid State Ion.* **305**, 1–6 (2017).
34. Aoki, Y. *et al.* Chemical and structural changes of 70Li₂S–30P₂S₅ solid electrolyte during heat treatment. *Solid State Ion.* **310**, 50–55 (2017).
35. Spannenberger, S. *et al.* Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li⁺ ion conductivity in the amorphous electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄. *Solid State Ion.* **341**, 115040 (2019).
36. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
37. Xu, R., Xia, X., Wang, X., Xia, Y. & Tu, J. Tailored Li₂S–P₂S₅ glass-ceramic electrolyte by MoS₂ doping, possessing high ionic conductivity for all-solid-state lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 2829–2834 (2017).
38. Muramatsu, H., Hayashi, A., Ohtomo, T., Hama, S. & Tatsumisago, M. Structural change of Li₂S–P₂S₅ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ion.* **182**, 116–119 (2011).
39. Zhu, Y. *et al.* Lithium-film ceramics for solid-state lithionic devices. *Nat. Rev. Mater.* **6**, 313–331 (2021).
40. Hüttel, J. *et al.* Ultra-low LPS/LLZO interfacial resistance – towards stable hybrid solid-state batteries with Li-metal anodes. *Energy Storage Mater.* **40**, 259–267 (2021).
41. Wright, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *Br. Polym. J.* **7**, 319–327 (1975).
42. Ferrand, A. Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs anioniques utilisés en tant qu'électrolyte solide pour les batteries au lithium métallique. (Aix-Marseille, 2017).
43. Okumura, T. & Nishimura, S. Lithium ion conductive properties of aliphatic polycarbonate. *Solid State Ion.* **267**, 68–73 (2014).
44. Zhang, J. *et al.* Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1501082 (2015).
45. Wu, Y. *et al.* Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes. *J. Energy Chem.* **64**, 62–84 (2022).
46. Wu, Y. *et al.* Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes. *J. Energy Chem.* **64**, 62–84 (2022).
47. Ito, Y., Kanehori, K., Miyauchi, K. & Kudo, T. Ionic conductivity of polymer electrolyte film deposited by vacuum evaporation of poly(ethylene oxide) and LiI. *Solid State Ion.* **23**, 69–75 (1987).

48. Benedict, T. J. *et al.* Characterization of plasticized solid polymer electrolyte by XRD and AC impedance methods. *J. Power Sources* **75**, 171–174 (1998).
49. Wu, H. *et al.* Polymer-in-“Quasi-Ionic Liquid” Electrolytes for High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1902108 (2019).
50. Deng, K. *et al.* Effective Suppression of Lithium Dendrite Growth Using a Flexible Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte. *Small* **14**, 1801420 (2018).
51. Xue, R. & Angell, C. A. High ionic conductivity in PEO. PPO block polymer + salt solutions. *Solid State Ion.* **25**, 223–230 (1987).
52. Panday, A. *et al.* Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **42**, 4632–4637 (2009).
53. Lobitz, P. *et al.* Ionic conductivity in poly (ethylene oxide)- poly (alkylmethacrylate)-block copolymer mixtures with LiI. *Solid State Ion.* **58**, 41–48 (1992).
54. Bouchet, R. *et al.* Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.* **12**, 452–457 (2013).
55. Cao, C. *et al.* A solid-state single-ion polymer electrolyte with ultrahigh ionic conductivity for dendrite-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.* **19**, 401–407 (2019).
56. Zheng, Y. *et al.* A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 8790–8839 (2020).
57. Wu, N. *et al.* Enhanced Surface Interactions Enable Fast Li⁺ Conduction in Oxide/Polymer Composite Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 4131–4137 (2020).
58. Balazs, A. C., Emrick, T. & Russell, T. P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science* **314**, 1107–1110 (2006).
59. Tambelli, C. C. *et al.* Characterisation of PEO–Al₂O₃ composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **47**, 1677–1682 (2002).
60. Pal, P. & Ghosh, A. Influence of TiO₂ nano-particles on charge carrier transport and cell performance of PMMA-LiClO₄ based nano-composite electrolytes. *Electrochimica Acta* **260**, 157–167 (2018).
61. Wang, Z. *et al.* Preparation of monodispersed ZrO₂ nanoparticles and their applications in poly[(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene]-based composite polymer electrolytes. *Polym. Int.* **67**, 894–900 (2018).
62. Wang, A. *et al.* High electrochemical performances of solid nano-composite star polymer electrolytes enhanced by different carbon nanomaterials. *Compos. Sci. Technol.* **152**, 68–75 (2017).
63. Kim, Y. *et al.* High Ion Conducting Nanohybrid Solid Polymer Electrolytes via Single-Ion Conducting Mesoporous Organosilica in Poly(ethylene oxide). *Chem. Mater.* **29**, 4401–4410 (2017).
64. Ma, Y., Li, L. B., Gao, G. X., Yang, X. Y. & You, Y. Effect of montmorillonite on the ionic conductivity and electrochemical properties of a composite solid polymer electrolyte based on polyvinylidenedifluoride/polyvinyl alcohol matrix for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **187**, 535–542 (2016).
65. Hua, S. *et al.* A novel titania nanorods-filled composite solid electrolyte with improved room temperature performance for solid-state Li-ion battery. *Int. J. Energy Res.* **43**, 7296–7305 (2019).
66. Wu, Z. *et al.* Simultaneously enhancing the thermal stability and electrochemical performance of solid polymer electrolytes by incorporating rod-like Zn₂(OH)BO₃ particles. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 19601–19610 (2020).
67. Sheng, O. *et al.* Mg₂B₂O₅ Nanowire Enabled Multifunctional Solid-State Electrolytes with High Ionic Conductivity, Excellent Mechanical Properties, and Flame-Retardant Performance. *Nano Lett.* **18**, 3104–3112 (2018).
68. Liu, W., Lin, D., Sun, J., Zhou, G. & Cui, Y. Improved Lithium Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Oxide-Ion Conducting Nanowires. *ACS Nano* **10**, 11407–11413 (2016).
69. Shim, J. *et al.* Novel composite polymer electrolytes containing poly(ethylene glycol)-grafted graphene oxide for all-solid-state lithium-ion battery applications. *J. Mater. Chem. A* **2**, 13873–13883 (2014).
70. Yu, X., Liu, Y., Goodenough, J. B. & Manthiram, A. Rationally Designed PEGDA–LLZTO Composite Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 30703–30711 (2021).

71. Xie, Z. *et al.* Bifunctional ionic liquid and conducting ceramic co-assisted solid polymer electrolyte membrane for quasi-solid-state lithium metal batteries. *J. Membr. Sci.* **586**, 122–129 (2019).
72. Zhang, X. *et al.* Synergistic Coupling between $\text{Li}_6.75\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_0.25\text{O}_{12}$ and Poly(vinylidene fluoride) Induces High Ionic Conductivity, Mechanical Strength, and Thermal Stability of Solid Composite Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13779–13785 (2017).
73. Jeon, H., Hoang, H. A. & Kim, D. Flexible PVA/BMIMOTf/LLZTO composite electrolyte with liquid-comparable ionic conductivity for solid-state lithium metal battery. *J. Energy Chem.* **74**, 128–139 (2022).
74. Yang, T., Zheng, J., Cheng, Q., Hu, Y.-Y. & Chan, C. K. Composite Polymer Electrolytes with $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type Nanowires as Ceramic Fillers: Mechanism of Conductivity Enhancement and Role of Doping and Morphology. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 21773–21780 (2017).
75. Song, S. *et al.* Composite Solid Polymer Electrolyte with Garnet Nanosheets in Poly(ethylene oxide). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 7163–7170 (2019).
76. Li, Y. *et al.* A Perovskite Electrolyte That Is Stable in Moist Air for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 8587–8591 (2018).
77. Ahn, Y. *et al.* Enhanced electrochemical capabilities of lithium ion batteries by structurally ideal AAO separator. *J. Mater. Chem. A* **3**, 10715–10719 (2015).
78. Zhang, X. *et al.* Vertically Aligned and Continuous Nanoscale Ceramic–Polymer Interfaces in Composite Solid Polymer Electrolytes for Enhanced Ionic Conductivity. *Nano Lett.* **18**, 3829–3838 (2018).
79. Nojabaei, M., Popovic, J. & Maier, J. Glyme-based liquid–solid electrolytes for lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 13331–13338 (2019).
80. Yang, J. *et al.* Advanced nanoporous separators for stable lithium metal electrodeposition at ultra-high current densities in liquid electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **8**, 5095–5104 (2020).
81. Wu, Z. *et al.* A Polar and Ordered-Channel Composite Separator Enables Antidendrite and Long-Cycle Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 25890–25897 (2021).
82. Tu, W. *et al.* Dynamics of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids under Confinement. II. The Effects of Pore Size, Inner Surface, and Cationic Alkyl Chain Length. *J. Phys. Chem. C* **124**, 5395–5408 (2020).
83. Yuan, C. *et al.* Enhanced electrochemical performance of poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte by incorporation of nano-sized metal-organic framework. *J. Power Sources* **240**, 653–658 (2013).
84. Park, S. S., Tulchinsky, Y. & Dincă, M. Single-Ion Li^+ , Na^+ , and Mg^{2+} Solid Electrolytes Supported by a Mesoporous Anionic Cu–Azolate Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13260–13263 (2017).
85. Wu, J.-F. & Guo, X. MOF-derived nanoporous multifunctional fillers enhancing the performances of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 2653–2659 (2019).
86. Sun, M. *et al.* Fast Li^+ transport pathways of quasi-solid-state electrolyte constructed by 3D MOF composite nanofibrous network for dendrite-free lithium metal battery. *Mater. Today Energy* **29**, 101117 (2022).
87. Fu, X. *et al.* MOF-Enabled Ion-Regulating Gel Electrolyte for Long-Cycling Lithium Metal Batteries Under High Voltage. *Small* **18**, 2106225 (2022).
88. Zhang, Y. *et al.* Three-Dimensional Anionic Cyclodextrin-Based Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 16313–16317 (2017).
89. Tas, M. O. *et al.* Highly Stretchable, Directionally Oriented Carbon Nanotube/PDMS Conductive Films with Enhanced Sensitivity as Wearable Strain Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 39560–39573 (2019).
90. Panasenko, I. V. *et al.* Flexible supercapacitors based on free-standing polyaniline/single-walled carbon nanotube films. *J. Power Sources* **541**, 231691 (2022).
91. Zhao, B. Three-Dimensional Hybrid Nanostructures of Fe_3O_4 Nanoparticles/Vertically-Aligned Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitors. *Electrochem* **3**, 507–519 (2022).
92. Ren, D. *et al.* Development and evaluation of Zn^{2+} ions hybrid supercapacitor based on Zn_xMnO_2 -CNTs cathode. *Appl. Energy* **324**, 119730 (2022).

93. Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I. & Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 60–65 (2006).
94. Foygel, M., Morris, R. D., Anez, D., French, S. & Sobolev, V. L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Phys. Rev. B* **71**, 104201 (2005).
95. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films | Science. <https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.1101243>.
96. Welna, D. T., Qu, L., Taylor, B. E., Dai, L. & Durstock, M. F. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 1455–1460 (2011).
97. Sun, X., Li, X., Wang, J. & Chen, W. MWCNT/Cellulose Collector as Scaffold of Nano-Silicon for Li-Si Battery. *Silicon* **11**, 1955–1962 (2019).
98. Gao, B. *et al.* Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **327**, 69–75 (2000).
99. Shin, W. H., Jeong, H. M., Kim, B. G., Kang, J. K. & Choi, J. W. Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotubes for Lithium Storage with Extremely High Capacity. *Nano Lett.* **12**, 2283–2288 (2012).
100. Wang, Y. *et al.* Mass transfer analysis of boron-doped carbon nanotube cathodes for dual-electrolyte lithium–air batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 5604–5609 (2022).
101. Landi, B. J. *et al.* Single Wall Carbon Nanotube–Nafion Composite Actuators. *Nano Lett.* **2**, 1329–1332 (2002).
102. Jessl, S. *et al.* Carbon nanotube conductive additives for improved electrical and mechanical properties of flexible battery electrodes. *Mater. Sci. Eng. A* **735**, 269–274 (2018).
103. Sun, L. *et al.* TiO₂-modified red phosphorus nanosheets entangled in carbon nanotubes for high performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **297**, 319–327 (2019).
104. Yi, Z. *et al.* A flexible micro/nanostructured Si microsphere cross-linked by highly-elastic carbon nanotubes toward enhanced lithium ion battery anodes. *Energy Storage Mater.* **17**, 93–100 (2019).
105. J. Landi, B., J. Ganter, M., D. Cress, C., A. DiLeo, R. & P. Raffaele, R. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2**, 638–654 (2009).
106. Zhao, Y.-S., Li, C.-S., Lv, Z.-C., Wang, P.-F. & Yi, T.-F. Ingenious Interlacement of CoNiO₂ on Carbon Nanotubes for Highly Stable Lithium-Ion Batteries. *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* (2022) doi:10.1007/s40195-022-01448-w.
107. Ge, M. *et al.* Mechanically Reinforced Localized Structure Design to Stabilize Solid–Electrolyte Interface of the Compositated Electrode of Si Nanoparticles and TiO₂ Nanotubes. *Small* **16**, 2002094 (2020).
108. Yuan, Y., Shao, Y. & Zhou, X. An investigation of Cu-ZrO₂-TiO₂/CNTs anode material for lithium-ion batteries. *Int. J. Energy Res.* **46**, 11092–11108 (2022).
109. Abouali, S., Akbari Garakani, M., Xu, Z.-L. & Kim, J.-K. NiCo₂O₄/CNT nanocomposites as bi-functional electrodes for Li ion batteries and supercapacitors. *Carbon* **102**, 262–272 (2016).
110. Kumar, P. *et al.* Nano-Architected Composite Anode Enabling Long-Term Cycling Stability for High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Small* **16**, 1906812 (2020).
111. Wang, F., Chen, G., Zhang, N., Liu, X. & Ma, R. Engineering of carbon and other protective coating layers for stabilizing silicon anode materials. *Carbon Energy* **1**, 219–245 (2019).
112. Shu, J., Li, H., Yang, R., Shi, Y. & Huang, X. Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **8**, 51–54 (2006).
113. Weng, W. *et al.* Flexible and stable lithium ion batteries based on three-dimensional aligned carbon nanotube/silicon hybrid electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2**, 9306–9312 (2014).
114. Harpak, N., Davidi, G., Melamed, Y., Cohen, A. & Patolsky, F. Self-Catalyzed Vertically Aligned Carbon Nanotube–Silicon Core–Shell Array for Highly Stable, High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Langmuir* **36**, 889–896 (2020).
115. Yu, W.-J. *et al.* Lithiation of Silicon Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **9**, 5063–5071 (2015).
116. Yu, W.-J. *et al.* High Reversible Lithium Storage Capacity and Structural Changes of Fe₂O₃ Nanoparticles Confined inside Carbon Nanotubes. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501755 (2016).

117. Lee, B.-S., Yang, H.-S., Lee, K. H., Han, S. & Yu, W.-R. Rational design of a Si–Sn–C ternary anode having exceptional rate performance. *Energy Storage Mater.* **17**, 62–69 (2019).
118. Varzi, A., Täubert, C., Wohlfahrt-Mehrens, M., Kreis, M. & Schütz, W. Study of multi-walled carbon nanotubes for lithium-ion battery electrodes. *J. Power Sources* **196**, 3303–3309 (2011).
119. Zhou, Y., Wang, J., Hu, Y., O’Hayre, R. & Shao, Z. A porous LiFePO₄ and carbon nanotube composite. *Chem. Commun.* **46**, 7151–7153 (2010).
120. Hwang, T., Lee, J. K., Mun, J. & Choi, W. Surface-modified carbon nanotube coating on high-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **322**, 40–48 (2016).
121. Lyu, H., Sun, X.-G. & Dai, S. Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2**, 2000044 (2021).
122. Baibarac, M. *et al.* Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries. *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2556–2563 (2007).
123. Patel, M. D., Cha, E., Kang, C., Gwalani, B. & Choi, W. High performance rechargeable Li-S batteries using binder-free large sulfur-loaded three-dimensional carbon nanotubes. *Carbon* **118**, 120–126 (2017).
124. Song, J. *et al.* Strong Lithium Polysulfide Chemisorption on Electroactive Sites of Nitrogen-Doped Carbon Composites For High-Performance Lithium–Sulfur Battery Cathodes. *Angew. Chem.* **127**, 4399–4403 (2015).
125. Li, N., Ma, X., Ye, H., Wang, S. & Han, K. Carbon nanotube-modified separator for lithium–sulfur batteries: Effects of mass loading and adding polyvinylpyrrolidone on electrochemical performance. *J. Phys. Chem. Solids* **134**, 69–76 (2019).
126. Park, J.-W. *et al.* Flexible high-energy-density lithium-sulfur batteries using nanocarbon-embedded fibrous sulfur cathodes and membrane separators. *NPG Asia Mater.* **13**, 1–12 (2021).
127. Fan, L. *et al.* Interlayer Material Selection for Lithium-Sulfur Batteries. *Joule* **3**, 361–386 (2019).
128. Park, J.-W. *et al.* Flexible high-energy-density lithium-sulfur batteries using nanocarbon-embedded fibrous sulfur cathodes and membrane separators. *NPG Asia Mater.* **13**, 30 (2021).
129. Liatard, S. *et al.* Vertically-aligned carbon nanotubes on aluminum as a light-weight positive electrode for lithium-polysulfide batteries. *Chem. Commun.* **51**, 7749–7752 (2015).
130. Nomura, A., Ito, K. & Kubo, Y. CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries. *Sci. Rep.* **7**, 45596 (2017).
131. Jung, C. Y., Zhao, T. S., Zeng, L. & Tan, P. Vertically aligned carbon nanotube-ruthenium dioxide core-shell cathode for non-aqueous lithium-oxygen batteries. *J. Power Sources* **331**, 82–90 (2016).
132. Ryu, W.-H., Gittleston, F. S., Schwab, M., Goh, T. & Taylor, A. D. A Mesoporous Catalytic Membrane Architecture for Lithium–Oxygen Battery Systems. *Nano Lett.* **15**, 434–441 (2015).
133. Huang, S., Fan, W., Guo, X., Meng, F. & Liu, X. Positive Role of Surface Defects on Carbon Nanotube Cathodes in Overpotential and Capacity Retention of Rechargeable Lithium–Oxygen Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 21567–21575 (2014).
134. Kim, H. *et al.* Flexible free-standing air electrode with bimodal pore architecture for long-cycling Li-O₂ batteries. *Carbon* **117**, 454–461 (2017).
135. Wong, R. A. *et al.* Structurally Tuning Li₂O₂ by Controlling the Surface Properties of Carbon Electrodes: Implications for Li–O₂ Batteries. *Chem. Mater.* **28**, 8006–8015 (2016).
136. Gabriel, S. & Weiner, J. Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 2669–2679 (1888).
137. Walden, P. Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. 19.
138. Barrer, R. M. The viscosity of pure liquids. II. Polymerised ionic melts. *Trans. Faraday Soc.* **39**, 59 (1943).
139. Anderson, J. L., Ding, J., Welton, T. & Armstrong, D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14247–14254 (2002).
140. Hayes, R., Warr, G. G. & Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **115**, 6357–6426 (2015).

141. Gozzo, F. C. *et al.* Gaseous Supramolecules of Imidazolium Ionic Liquids: ?Magic? Numbers and Intrinsic Strengths of Hydrogen Bonds. *Chem. - Eur. J.* **10**, 6187–6193 (2004).
142. Suarez, P. A. Z., Einloft, S., Dullius, J. E. L., de Souza, R. F. & Dupont, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **95**, 1626–1639 (1998).
143. Judeinstein, P., Huet, S. & Lesot, P. Multiscale NMR investigation of mesogenic ionic-liquid electrolytes with strong anisotropic orientational and diffusional behaviour. *RSC Adv.* **3**, 16604–16611 (2013).
144. Holbrey, J. D. & Seddon, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **0**, 2133–2140 (1999).
145. Canongia Lopes, J. N. A. & Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330–3335 (2006).
146. Reichardt, C. & Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: REICHARDT:SOLV.EFF. 4ED O-BK.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010). doi:10.1002/9783527632220.
147. Freemantle, M. DESIGNER SOLVENTS: Ionic liquids may boost clean technology development. *Chem. Eng. News* **76**, 32–37 (1998).
148. Earle, M. J. & Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **72**, 1391–1398 (2000).
149. Boon, J. A., Levisky, J. A., Pflug, J. L. & Wilkes, J. S. Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *J. Org. Chem.* **51**, 480–483 (1986).
150. Earle, M. J., Seddon, K. R., Adams, C. J. & Roberts, G. Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids. *Chem. Commun.* 2097–2098 (1998) doi:10.1039/a805599h.
151. Xiao, L. Alkane cracking, alkene polymerization, and Friedel–Crafts alkylation in liquids containing the acidic anions HX_2^- , $XH(AlX_4)^-$, $XH(Al_2X_7)^-$, and $Al_2X_7^-$ (X = chlorine, bromine). *J. Mol. Catal. Chem.* **214**, 121–127 (2004).
152. Mohile, S. S., Potdar, M. K. & Salunkhe, M. M. An alternative route to syntheses of aryl keto acids in a chloroaluminate ionic liquid. *J. Chem. Res.* **2003**, 650–651 (2003).
153. Wu, Y.-Y., Wang, L.-S. & Wang, Z.-W. Synthesis of Dichlorophenylphosphine via a Friedel-Crafts Reaction in $[Et_4N]Br-XAlCl_3$ Ionic Liquids. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **180**, 2667–2677 (2005).
154. Adams, C. J., Earle, M. J. & Seddon, K. R. Stereoselective hydrogenation reactions in chloroaluminate(III) ionic liquids: a new method for the reduction of aromatic compounds. *Chem. Commun.* 1043–1044 (1999) doi:10.1039/a901302d.
155. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **99**, 2071–2084 (1999).
156. Dyson, P. J., Ellis, D. J., Welton, T. & Parker, D. G. Arene hydrogenation in a room-temperature ionic liquid using a ruthenium cluster catalyst. *Chem. Commun.* 25–26 (1999) doi:10.1039/a807447j.
157. Virtanen, P., Karhu, H., Kordas, K. & Mikkola, J.-P. The effect of ionic liquid in supported ionic liquid catalysts (SILCA) in the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes. *Chem. Eng. Sci.* **62**, 3660–3671 (2007).
158. Herrmann, W. A. & Böhm, V. P. W. Heck reaction catalyzed by phospho-palladacycles in non-aqueous ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* **572**, 141–145 (1999).
159. Fortea-Pérez, F. R. *et al.* Sustainable carbon–carbon bond formation catalyzed by new oxamate-containing palladium(II) complexes in ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* **743**, 102–108 (2013).
160. Hierso, J.-C., Boudon, J., Picquet, M. & Meunier, P. The First Catalytic Method for Heck Alkynylation of Unactivated Aryl Bromides (Copper-Free Sonogashira) in an Ionic Liquid: 1 mol-% Palladium/Triphenylphosphane/Pyrrrolidine in $[BMIM][BF_4]$ as a Simple, Inexpensive and Recyclable System. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 583–587 (2007).
161. Faye, D., Vybornyi, M., Boeda, F. & Legoupy, S. Solvent free hydrostannation and Stille reactions using ionic liquid supported organotin reagents. *Tetrahedron* **69**, 5421–5425 (2013).
162. Rostamnia, S., Golchin Hossieni, H. & Doustkhah, E. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium immobilized within the pores of SBA-15/IL (NHC–Pd@SBA-15/IL) as heterogeneous catalyst for Hiyama reaction. *J. Organomet. Chem.* **791**, 18–23 (2015).
163. Mandal, B., Ghosh, S. & Basu, B. Task-Specific Properties and Prospects of Ionic Liquids in Cross-Coupling Reactions. *Top. Curr. Chem.* **377**, 30 (2019).

164. Mehnert, C. P., Cook, R. A., Dispenziere, N. C. & Afeworki, M. Supported Ionic Liquid Catalysis – A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12932–12933 (2002).
165. Durand, J., Teuma, E. & Gómez, M. Ionic liquids as a medium for enantioselective catalysis. *Comptes Rendus Chim.* **10**, 152–177 (2007).
166. Earle, M. J., McCormac, P. B. & Seddon, K. R. Diels–Alder reactions in ionic liquids. *Green Chem.* **1**, 23–25 (1999).
167. Aggarwal, A., Lancaster, N. L., Sethi, A. R. & Welton, T. The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids. *Green Chem* **4**, 517–520 (2002).
168. Plechkova, N. V. & Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev* **37**, 123–150 (2008).
169. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev* **39**, 301–312 (2010).
170. Earle, M. J., Katdare, S. P. & Seddon, K. R. Paradigm Confirmed: The First Use of Ionic Liquids to Dramatically Influence the Outcome of Chemical Reactions. *Org. Lett.* **6**, 707–710 (2004).
171. Seddon, K. R. A taste of the future. *Nat. Mater.* **2**, 363–365 (2003).
172. Jork, C., Seiler, M., Beste, Y.-A. & Arlt, W. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. *J. Chem. Eng. Data* **49**, 852–857 (2004).
173. Maase, M., Budich, M., Grossmann, G. & Szarvas, L. Method for Extracting Impurities Using Ionic Liquids. (2005).
174. Commereuc, D., Chauvin, Y., Leger, G. & Gaillard, J. Aspects chimiques du procédé DIMERSOL de dimérisation des oléfines. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **37**, 639–649 (1982).
175. Chauvin, Y., Hirschauer, A. & Olivier, H. Alkylation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride–aluminium chloride molten salts as catalysts. *J. Mol. Catal.* **92**, 155–165 (1994).
176. Tempel, D., Henderson, P., Brzozowski, J., Pearlstein, R. & Garg, D. Ionic liquid based mixtures for gas storage and delivery. (2006).
177. Bermúdez, M.-D., Jiménez, A.-E., Sanes, J. & Carrión, F.-J. Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids. *Molecules* **14**, 2888–2908 (2009).
178. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
179. Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1788–1798 (2009).
180. Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–319 (2013).
181. Zistler, M. *et al.* Electrochemical Characterization of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Thiocyanate and Measurement of Triiodide Diffusion Coefficients in Blends of two Ionic Liquids. *Int. J. Electrochem. Sci.* 236–245 (2008).
182. Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R. & Grätzel, M. A Solvent-Free, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7164–7165 (2004).
183. Han, L. *et al.* Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 213501 (2005).
184. Yamanaka, N. *et al.* Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Imidazolium-Type Ionic Liquid Crystal Systems as Effective Electrolytes[†]. *J. Phys. Chem. B* **111**, 4763–4769 (2007).
185. Orel, B. *et al.* Structural and electrical studies of a sol–gel derived nanocomposite ionic liquid based on positively charged polysilsesquioxane and iodide. *Electrochem. Commun.* **7**, 692–696 (2005).
186. Lee, J. P. *et al.* Novel silane-substituted benzimidazolium iodide as gel electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **54**, 4365–4370 (2009).
187. Liu, H. & Yu, H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J. Mater. Sci. Technol.* **35**, 674–686 (2019).
188. Liew, C.-W., Ramesh, S. & Arof, A. K. Investigation of ionic liquid-based poly(vinyl alcohol) proton conductor for electrochemical double-layer capacitor. *High Perform. Polym.* **26**, 632–636 (2014).

189. Cao, X. *et al.* High Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Lithium Ion Cells at Elevated Temperatures: Carbonate-versus Ionic Liquid-Based Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 25971–25978 (2016).
190. Yoon, H. *et al.* Lithium electrochemistry and cycling behaviour of ionic liquids using cyano based anions. *Energy Environ. Sci.* **6**, 979–986 (2013).
191. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–629 (2009).
192. Wu, F. *et al.* “Liquid-in-Solid” and “Solid-in-Liquid” Electrolytes with High Rate Capacity and Long Cycling Life for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **28**, 848–856 (2016).
193. Moganty, S. S., Jayaprakash, N., Nugent, J. L., Shen, J. & Archer, L. A. Ionic-Liquid-Tethered Nanoparticles: Hybrid Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9158–9161 (2010).
194. Lu, Y., Korf, K., Kambe, Y., Tu, Z. & Archer, L. A. Ionic-Liquid–Nanoparticle Hybrid Electrolytes: Applications in Lithium Metal Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 488–492 (2014).
195. Tseng, Y.-C. *et al.* Lithium battery enhanced by the combination of in-situ generated poly(ionic liquid) systems and TiO₂ nanoparticles. *J. Membr. Sci.* **641**, 119891 (2022).
196. Polu, A. R. & Rhee, H.-W. Ionic liquid doped PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 7212–7219 (2017).
197. Serra, J. P. *et al.* Lithium-Ion Battery Solid Electrolytes Based on Poly(vinylidene Fluoride)–Metal Thiocyanate Ionic Liquid Blends. *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**, 5909–5919 (2022).
198. Sharma, T. *et al.* Ionic liquid doped Poly (methyl methacrylate) for energy applications. *J. Mol. Liq.* **352**, 118494 (2022).
199. Ma, F. *et al.* Solid Polymer Electrolyte Based on Polymerized Ionic Liquid for High Performance All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 4675–4683 (2019).
200. Galiote, N. A., Jeong, S., Morais, W. G., Passerini, S. & Huguenin, F. The Role of Ionic Liquid in Oxygen Reduction Reaction for Lithium-air Batteries. *Electrochimica Acta* **247**, 610–616 (2017).
201. To mitigate self-discharge of lithium–sulfur batteries by optimizing ionic liquid electrolytes - Energy & Environmental Science (RSC Publishing). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/EE/C5EE02837J>.
202. Vizintin, A., Guterman, R., Schmidt, J., Antonietti, M. & Dominko, R. Linear and Cross-Linked Ionic Liquid Polymers as Binders in Lithium–Sulfur Batteries. *Chem. Mater.* **30**, 5444–5450 (2018).
203. Wang, X. *et al.* Ionic liquid-reinforced carbon nanofiber matrix enabled lean-electrolyte Li-S batteries via electrostatic attraction. *Energy Storage Mater.* **26**, 378–384 (2020).
204. Chen, C. *et al.* Controllable growth of TiO₂-B nanosheet arrays on carbon nanotubes as a high-rate anode material for lithium-ion batteries. *Carbon* **69**, 302–310 (2014).
205. Teng, F. *et al.* Synergism of ionic liquid and surfactant molecules in the growth of LiFePO₄ nanorods and the electrochemical performances. *J. Power Sources* **202**, 384–388 (2012).
206. Zhao, L., Hu, Y.-S., Li, H., Wang, Z. & Chen, L. Porous Li₄Ti₅O₁₂ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **23**, 1385–1388 (2011).
207. Triolo, A., Russina, O., Bleif, H.-J. & Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids †. *J. Phys. Chem. B* **111**, 4641–4644 (2007).
208. Martinelli, A., Maréchal, M., Östlund, Å. & Cambedouzou, J. Insights into the interplay between molecular structure and diffusional motion in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids : a combined PFG NMR and X-ray scattering study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5510–5517 (2013).
209. Aguilera, L., Völkner, J., Labrador, A. & Matic, A. The effect of lithium salt doping on the nanostructure of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27082–27087 (2015).
210. Atkin, R. & Warr, G. G. The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups. *J. Phys. Chem. B* **112**, 4164–4166 (2008).
211. Gebbie, M. A. *et al.* Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 9674–9679 (2013).

212. Lee, A. A., Vella, D., Perkin, S. & Goriely, A. Are Room-Temperature Ionic Liquids Dilute Electrolytes? *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 159–163 (2015).
213. R. MacFarlane, D. *et al.* On the concept of ionicity in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4962–4967 (2009).
214. Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, Md. A. B. H. & Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6103–6110 (2005).
215. Ueno, K., Tokuda, H. & Watanabe, M. Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1649–1658 (2010).
216. Hallett, J. P., Liotta, C. L., Ranieri, G. & Welton, T. Charge Screening in the SN2 Reaction of Charged Electrophiles and Charged Nucleophiles: An Ionic Liquid Effect. *J. Org. Chem.* **74**, 1864–1868 (2009).
217. Y. Lui, M. *et al.* Salts dissolved in salts: ionic liquid mixtures. *Chem. Sci.* **2**, 1491–1496 (2011).
218. Zhang, Y. & Maginn, E. J. Direct Correlation between Ionic Liquid Transport Properties and Ion Pair Lifetimes: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 700–705 (2015).
219. Hollóczy, O., Malberg, F., Welton, T. & Kirchner, B. On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16880–16890 (2014).
220. Kofu, M. *et al.* Heterogeneous Slow Dynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Neutron Spin Echo. *J. Phys. Chem. B* **117**, 2773–2781 (2013).
221. C. Osti, N. & Mamontov, E. Microscopic dynamics in room-temperature ionic liquids confined in materials for supercapacitor applications. *Sustain. Energy Fuels* **4**, 1554–1576 (2020).
222. Yamamuro, O., Yamada, T., Kofu, M., Nakakoshi, M. & Nagao, M. Hierarchical structure and dynamics of an ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium chloride. *J. Chem. Phys.* **135**, 054508 (2011).
223. Burankova, T., Mora Cardozo, J. F., Rauber, D., Wildes, A. & Embs, J. P. Linking Structure to Dynamics in Protic Ionic Liquids: A Neutron Scattering Study of Correlated and Single-Particle Motions. *Sci. Rep.* **8**, 16400 (2018).
224. Burankova, T., Hempelmann, R., Wildes, A. & Embs, J. P. Collective Ion Diffusion and Localized Single Particle Dynamics in Pyridinium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **118**, 14452–14460 (2014).
225. Burankova, T., Reichert, E., Fossog, V., Hempelmann, R. & Embs, J. P. The dynamics of cations in pyridinium-based ionic liquids by means of quasielastic- and inelastic neutron scattering. *J. Mol. Liq.* **192**, 199–207 (2014).
226. Aoun, B. *et al.* Translational and Reorientational Dynamics of an Imidazolium-Based Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2503–2507 (2010).
227. Mamontov, E., Baker, G. A., Luo, H. & Dai, S. Microscopic Diffusion Dynamics of Silver Complex-Based Room-Temperature Ionic Liquids Probed by Quasielastic Neutron Scattering. *ChemPhysChem* **12**, 944–950 (2011).
228. Embs, J. P., Burankova, T., Reichert, E. & Hempelmann, R. Cation Dynamics in the Pyridinium Based Ionic Liquid 1-N-Butylpyridinium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl) As Seen by Quasielastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* **116**, 13265–13271 (2012).
229. Burankova, T., Simeoni, G., Hempelmann, R., Mora Cardozo, J. F. & Embs, J. P. Dynamic Heterogeneity and Flexibility of the Alkyl Chain in Pyridinium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **121**, 240–249 (2017).
230. Volino, F., Perrin, J.-C. & Lyonnard, S. Gaussian Model for Localized Translational Motion: Application to Incoherent Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11217–11223 (2006).
231. Berrod, Q. *et al.* Ionic Liquids: evidence of the viscosity scale-dependence. *Sci. Rep.* **7**, 2241 (2017).
232. Ferdeghini, F. *et al.* Nanostructuring of ionic liquids: impact on the cation mobility. A multi-scale study. *Nanoscale* **9**, 1901–1908 (2017).
233. Alcoutlabi, M. & McKenna, G. B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, R461–R524 (2005).
234. Jurado, L. A. *et al.* Irreversible structural change of a dry ionic liquid under nanoconfinement. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13613–13624 (2015).

235. Liu, Y., Zhang, Y., Wu, G. & Hu, J. Coexistence of Liquid and Solid Phases of Bmim-PF₆ Ionic Liquid on Mica Surfaces at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7456–7457 (2006).
236. Lainé, A., Niguès, A., Bocquet, L. & Siria, A. Nanotribology of Ionic Liquids: Transition to Yielding Response in Nanometric Confinement with Metallic Surfaces. *Phys. Rev. X* **10**, 011068 (2020).
237. Elliott, J. P. *et al.* Exceptionally Fast Ion Diffusion in Block Copolymer-Based Porous Carbon Fibers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 36980–36986 (2022).
238. Néouze, M.-A., Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S. & Vioux, A. Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. *Chem. Mater.* **18**, 3931–3936 (2006).
239. Garaga, M. N. *et al.* A long-chain protic ionic liquid inside silica nanopores: enhanced proton mobility due to efficient self-assembly and decoupled proton transport. *Nanoscale* **10**, 12337–12348 (2018).
240. Hunt, P. A. The simulation of imidazolium-based ionic liquids. *Mol. Simul.* **32**, 1–10 (2006).
241. Canongia Lopes, J. N., Deschamps, J. & Pádua, A. A. H. Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B* **108**, 11250–11250 (2004).
242. Monk, J., Singh, R. & Hung, F. R. Effects of Pore Size and Pore Loading on the Properties of Ionic Liquids Confined Inside Nanoporous CMK-3 Carbon Materials. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3034–3042 (2011).
243. Ori, G., Massobrio, C., Pradel, A., Ribes, M. & Coasne, B. Structure and Dynamics of Ionic Liquids Confined in Amorphous Porous Chalcogenides. *Langmuir* **31**, 6742–6751 (2015).
244. Coasne, B., Viau, L. & Vioux, A. Loading-Controlled Stiffening in Nanoconfined Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1150–1154 (2011).
245. Merlet, C. *et al.* On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat. Mater.* **11**, 306–310 (2012).
246. Pensado, A. S. *et al.* Interactions and structure of ionic liquids on graphene and carbon nanotubes surfaces. *RSC Adv* **4**, 18017–18024 (2014).
247. Ghoufi, A., Szymczyk, A. & Malfreyt, P. Ultrafast diffusion of Ionic Liquids Confined in Carbon Nanotubes. *Sci. Rep.* **6**, 28518 (2016).
248. Tu, W. *et al.* Dynamics of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids under Confinement. II. The Effects of Pore Size, Inner Surface, and Cationic Alkyl Chain Length. *J. Phys. Chem. C* **124**, 5395–5408 (2020).
249. Berrod, Q. *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. *Nanoscale* **8**, 7845–7848 (2016).

Chapitre II.

Élaboration de membranes de NTC chargées en liquides ioniques

Table des matières

CHAPITRE II.	76
I. CROISSANCE DES NANOTUBES DE CARBONE	78
1. METHODE DE CROISSANCE	79
2. MECANISME DE CROISSANCE	80
3. TAPIS OBTENUS	81
II. CHOIX DE LA MATRICE DE POLYMERE	82
III. TRAITEMENTS DE SURFACE	86
1. ABLATION LASER	86
2. AJUSTEMENT DE L'IMBIBITION A LA HAUTEUR DES TUBES	89
3. DANS UN BAIN ACIDE	90
4. TRAITEMENT PLASMA	91
IV. FONCTIONNALISATION	92
1. SYNTHESE DE MONOMERES PRECURSEURS DE POLY(LIQUIDES IONIQUES)	93
2. GREFFAGE ET CARACTERISATION	96
V. REMPLISSAGE DE MEMBRANES NTCS PAR LE LIQUIDE IONIQUE	107
1. CHOIX DU LIQUIDE IONIQUE ET DU SEL DE LITHIUM UTILISES	107
2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM)	108
3. IMAGERIE NEUTRONS	111
VI. CONCLUSION	114
VII. REFERENCES	116

Le système que nous cherchons à développer est présenté sur la Figure 33. On distingue en gris les nanotubes de carbone (NTCs) verticalement alignés. D'une longueur d'environ 100 nm, les tubes sont maintenus verticalement par une matrice de polymère. Cette matrice n'a pas de rôle électrochimique. Sa fonction est de combler l'espace vide entre les NTC et de s'assurer que le LI ne pourra subir une imbibition que dans l'âme des NTC. Il est donc important qu'elle soit imperméable aux LI. Pour la suite de ces travaux le terme matrice désignera le polymère seul, tandis que le terme membrane permettra d'évoquer des NTC piégés dans le polymère. Les nanotubes de carbone sont aussi d'excellents conducteurs électriques. A la surface de la membrane ainsi obtenue, le greffage d'une fine couche de polymère conducteur ionique mais isolant électrique, i.e. ne présentant pas de conductivité électronique, sera effectué. Ainsi, des contacts directs entre les électrodes et les tubes pouvant conduire à des courts-circuits seront évités. Cette couche est symbolisée par les chaînes représentées en rouge sur la Figure 33.

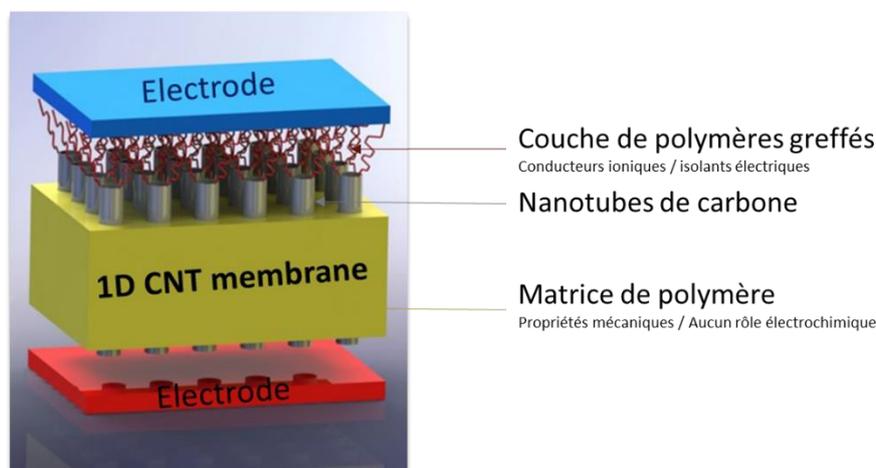


Figure 33. Schéma du système étudié. (Surface = 1cm^2 ; hauteur $\approx 100\ \mu\text{m}$; \varnothing (pores) = 4 nm)

Les tubes, dont le diamètre est d'environ 4 nm, sont remplis d'électrolyte liquide. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des liquides ioniques dans lesquels ont été solubilisés des sels de lithium. Le confinement nanométrique de ces liquides ioniques pourrait être un moyen de bouleverser leur nanostructure, évoquée au chapitre précédent. En comptant sur une conductivité ionique unidimensionnelle le long des tubes disposés perpendiculairement entre les deux électrodes, avec une tortuosité quasiment nulle, ce système pourrait permettre de favoriser un transport rapide du lithium entre les électrodes et donc augmenter la puissance d'une batterie lithium-métal utilisant des liquides ioniques comme électrolyte. Ce chapitre décrit les différentes étapes de conception qui ont permis d'obtenir le système désiré. Les propriétés de transport des LI qui y seront confinés seront ensuite étudiées sur plusieurs échelles de distance et de temps, au travers d'études en spectroscopie d'impédance complexes et de diffusion quasi-élastique de neutrons.

I. Croissance des nanotubes de carbone

La première étape pour préparer la membrane consiste à synthétiser des NTCs. Dans la suite de ces travaux, les tapis de nanotubes de carbone utilisés ont été préparés par Camille Pinchart, doctorant au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) grâce à une méthode parfaitement

maitrisée au département LITEN du CEA-Grenoble.¹ Ce paragraphe évoque les choix faits par Camille pour faire grandir des forêts de nanotubes de carbone verticalement alignés et tente d'introduire les différents cas de figures qui se présentent lors de telles croissances.

1. Méthode de croissance

Il existe plusieurs moyens d'obtenir des nanotubes de carbone. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées on retrouve la méthode de décharge électrique, la méthode de vaporisation laser ou bien la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).²⁻⁴ La première citée consiste à générer un arc électrique entre deux électrodes de carbone. Un flux d'électrons venant de la cathode chauffe alors l'anode. Lors de cette chauffe le carbone composant l'anode va se sublimer pour ensuite se condenser à la surface de la cathode sous forme de nanotubes. Dans le cas de la vaporisation laser, c'est un faisceau de lumière qui va sublimer une zone précise d'un matériau dopé en espèces catalytiques. La croissance des nanotubes de carbone a lieu à la surface des particules de catalyseurs évaporées. Dans ces deux cas de figure, il est nécessaire de sublimer le carbone. Or, la sublimation du carbone nécessite des températures très élevées (> 4100 K) demandant beaucoup d'énergie. De plus, la quantité de nanotubes de carbone produite par ces techniques est faible. La méthode de CVD est moins énergivore et plus facile à mettre en œuvre. Industriellement, elle est donc beaucoup plus répandue. Plusieurs procédés se fondent sur cette méthode. Ils diffèrent par la pression et la température fixées ou par le précurseur utilisé. Certains améliorent la réactivité de ce précurseur avec des traitements laser ou plasma.⁵⁻¹⁰ Dans notre cas nous allons utiliser la CVD à filaments chauds, aussi appelée HFCVD (pour *hot filament chemical vapor deposition*).

Cette méthode, connue depuis les travaux de Chaisitsak *et al.*, repose sur l'utilisation de filaments de carbone.¹¹ Dans le four réactionnel, l'atmosphère gazeuse d'hydrocarbures est craquée par les filaments chauffés ce qui conduit à la croissance des tubes à partir d'un substrat. Dans notre cas, pour garantir une croissance uniforme, plusieurs filaments et un substrat multicouche ont été utilisés. Le substrat est un *wafer* de silicium sur lequel on a déposé une couche d'épaisseur atomique d'alumine (Al_2O_3). Cette couche de 10 nm supporte le catalyseur. Obtenu par dépôt physique en phase gazeuse, assisté par faisceau d'électrons (EBPVD) sur la couche d'alumine, le catalyseur Fe couvre une épaisseur de 1 nm. L'atmosphère réactionnelle est composée d'acétylène, d'hélium et d'hydrogène. A l'intérieur de l'enceinte réactionnelle, les filaments et le substrat peuvent avoir des températures différentes.

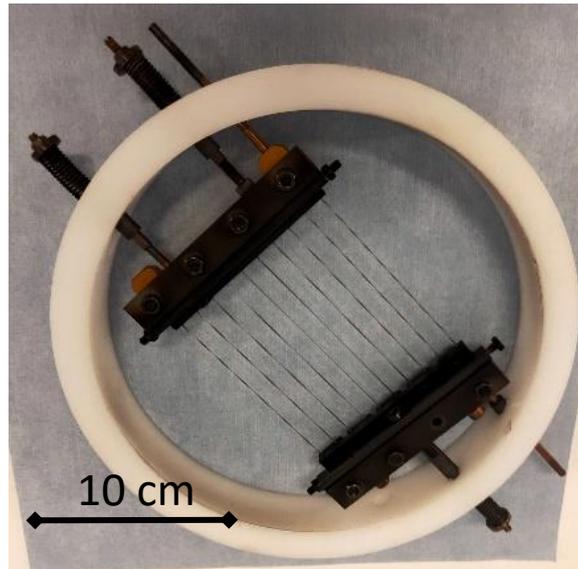


Figure 34. Photographie des filaments de carbone utilisés dans le four réactionnel pour la croissance de NTC.

Tandis que les parois et le support du substrat sont eux chauffés à 400 °C, les filaments chauffent par résistances électriques à des températures supérieures. Leur température est contrôlée en faisant varier l'intensité électrique qui leur est fournie. On peut alors estimer la température des filaments à partir de la formule suivante :

$$T_{\text{filament}} = \sqrt[4]{\frac{RI^2}{S\sigma\varepsilon}} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec : R la résistance du filament ($R = 4,16 \Omega$)

I l'intensité du courant

S la surface de filaments

σ la constante de Stephen-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)

ε l'émissivité du filament (0,9)

Dans ces travaux, la température des filaments a été fixée à 1650°C. Dans l'enceinte du four les filaments vont donc chauffer la phase gazeuse à des températures bien supérieures au substrat.

2. Mécanisme de croissance

Les nanotubes de carbone sont issus d'un substrat recouvert d'une couche nanométrique de catalyseur métallique. Dans un four réactionnel, dont l'atmosphère est saturée d'hydrocarbures, le catalyseur forme des gouttelettes à la surface du substrat. Dans le cadre de ce travail, l'éthylène de l'atmosphère se dissocie alors dans les gouttelettes de Fe en libérant du carbone et de l'hydrogène. Une fois la concentration maximale en carbone atteinte

dans la goutte, la phase de germination commence. Le carbone n'est plus solubilisé et précipite, ce qui conduit à la croissance d'un nanotube de carbone. Ci-dessous nous trouverons deux modèles qui tentent de décrire brièvement l'étape de germination :

- Le modèle de Vapeur-Liquide-Solide (ou VLS) part du principe que les espèces carbonées diffusent dans le catalyseur métallique. La croissance débute alors par une association en chaînes des atomes de carbone. L'origine de la diffusion dans la particule de catalyseur pourrait venir d'un gradient de température ou d'un gradient de concentration.^{12,13}
- Le modèle de Vapeur-Solide-Solide (ou VSS) considère que les atomes de carbone ne diffusent qu'à la surface de la particule de métal catalyseur.¹⁴

Une fois les atomes de carbone précipités au contact du catalyseur, la croissance des tubes débute. Il existe deux mécanismes de croissance qui dépendent essentiellement de l'angle de mouillage du catalyseur sur son support :

- Le mécanisme dit *tip-growth* résulte d'une faible interaction entre le support et le catalyseur. Ce dernier se retrouve alors supporté par les nanotubes qui grandissent.
- Le mécanisme dit *base-growth* résulte lui d'une forte interaction support/catalyseur. Les NTCs poussent alors au-dessus du catalyseur.

3. Tapis obtenus

Dans cette étude, nous avons ciblé une croissance en tapis des nanotubes de carbone. La croissance des tubes doit être simultanée afin d'obtenir un tapis homogène. Pour cela, il est essentiel que les gouttelettes de catalyseur soient toutes activées dans les mêmes conditions. Ensuite la morphologie du tapis de NTCs (organisation, densité, etc...) va dépendre de la densité de catalyseur activé. La germination des tubes dans le four réactionnel suit le modèle VLS et la croissance est de type *base-growth*. Cette méthode permet d'obtenir des tubes de l'ordre de 4 nm de diamètre. Le nombre maximal de tubes N est :¹⁵

$$N = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot (D + \delta)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec D le diamètre moyen des nanotubes de carbone

δ l'espacement entre deux feuillets de graphène (0,34 nm)

Nous avons travaillé à partir d'un *wafer* de silicium de 1 cm² ce qui conduit à une densité de tubes de l'ordre de 3.10¹¹ tubes/cm². La hauteur des tubes dépend essentiellement de la durée de chauffe dans le four réactionnel. Pour la suite on utilise des tubes d'une hauteur moyenne de 100 µm. En comparaison des tailles caractéristiques des électrolytes utilisés commercialement, cette valeur est grande. Cependant, elle rend la manipulation des tapis beaucoup plus pratique. Toutefois, si le système devait être conduit vers une voie d'industrialisation, un des premiers axes de travail serait de réduire la hauteur des tubes pour atteindre au plus 20-25 µm.

Il est important de différencier deux familles de nanotubes de carbone : les nanotubes monoparois et les nanotubes multiparois. Leurs conditions d'obtention diffèrent significativement. La synthèse des premiers est complexe. A partir de notre système de synthèse, nous obtenons des NTC multiparois verticalement alignés, présentant entre une et trois épaisseurs.

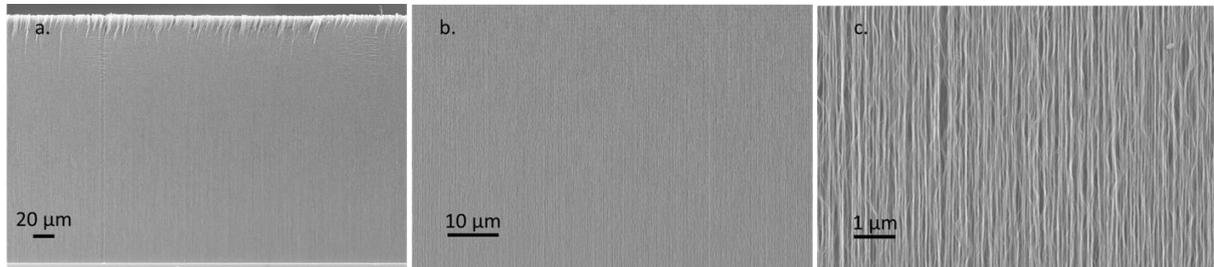


Figure 35. Images MEB (10 keV) de la forêt de nanotubes de carbone obtenue avec les paramètres de croissance précisés dans le texte. a. Intégralité du tapis de NTC, des pieds à la tête des tubes ; b. Cœur de la membrane où l'on distingue les NTC verticalement alignés ; c. des fagots de tubes.

II. Choix de la matrice de polymère

Les NTCs ne peuvent pas être utilisés tels quels dans le système que nous projetons (Figure 33). S'ils sont extrêmement résistants dans leur longueur, ils n'ont aucune tenue mécanique sur leur support de croissance. Il est indispensable de les maintenir verticaux et alignés. C'est le rôle de la matrice de polymère (Figure 33). Les critères pour orienter le choix du polymère sont les suivants :

- Le polymère doit avoir une bonne affinité avec les tubes pour pouvoir les mouiller sur toute leur hauteur.
- La matrice de polymère obtenue doit être suffisamment souple ou déformable pour être manipulée sans risque pour l'intégrité de la membrane de NTCs.
- La membrane va subir des traitements chimiques de fonctionnalisation. Le polymère doit donc résister à des réactifs chimiques, à des solvants, à des températures élevées ou des conditions acides.
- Notre objectif est d'observer le comportement de l'électrolyte à l'intérieur des tubes - donc le polymère ne doit pas être poreux vis-à-vis des liquides ioniques utilisés, ni avoir une quelconque conductivité ionique ou électrique.

Plusieurs candidats remplissaient la plupart de ces critères et notamment le polystyrène (PS). Ici, un PS de grande masse molaire (350 kg/mol) est dissous dans du toluène pour être coulé sur les NTCs (25 wt% PS, 75 wt% toluène). Le mélange toluène/PS est un liquide visqueux qui, en pénétrant le tapis de NTCs, va créer des zones avec une forte densité de tubes et des canaux de polymères. La répartition des tubes dans une telle membrane est donc assez hétérogène. Mais dans notre cas, le polymère mouille bien les NTCs. L'affinité du PS pour les tubes pourrait venir des cycles aromatiques qui peuvent former des interactions $\pi-\pi$ avec les tubes. Le toluène est ensuite évaporé (à température ambiante, avec pompage sous vide léger). En ponçant au papier de verre l'excès de polymères, on peut ensuite dégager la surface des tubes et obtenir les canaux débouchant escomptés. Malgré une température de transition vitreuse

(T_g) assez élevée (de l'ordre de 100°C) qui ne permet aucune déformation, la membrane obtenue est plutôt résistante et supporte bien les manipulations ou la pression. Les premiers travaux de l'équipe sur le confinement de liquides ioniques dans des NTCs ont été menés avec des membranes de PS.¹⁶ Le PS est séduisant puisqu'il peut être facilement deutéré, avec un coût raisonnable. Cela permet de l'utiliser dans des expériences pour lesquelles on peut tirer parti d'effets isotopiques importants - comme la RMN ou les neutrons. Toutefois, le polystyrène n'est pas résistant aux solvants organiques, à la température ou aux acides. Il n'est, dès lors, pas possible d'utiliser ces membranes PS lors des étapes de greffage de la couche de polymères qui va isoler les tubes des électrodes. On utilisera donc des membranes de PS lorsqu'aucune transformation chimique n'est nécessaire, pour la diffusion des neutrons aux petits angles, pour les mesures de neutrons en dynamique ou pour les mesures de RMN en gradient de champ par exemple.

Un autre polymère envisagé a été le poly(diméthylsiloxane) ou PDMS. Ici, ce sont les propriétés de souplesse du matériau qui sont intéressantes. Une matrice de PDMS peut se tordre et s'étirer sans se casser. On peut donc imaginer qu'une membrane de PDMS pourrait être utilisée pour des films pliables ou bobinables. De plus, on peut utiliser un *spin coater* pour obtenir une membrane où la surface des tubes affleure.¹⁷ L'utilisation du PDMS soulève toutefois quelques problèmes. D'une part, l'affinité du polymère avec les NTCs n'est pas optimale dans notre cas : cela se traduit par une mauvaise pénétration du polymère dans le tapis de nanotubes. On obtient alors un tapis fragilisé, qui sera beaucoup moins déformable que prévu. D'autre part, les PDMS commerciaux utilisés, Sylgard™ 182 et 184 (la différence vient de la durée de durcissement, plus rapide pour le deuxième) résistent très mal à l'utilisation de solvants. Malgré des propriétés mécaniques très intéressantes, notre procédé de ponçage n'étant pas adapté à ce matériau souple, nous n'avons pas retenu le PDMS pour la suite des travaux de thèse.

Afin de rendre la matrice de polymère résistante aux traitements chimiques à venir, nous avons réticulé le polymère. Cette stratégie permet de le rendre moins soluble dans les solvants de synthèse usuels. Nous avons utilisé des acrylates ou des méthacrylates qui sont photopolymérisables. En utilisant une lampe UV de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm avec une puissance de 1W (Hamamatsu LC-L5G 11403-1104-002) et un photo-amorceur adapté (dans notre cas 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone ou DMPA) il a été possible de réticuler les monomères choisis. Cette réaction est menée avec un monomère dont le polymère a une T_g suffisamment basse pour donner une membrane souple. Comme agent réticulant nous avons utilisé les di- ou un tri-(méth)acrylate. Nous avons testé plusieurs formulations qui sont listées dans le tableau suivant.

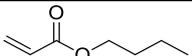
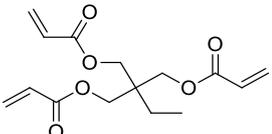
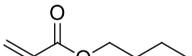
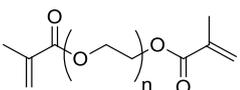
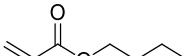
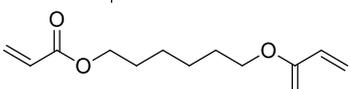
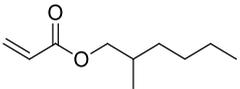
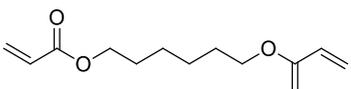
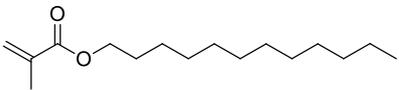
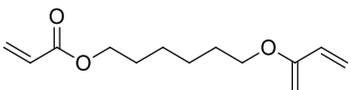
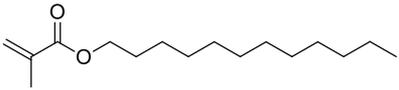
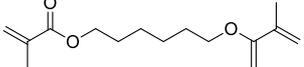
matériau	monomère	T_g (°C) ⁿ du monomère	Ratio massique
TNM2		-53 poly(butyl acrylate)	9
			1
TNM3		20 poly(butyl methacrylate)	9 ; 7 ; 1
			1 ; 3 ; 1
TNM13		20	4 ; 7 ; 1 ; 1
			1 ; 3 ; 1 ; 4
TNM14		-53 Poly(2-ethylhexyl acrylate)	7 ; 3 ; 1
			3 ; 2 ; 1
TNM15		-55 Poly(dodecyl methacrylate)	4 ; 7 ; 3
			1 ; 3 ; 2
TNM19		-55	9 ; 4 ; 7 ; 3 ; 1
			1 ; 1 ; 3 ; 2 ; 1

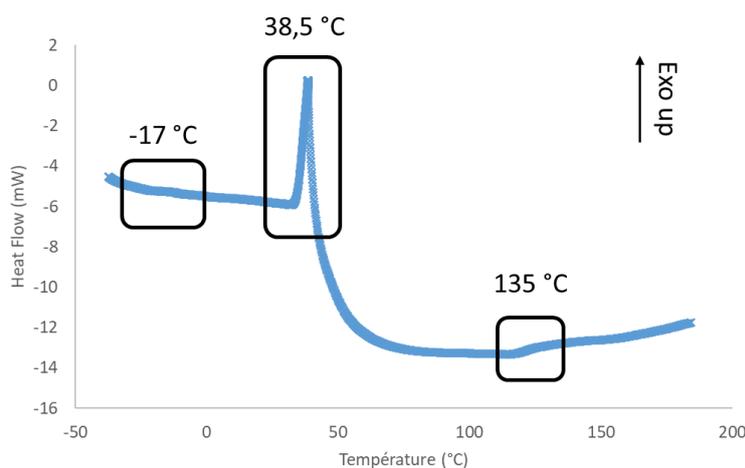
Tableau 1. Formulations d'acrylates et de méthacrylates testées en photo-polymérisation en fonction de la T_g des monomères et de la quantité de chaîne espèce.

Le matériau TNM2 n'est pas satisfaisant d'un point de vue mécanique. Il est beaucoup trop fragile. TNM3 est très souple et peut même être étiré. Les nœuds de réticulation sont assez éloignés les uns des autres, du fait de la longue chaîne carbonée qui sépare les deux fonctions méthacrylates sur l'agent réticulant. Cependant, cette chaîne carbonée est une chaîne POE qui aboutirait à une matrice de polymère conductrice ionique. Notre but étant de sonder les phénomènes physiques se déroulant à l'intérieur des NTCs, l'utilisation d'une telle matrice

ⁿ Source polymerdatabase.com

n'est pas envisageable. Notre cahier des charges nécessite un agent réticulant donnant une maille de polymère assez large et qui ne soit pas non plus conducteur ionique. Dans le cas de TNM13, TNM14 et TNM15, les acrylates ne vont pas fournir les propriétés mécaniques voulues. TNM19 est donc le matériau retenu pour être testé avec les nanotubes de carbone. On utilisera donc le mélange de lauryl méthacrylate et de 1,6-hexanediol diméthacrylate. Dans tous les cas observés, plus la quantité d'agent réticulant est élevée et plus la matrice de polymère est rigide voire cassante. Il semble que le meilleur compromis solidité/souplesse soit atteint pour un ratio monomère/réticulant d'environ 7 pour 3. La formulation avant durcissement est liquide et pénètre parfaitement entre les tubes du tapis de NTCs. Une irradiation de 2 minutes permet d'obtenir la membrane qui résiste bien aux traitements chimiques. Il faut maintenant réussir à contrôler la hauteur de cette membrane pour que le sommet des tubes soit accessible et puisse être fonctionnalisé.

Nous avons aussi testé un autre polymère commercial : la résine époxy. Une résine commerciale généreusement fournie par Huntsman a été utilisée pour ces tests. La résine est obtenue par thermo-durcissement d'Araldite® BY 158 (époxy à base de bisphénol-A) avec Aradur® 33225 BD (qui est un composé aminé). La prise est rapide et dure un peu plus de 2h à 80°C. Ce matériau manque de souplesse, mais il résiste aux solvants organiques et peut donc être utilisé dans les futures étapes de fonctionnalisation. Avant durcissement, le mélange Araldite/Aradur est un liquide visqueux qui imprègne bien les NTCs. Après durcissement, il est possible d'éliminer l'excès de polymère par abrasion mécanique pour dégager le sommet des tubes. Afin de connaître les températures caractéristiques du matériau, nous avons utilisé la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Le principe de cette technique repose sur les échanges de chaleur entre le matériau analysé et un échantillon de référence. De ces échanges, on peut extraire les températures de transition de phases du matériau. La courbe obtenue est décrite dans la Figure 36 ci-dessous.



Température (°C)	indication
-17°C	T_g
38,5°C	Réticulation
135°C	T_f

Figure 36. Courbe DSC obtenue par 2 cycles de chauffage/refroidissement de -50°C à 200°C pour la résine époxy commerciale.

Sur cette figure on distingue la température de transition vitreuse du matériau aux alentours de -17°C, le témoin de la réticulation à 38,5°C et la température de fusion (T_f) à 135°C. La T_g , qui commence à être un peu élevée explique ici le manque de souplesse du matériau. Cette

résine époxy sera aussi utilisée par la suite. Nous disposons donc ici de deux matrices de polymère utilisables pour les étapes de fonctionnalisation, à condition de pouvoir contrôler leur épaisseur. Une abrasion mécanique permet d'éliminer l'excès de résine époxy mais ce n'est pas possible pour la membrane obtenue avec TNM19, à cause des grains du papier de verre qui arrachent des morceaux entiers de polymère.

III. Traitements de surface

La méthode de croissance des NTC fait qu'ils sont fermés d'un côté. En rendant accessible le sommet bouché des tubes, il devient possible de les ouvrir et de les fonctionnaliser. Pour pouvoir fonctionnaliser le sommet des tubes on veut donc dégager le surplus de polymère recouvrant le tapis de nanotubes. Plusieurs méthodes décrites ci-dessous ont donc été envisagées.

1. Ablation laser

Le pyrène, avec sa structure aromatique conjuguée, est un chromophore photosensible. Dans une matrice de polymère dopée en pyrène il est possible d'ablater des couches de polymères en utilisant un faisceau laser. En absorbant les photons, le pyrène devient thermiquement actif. Les chaînes de polymères environnantes peuvent alors être dégradées par transfert de chaleur. Il a été montré que l'ajout de pyrène dans une matrice de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) permet de décomposer les chaînes de polymères sous rayonnement UV.¹⁸ Plus récemment des tests d'ablation laser de PMMA dopé en pyrène ont été réa en collaboration avec le laboratoire LP3 à Marseille et notamment avec Dr G. Coustillier.¹⁹ Dans ces travaux, le pyrène est dispersé dans la matrice de polymère mais aussi copolymérisé. La copolymérisation à base de pyrène-méthacrylate permet ici d'éviter les agrégats de pyrène dans le matériau. La source UV utilisée pour d'ablater l'excès de méthacrylate de la membrane est un laser excimère krypton-fluor Lambda-Physik LPX200 (pulse : 30 ns; $\lambda = 248$ nm). Le montage expérimental utilisé est décrit sur la Figure 37.

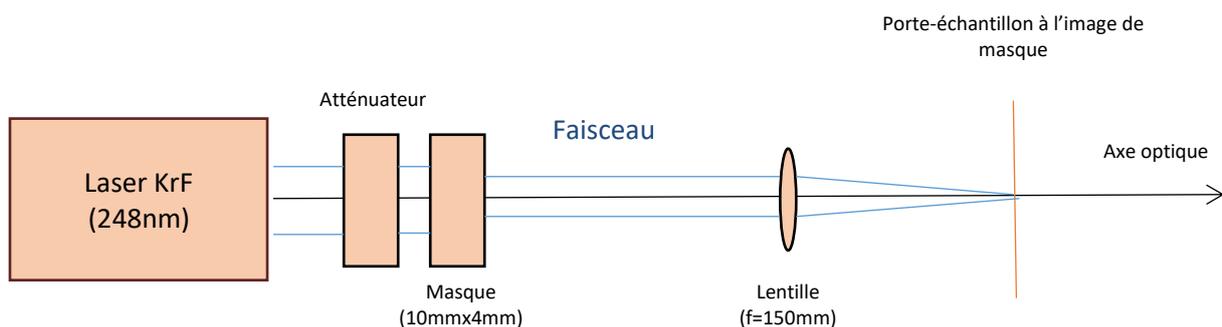


Figure 37. Schéma du montage : le faisceau issu du laser traverse un atténuateur qui permet de choisir l'énergie transmise à l'échantillon. Le masque permet ensuite d'homogénéiser le front de faisceau. Et la lentille de distance focale $f=150$ mm focalise le faisceau sur l'échantillon.

La taille de l'image de masque, c'est-à-dire la taille du faisceau sur l'échantillon, est un rectangle de longueur $L = 1418 \mu\text{m}$ et de largeur $l = 575 \mu\text{m}$. Pour la suite, on parlera de fluence

pour décrire l'énergie du faisceau. Dans notre cas elle était assez élevée, de l'ordre de 1 J.cm^{-2} . Avec ces conditions expérimentales nous avons réussi à ablater de manière très nette la matrice de polymère dopée en pyrène (4 mol% par rapport à la quantité de matière totale).

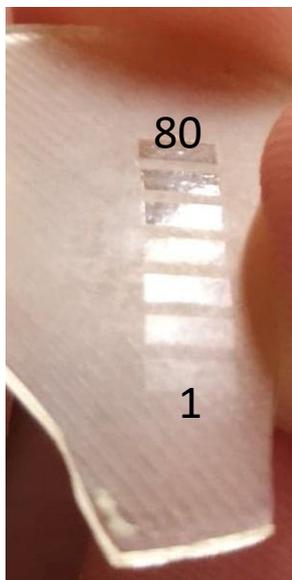


Figure 38. Ablation laser de la matrice de méthacrylate en fonction du nombre de tirs lasers (image taille de masque $1418 \times 575 \mu\text{m}$).

Nous observons toutefois une certaine friabilité de la matrice de polymère avec l'ajout de pyrène. Ce phénomène a aussi été observé par Biver *et al.* et a été expliqué par l'agrégation des molécules de pyrène en feuillets, du fait des interactions de type π -stacking.¹⁹ De la même manière, nous avons essayé de co-polymériser un monomère de pyrène méthacrylate de méthyle dans notre matrice (également 4 mol% de pyrène). Le pyrène méthacrylate est obtenu en faisant réagir un pyrèneméthanol avec du chlorure de méthacryloyle :

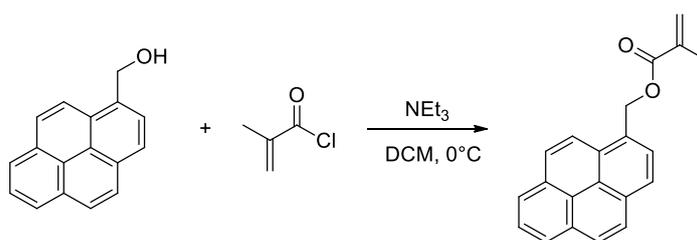


Figure 39. Synthèse du pyrène méthyl méthacrylate par addition du pyrèneméthanol sur le chlorure de méthacryloyle puis élimination du chlore qui va être piégé par la triéthylamine (rendement $\eta = 30\%$).

Obtenue par photo-polymérisation, la membrane de copolymère devient toutefois un peu plus cassante que la membrane initiale. La profondeur ablatée est assez linéaire en fonction du nombre de pulses émis par le laser.

L'observation de la face de la membrane NTC exposée au laser, laisse craindre une altération par les tirs répétés. Les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) obtenues sur un microscope JEOL JSM-6390 sont présentées sur la

Figure 40. Obtenues avec des électrons accélérés à 20 kV, ces images montrent que le tapis de nanotubes se dégrade sous les tirs de laser. Le tapis ne présente pas de défaut autour du rectangle qui a subi les tirs. En revanche à l'intérieur de ce rectangle, on constate que le tapis « se troue » et on distingue nettement des fagots de tubes couchés.

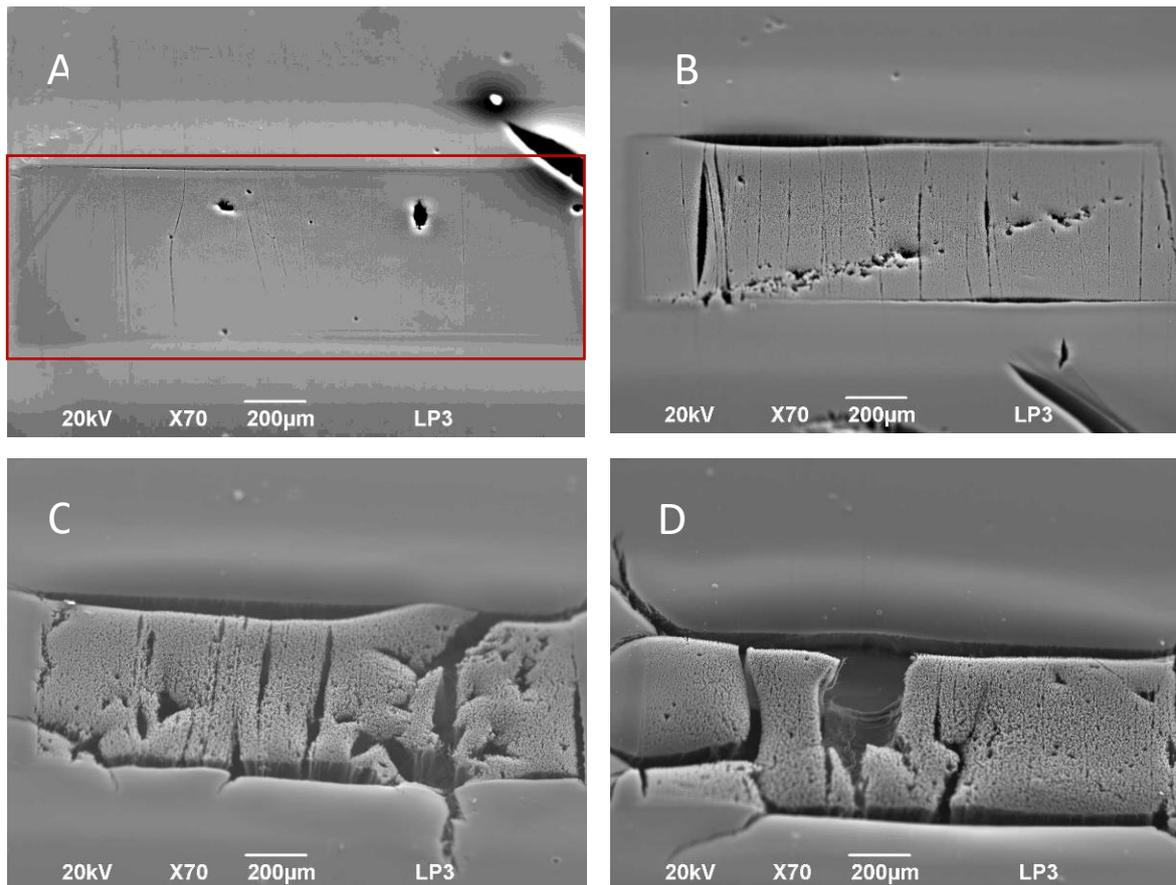


Figure 40. Clichés MEB (vue du dessus) du tapis de nanotubes obtenus avec une tension de 20 kV. Le rectangle rouge correspond à l'image de masque (1418 x 575 µm). A) après 2 tirs laser ; B) après 5 tirs ; C) après 20 tirs ; D) après 40 tirs.

Pour expliquer ce phénomène, on émet l'hypothèse que le tapis explose en raison de l'énergie ou de la chaleur reçue. En effet, les tubes sont d'excellents conducteurs thermiques ce qui pourrait expliquer ce phénomène. Pour le même nombre de tirs, on ablate plus les tubes que la membrane ce qui est problématique pour dégager la surface des NTCs. Afin d'éviter cet inconvénient, il est nécessaire d'augmenter l'affinité de la membrane vis-à-vis du laser. Pour atteindre cet objectif, nous avons augmenté la quantité de pyrène dans le polymère. En passant à 8 mol% de pyrène nous pouvons nous attendre à une meilleure ablation de la membrane. Cependant, en augmentant la quantité de pyrène, la membrane devient

également beaucoup plus friable. Par ailleurs, elle n'est plus assez résistante aux solvants organiques. On se retrouve alors ici dans une impasse. Cette approche par ablation a été abandonnée au profit d'une solution plus efficace et moins onéreuse.

2. Ajustement de l'imbibition à la hauteur des tubes

Le laser altère le tapis de nanotubes. Il faut alors réussir à dégager le sommet des tubes sans pour autant les dégrader. Comme le matériau TNM19 - mélange de lauryl méthacrylate et de 1,6-hexanediol diméthacrylate - est liquide avant photo-polymérisation, nous avons tenté de couler une fine couche de polymère sur les tubes. L'objectif est ici d'arriver à laisser émerger le sommet des tubes tout en imbibant le plus de hauteur de tube possible. Dans des moules obtenus par impression 3D nous obtenons une imbibition de hauteur maîtrisée.



Figure 41. Photographie de la membrane obtenue par l'imbibition d'épaisseur contrôlée. La matrice de polymère transparente piège les nanotubes de carbone en noir.

Le tapis de nanotubes n'est pas mouillé de manière homogène ce qui fait apparaître des canaux de polymères et des zones de nanotubes densifiées. Toutefois, l'observation au MEB de cette membrane montre que nous avons réussi à laisser le sommet des tubes libre (Figure 41.). Comme évoqué précédemment, le sommet des tubes est fermé. La membrane ainsi obtenue n'est donc pas censée être poreuse aux liquides ioniques. Pour s'en assurer, nous avons mesuré la masse de la membrane avant de déposer une goutte de liquide ionique à sa surface. Après une heure de contact, nous avons essuyé la goutte avec du papier absorbant. La masse obtenue après cette opération est identique à la masse initiale. Ainsi, nous pouvons conclure que la membrane est bien « hermétique » aux liquides ioniques tant que les tubes sont fermés.

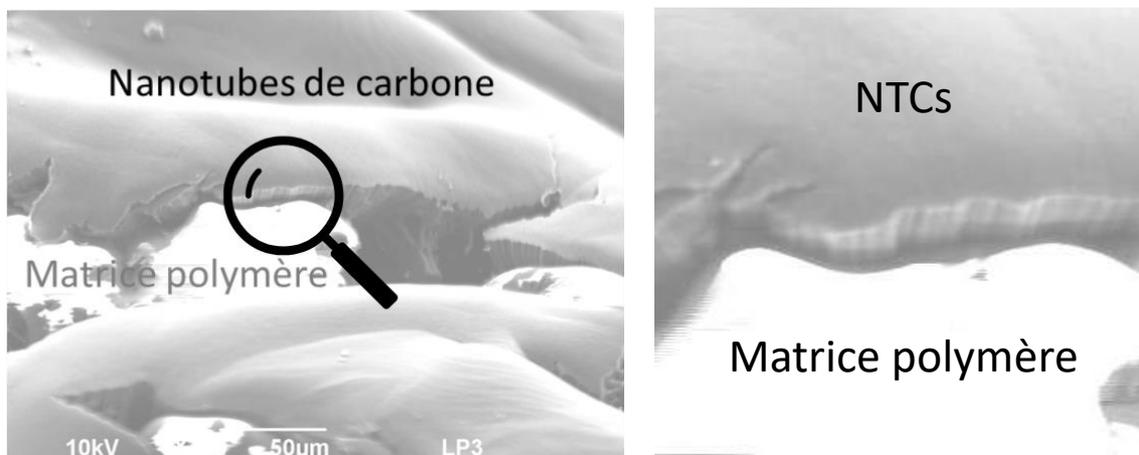


Figure 42. Clichés MEB obtenus avec une tension de 10 kV permettant de distinguer les nanotubes (en gris) dépassant légèrement de la matrice de polymère (en blanc).

Dès lors il devient possible d'ouvrir les tubes par différents traitements de surface. Nous les détaillons ci-dessous.

3. Dans un bain acide

Nous avons tout d'abord tenté une ouverture des tubes via un traitement dans un bain d'acide.^{20,21} Les nanotubes de carbone sont constitués de cycles aromatiques de 6 carbones, conjugués entre eux. Toutefois, il peut arriver que de petits défauts, comme des cycles à 5 ou 7 carbones, interviennent dans la structure. Dans un mélange concentré d'acide sulfurique H_2SO_4 et d'acide nitrique HNO_3 (3/1), les tubes plongés dans un bain à ultrason subissent une oxydation forte. Les défauts nanométriques et les cycles les plus contraints sont altérés. Le dôme au sommet des tubes, où la surface est courbée, s'ouvre alors préférentiellement sous l'effet de cette oxydation. Prédite par la modélisation, l'ouverture des tubes est possible en présence d'un oxydant puissant.²² Au-delà de l'ouverture des tubes, cette technique permet également d'obtenir des fonctions acides carboxyliques à leur surface, ce qui a largement été utilisé pour fonctionnaliser des NTCs.²³ Nous avons vérifié au préalable que la membrane issue de la polymérisation de méthacrylates résiste à ce bain acide (plus de deux heures à température ambiante). Il a été montré que les tubes sont raccourcis de 130 nm/h lorsqu'ils sont plongés dans le bain d'acide à 70°C.²⁰ Ici, notre objectif est d'ouvrir le sommet, soit une cinquantaine de nm. Nous avons donc fait subir ce traitement acide à la membrane pendant 30 minutes à 40°C, d'une part pour ouvrir les tubes qui en dépassent et d'autre part pour les fonctionnaliser. A l'issue de ce traitement nous avons contrôlé la fonctionnalisation du sommet des tubes avec un spectromètre infrarouge FT-IR (Perkin Elmer Spectrum Two) en mode ATR (pour Réflectance Totale Atténuée). Le spectre obtenu entre 500 et 4000 cm^{-1} est présenté sur la Figure 43.

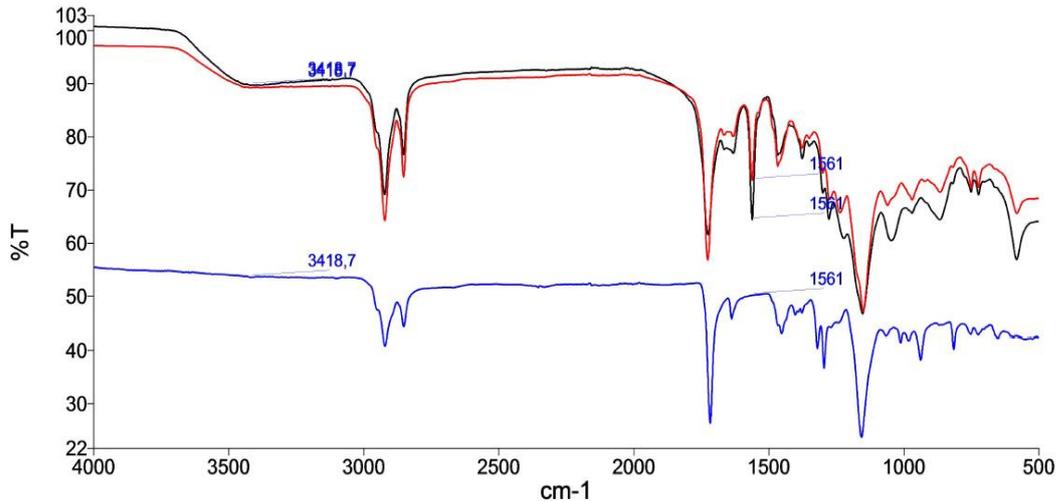


Figure 43. Spectre IR de la membrane avant (en bleu) et après traitement acide (rouge, face A et noir, face B).

Le spectre de couleur bleue correspond à la membrane de référence avant qu'elle ne subisse le traitement acide. On distingue les raies caractéristiques intenses des fonctions esters, présentes dans les méthacrylates aux alentours de 1750 cm^{-1} puis à 1200 cm^{-1} . Ces pics correspondent respectivement aux liaisons C=O et C-O.²⁴ On distingue également les pics correspondants aux liaisons C-C à 2900 cm^{-1} . L'analyse de la membrane après le traitement acide (en rouge et noir) révèle ces pics caractéristiques accompagnés d'autres signaux. La bande très large centrée autour de 3400 cm^{-1} correspond aux liaisons O-H des fonctions acides carboxyliques. Un pic apparaît également à 1560 cm^{-1} et correspond aux liaisons C=O de ces mêmes fonctions acides. Ces résultats permettent d'affirmer que la surface de la membrane est fonctionnalisée. Il sera ainsi possible de traiter chimiquement la membrane dans l'objectif de greffer la couche de polymères conducteurs ioniques pour isoler électriquement les tubes et les électrodes.

La membrane peut être facilement décollée du *wafer* de silicium qui supporte la croissance des tubes avec une lame de scalpel. Il est intéressant de noter que les deux faces de la membrane semblent être fonctionnalisées, ce qui permettra de greffer chacune d'elle avec le polymère. Ainsi l'isolation électrique des NTC sera accentuée.

Cette technique de l'oxydation en milieu acide des tubes est efficace mais elle est toutefois corrosive. Les conditions sont très contraignantes pour la membrane. Si cette technique a été utilisée dans un premier temps, méthode plus douce d'ouverture des tubes a ensuite été envisagée.

4. Traitement plasma

D'après les données de la littérature, il est possible d'ouvrir les tubes de carbone en les soumettant à une attaque plasma.²⁵ Pour ces mesures nous avons utilisé les membranes obtenues avec la résine époxy. Le fait de pouvoir poncer la membrane avant le traitement plasma permet de mieux dégager le sommet des NTC. Le plasma peut être azoté ou

oxygéné.^{26,27,28} Cette technique est beaucoup moins agressive pour la membrane, les conditions opératoires étant beaucoup plus douces que l'utilisation de l'acide concentré. En utilisant un plasma azoté on peut d'autre part obtenir des fonctions amines directement situés sur la membrane. C'est une économie d'étapes conséquente. Dans notre cas il n'était toutefois pas possible d'utiliser un réacteur à plasma azoté mais nous avons pu effectuer les réactions avec deux plasmas différents. L'utilisation d'un plasma aqueux et d'un plasma de dioxygène ont montré les mêmes efficacités. De la même manière que le bain d'acide, le traitement au plasma permet d'ouvrir le sommet des tubes et de les fonctionnaliser avec des fonctions acides carboxyliques. Tout comme pour la technique précédente nous avons suivi la fonctionnalisation par FT-IR (Figure 44) après avoir exposé chaque face à 30 s de plasma (100 mTorr et 100 W).

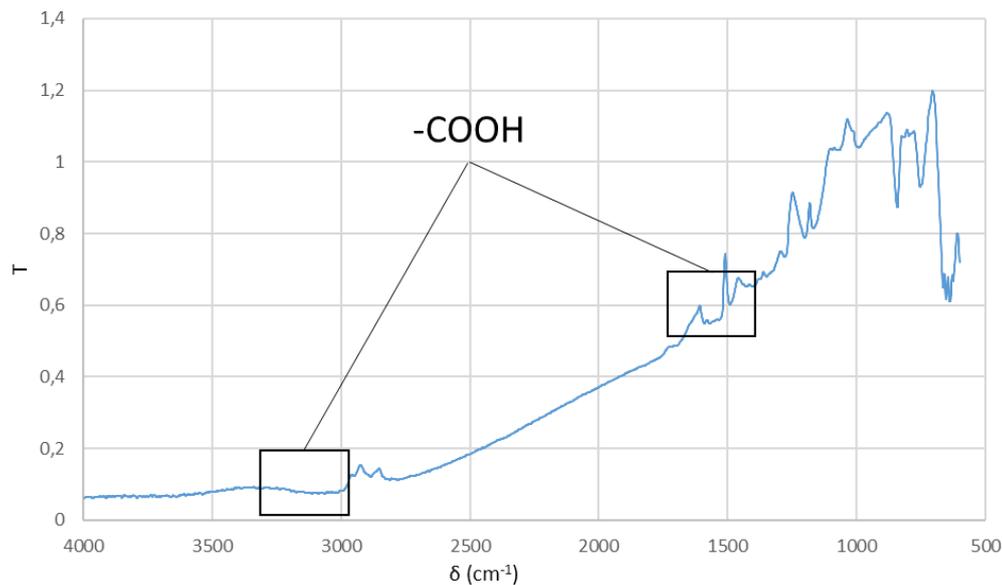


Figure 44. Spectre IR obtenu après traitement plasma de la membrane epoxy. On constate que les bandes caractéristiques des liaisons O-H (3100 cm^{-1}) et C=O (1560 cm^{-1}) sont bien présentes. Le tubes sont donc ouverts et fonctionnalisés.

Quel que soit le procédé utilisé, nous obtenons des acides carboxyliques à la surface de la membrane. Cette fonctionnalisation est la première étape vers le greffage d'une fine couche de polymères sur le sommet des NTCs.

IV. Fonctionnalisation

Pour greffer des chaînes de polymères à la surface des tubes, plusieurs stratégies sont envisageables. Ces deux voies de greffage sont présentées sur la Figure 45 ci-dessous.

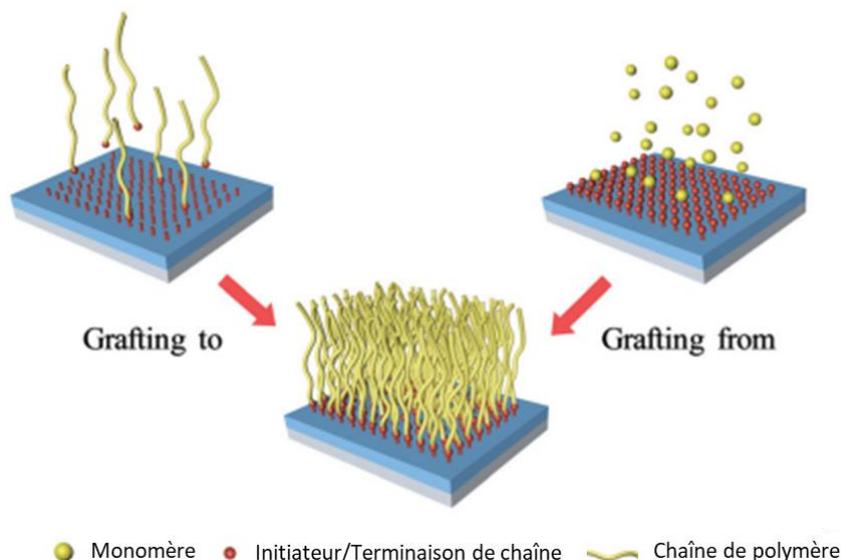


Figure 45. Deux stratégies de greffage appelées respectivement « *grafting to* » (lorsque les chaînes de polymères sont greffées sur la surface) et « *grafting from* » (lorsque les chaînes de polymères sont synthétisées depuis la surface).^o

Dans un premier temps, nous pouvons utiliser la technique de « *grafting from* ». Avec cette voie de synthèse les chaînes de polymères se forment à partir des tubes greffés avec un amorceur de polymérisation préalablement introduit sur les nanotubes. L'avantage de cette technique vient du fait qu'en connaissant la quantité d'amorceurs greffés, on peut contrôler la taille des chaînes de polymères. Ainsi, la gêne stérique est minimisée et de fortes densités de greffage peuvent être obtenues.²⁹ Une autre voie de synthèse utilise la technique de « *grafting to* ». Celle-ci est basée sur le greffage de chaînes de polymères déjà formées sur les tubes. Les chaînes (en fonction de leurs longueurs) sont plus encombrantes que des monomères seuls. L'encombrement stérique autour des sites de greffage est plus important comparé à la méthode précédente. L'avantage du *grafting to* vient du fait que le polymère peut être caractérisé avant le greffage. Quelle que soit la technique envisagée, la nature chimique du polymère a été choisie pour offrir en plus de l'isolation électrique une excellente affinité avec l'électrolyte. Dans ces conditions, nous pensons que les chaînes seront mieux déployées à la surface des NTC. Ainsi, nous avons décidé de synthétiser des monomères de type acrylate d'imidazolium, par exemple, permettant de conduire à des poly(liquides ioniques) ou PILs.

1. Synthèse de monomères précurseurs de poly(liquides ioniques)

La synthèse de liquides ioniques est largement décrite dans la littérature.³⁰⁻³⁴ Pour un usage en batterie on cherche à rendre les ions les plus mobiles possible et donc utiliser des paires d'ions faibles. Dans cette optique il est intéressant de travailler avec un sel d'imidazolium qui possède une charge positive très délocalisée. Pour les mêmes raisons, nous avons utilisé le

^o Schéma issu des travaux de Wang *et al.*²⁹

contre anion trifluoromethanesulfonimide (TFSI) où la charge négative est également très délocalisée. Sur cette base imidazole/TFSI nous avons ajouté des motifs polymérisables. Afin de préparer des monomères compatibles avec un processus de polymérisation radicalaire, nous avons choisi de préparer des dérivés de type acrylates, méthacrylates ou styrènes. Les protocoles des réactions permettant d'obtenir ces monomères sont décrits en annexe. Toutefois un exemple de synthèse en 5 étapes conduisant au précurseur TNM11 est détaillée dans les figures suivantes.

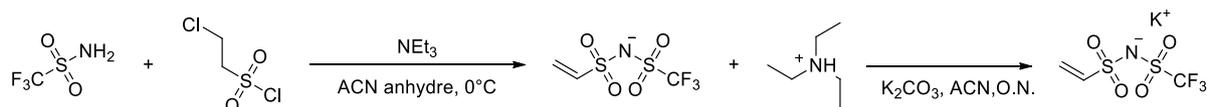


Figure 46. Synthèse en deux étapes du vinylTFSI. Après purification le produit obtenu est immédiatement utilisé pour l'étape suivante ($\eta = 60\%$).

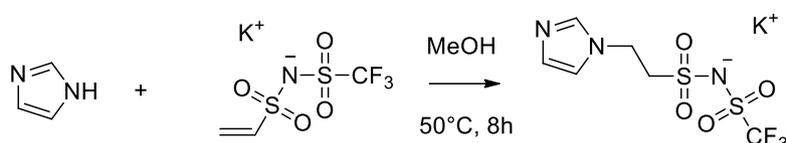


Figure 47. Synthèse de l'imidazole-1-ethylTFSI K. Après purification, le produit est utilisé directement dans l'étape suivante ($\eta = 99\%$).

D'après la Figure 47, on voit qu'il est possible de greffer le contre anion TFSI directement sur l'imidazole. Dans notre cas, nous devons encore ajouter la fonction polymérisable. Cette étape est décrite sur la Figure 48 ci-dessous.

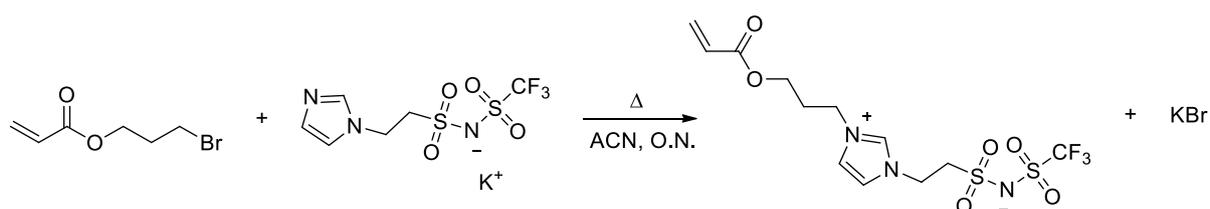


Figure 48. Synthèse du zwitterion 1-ethyltrifluoromethanesulfonimide-3-acryloylpropylimidazolium que l'on abrégera TNM11 par la suite. KBr est éliminé par filtration ($\eta = 99\%$ d'où $\eta_{\text{tot}} = 59\%$).

Ce zwitterion, en polymérisant, va créer des chaînes où les charges positives et négatives sont alternées sur le motif polymérique. Dans ces conditions on peut s'attendre à de fortes interactions ioniques entre les chaînes de polymères, ce qui devrait permettre une bonne tenue mécanique du polymère obtenu. Les interactions électrostatiques attractives et répulsives sont deux types d'interactions majeures dans les polymères zwitterions. Ces interactions électrostatiques peuvent avoir un impact sur la conformation des chaînes de

polymères mais aussi sur leur propriété mécanique. Soumises à des interactions électrostatiques attractives, les chaînes adoptent une conformation effondrée alors que par qu'en réaction à des interactions électrostatiques répulsives, elles adoptent une conformation étendue.

Les monomères synthétisés sont tous dotés du même squelette imidazolium. Les atomes d'azote présents sur les cycles imidazoles, en se substituant à des halogènes sur les chaînes latérales, permettent d'obtenir le motif décrit sur la Figure 49.

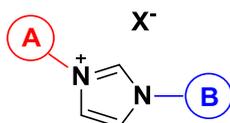


Figure 49. Motif imidazolium de base des monomères synthétisés. Le groupe A correspond à la fonction polymérisable et le groupe B à des chaînes organiques qui varient d'un monomère à l'autre. Le contre anion X est issu de la substitution d'un groupement partant halogéné sur la chaîne A.

On peut ensuite échanger le contre anion halogéné avec des sels de LiTFSI pour obtenir un contre anion TFSI⁻. Dans le souci d'homogénéiser les espèces présentes dans le système, nous obtenons ainsi un monomère dont le contre anion est le même que celui des liquides ioniques et des sels de lithium utilisés. De plus, ce contre anion est plus favorable que les halogènes, puisque moins réactif au contact du lithium métal.³⁵ Pour fonctionnaliser la membrane de NTCs (Figure 50), nous avons synthétisé les monomères suivants :

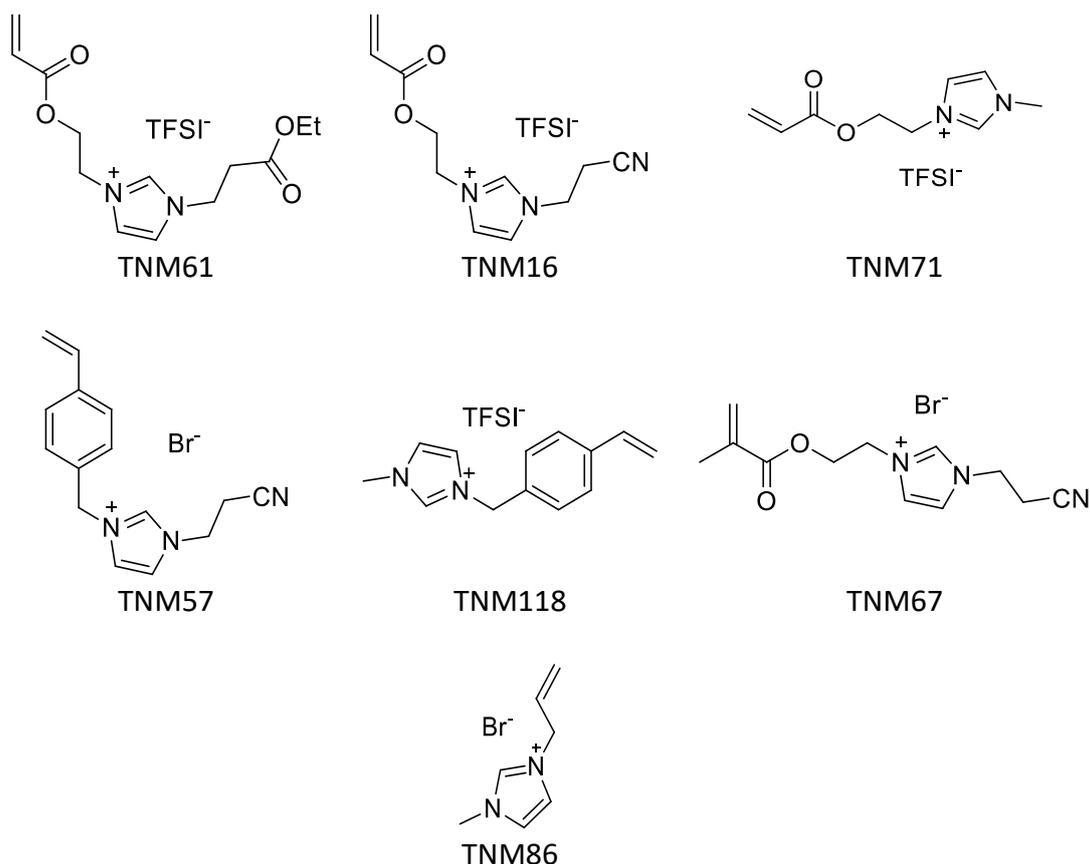


Figure 50. Monomères synthétisés pour grafting to ou grafting from sur les NTC.

Les monomères TNM67 et TNM57 sont instables et conduisent à des réactions de polymérisation non-souhaitées. Malgré l'ajout d'un inhibiteur de polymérisation (100 ppm de 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol (TTBP)) au cours de la synthèse, il n'a pas été possible de l'isoler. Le TNM86 a pu être préparé mais nous n'avons pas pu le polymériser par voie radicalaire. Les autres monomères ont été isolés et leur polymérisation a été réalisée avec succès.

2. Greffage et caractérisation

Le greffage des monomères de fonctionnalisation sélectionnés ci-dessus s'est fait en plusieurs étapes. Avant de détailler chacune des étapes, un schéma général permet d'introduire la stratégie.

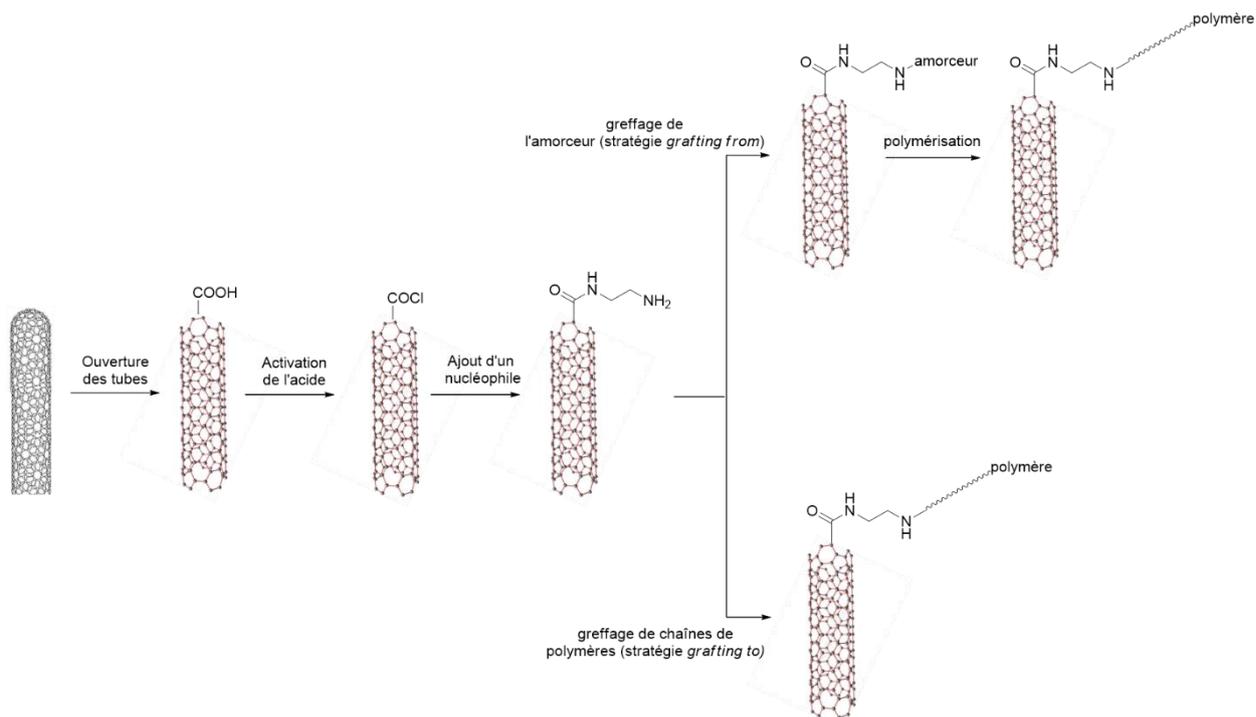


Figure 51. La stratégie de greffage diffère selon la mise en œuvre de la méthode de grafting from ou de grafting to.

Le premier défi du greffage était d'ouvrir les tubes de carbone et de les fonctionnaliser. Que ce soit en utilisant un bain d'acide ou un traitement au plasma, cette étape a été maîtrisée. Comme nous l'avons observé en infrarouge, des fonctions -COOH sont présentes au sommet des tubes. L'étape suivante consiste à activer ces fonctions acides pour les rendre plus réactives. Pour atteindre cet objectif nous avons choisi de transformer l'acide carboxylique en chlorure d'acyle au moyen d'un chlorure de thionyle, dans l'acétate d'éthyle à reflux. La réaction d'activation est décrite sur la Figure 52.

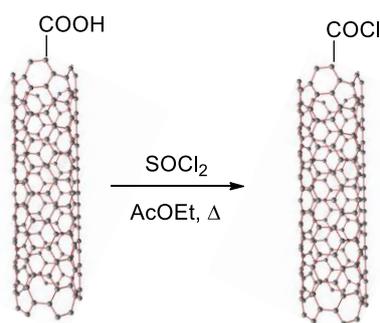


Figure 52. Activation des fonctions acides carboxyliques présentes à la surface des NTCs, avec du chlorure de thionyle, dans l'acétate d'éthyle au reflux.

Cette réaction a été suivie par FT-IR ainsi qu'avec un MEB couplé à des rayons-X à dispersion d'énergie (EDX). Cette dernière technique permet de connaître la composition élémentaire de

la surface de l'échantillon observé. Dans notre cas, l'efficacité de la réaction a été analysée en observant l'apparition du pic correspondant à la présence de l'atome de chlore.

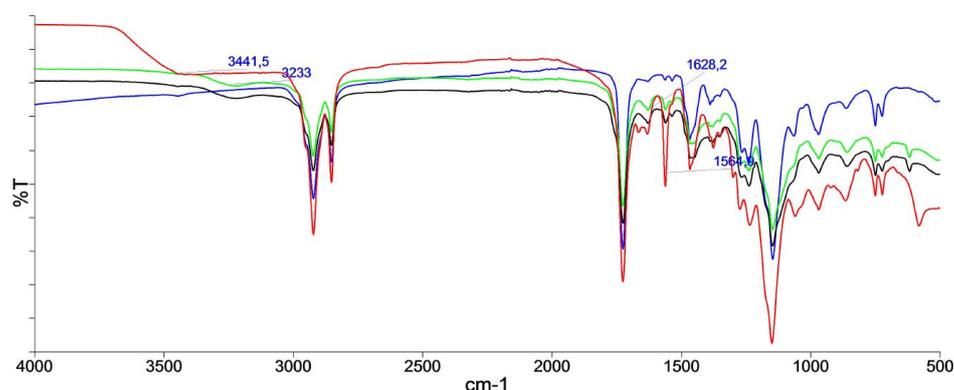


Figure 53. Spectre infrarouge de la membrane après activation de la fonction acide. Les courbes noires et vertes représentent les deux faces d'une membrane, la courbe bleue correspond à la comparaison avec une autre membrane fonctionnalisée de la même façon et la courbe rouge correspond à la membrane de référence avant traitement au chlorure de thionyle.

Ces spectres ont été obtenus avec les membranes de méthacrylate TNM19 obtenues par photo-polymérisation. Nous constatons ici que les pics liés à la matrice de polymère n'évoluent que très peu. En revanche, on remarque que, sans disparaître complètement, la bande à 3400 cm⁻¹ correspondant aux fonctions -OH de l'acide est significativement moins intense. Ce résultat suggère que la réaction n'est pas totale et qu'un certain nombre de liaisons O-H subsistent. De la même manière, l'intensité du pic à 1560 cm⁻¹ - correspondant à la liaison C=O de la fonction acide - est moins intense. Aux alentours de 1630 cm⁻¹ on note une évolution des pics pouvant être attribuée au chlorure d'acyle. Toutefois ces pics ne sont pas suffisamment intenses pour affirmer avec certitude la formation du chlorure d'acyle. Pour identifier la présence de chlore à la surface de la membrane, la caractérisation s'est donc poursuivie par des expériences de MEB-EDX.

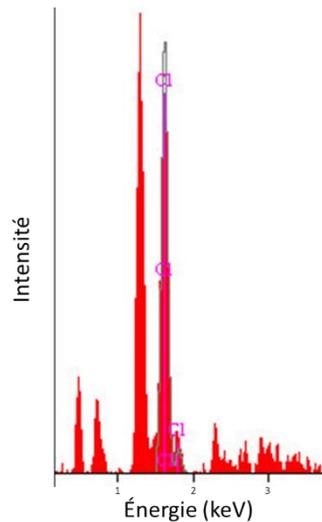


Figure 54. Spectre MEB-EDX de la membrane de NTCs après traitement avec le chlorure de thionyle. Le pic du chlore à l'intensité très marquée, permet de conclure quant à la présence de chlore à la surface de la membrane.

D'après le spectre (Figure 54) nous pouvons conclure la présence de chlore à la surface de la membrane. Nous avons donc estimé que l'étape d'activation des acides carboxyliques était un succès. Nous avons également tenté de remplacer le chlorure de thionyle par du chlorure d'oxalyle dans une réaction catalysée par le DMF. Cela n'a pas fonctionné dans notre cas. Ces deux réactions présentent toutefois le désavantage de libérer de l'acide chlorhydrique. Cela pourrait expliquer l'augmentation de la fragilité de la membrane après traitement.

Les étapes suivantes visent à fonctionnaliser la surface des NTCs par une fonction amine nucléophile. En fonction de la stratégie de polymérisation choisie (*grafting from* ou *grafting to*) il sera possible de substituer cette fonction amine à un groupe partant sur l'amorceur de polymérisation ou sur la chaîne de polymères déjà synthétisée. La première stratégie permet d'obtenir une fonction amide primaire non-substituée ($R-CONH_2$) pour la réduire ensuite en amine. Dans un premier temps, nous avons utilisé une solution d'ammoniac (de l'ammoniac (NH_3) gazeux (35% en masse) en solution dans de l'eau) pour obtenir l'amide voulue. Le protocole expérimental s'inspire des travaux de Mostazo *et al.*³⁶ Dans notre cas, il faut veiller à ne pas dépasser le point d'ébullition de la solution d'ammoniac (37,7°C) pour éviter sa volatilisation. La réaction dure plusieurs jours. Comme pour l'étape précédente nous avons caractérisé la réaction par IR et MEB-EDX.

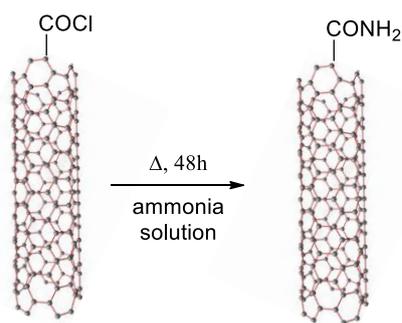


Figure 55. Fonctionnalisation du chlorure d'acyle avec de l'ammoniaque (addition - élimination) pour obtenir un amide primaire.

Cette voie de synthèse n'est toutefois pas la plus rapide. En effet, il faut ici deux étapes pour obtenir la fonction amine qui va permettre les substitutions nucléophiles suivantes. La membrane de NTCs résiste aux solvants organiques, aux acides concentrés, à la température... Mais les étapes successives de fonctionnalisation la fragilisent. Chaque étape rajoute des traitements et des manipulations qui augmentent le risque de détériorer l'intégrité de la membrane. Il faut donc viser la synthèse la plus courte pour fonctionnaliser cette surface. Dans cette optique nous avons remplacé l'ammoniaque par de l'éthylène diamine. Tandis qu'une des amines terminales de ce réactif réagit avec le chlorure d'acyle, l'autre sera disponible pour les réactions suivantes.

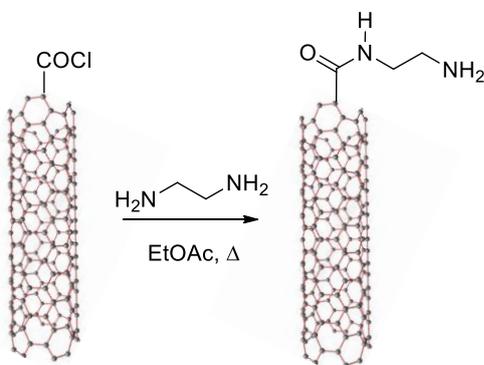


Figure 56. Fonctionnalisation du chlorure d'acyle avec de l'éthylène diamine (addition - élimination) pour obtenir un amide et surtout une amine primaire terminale.

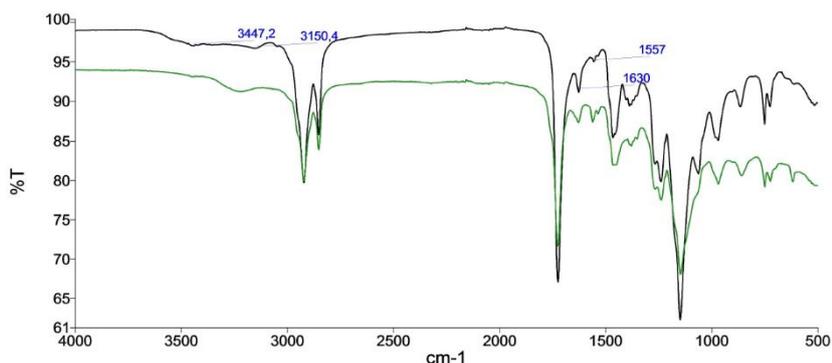


Figure 57. Spectre IR (en noir) de la membrane après la réaction avec l'ammoniaque. En vert le spectre de la membrane chlorée de référence.

Sur le spectre de référence, nous observons une bande de faible intensité aux alentours de 3200 cm^{-1} pouvant correspondre aux fonctions acides ou alcools qui n'ont pas réagi. Après l'addition de l'éthylène diamine, on constate que les bandes associées à ces fonctions ont disparu. On observe maintenant 2 pics centrés sur 3150 et 3450 cm^{-1} . Ces pics peuvent être associés aux liaisons -NH impliquant les deux azotes de l'éthylène diamine. On peut noter des différences d'intensité entre les pics de C=O entre 1500 et 1600 cm^{-1} mais ils restent toutefois très similaires d'une membrane à l'autre. A partir du spectre EDX, il est possible de conclure que des atomes de chlore sont présents à la surface de la membrane. Cependant l'intensité de ce pic est fortement affectée - comparée à celle de la Figure 54 - alors que la quantité d'azote a, elle, notablement augmenté. Il est difficile de suivre l'évolution de la réaction et le taux de conversion des chlorures d'acyles.

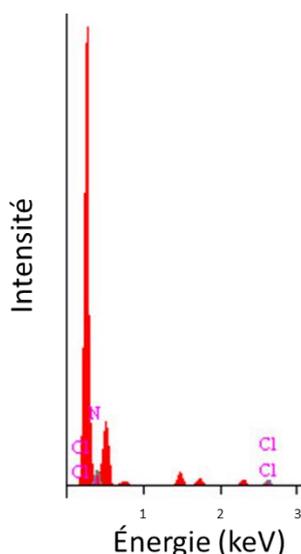


Figure 58. Spectre MEB-EDX de la membrane de NTCs après traitement avec l'éthylène diamine. Les pics du chlore sont moins intenses que sur le spectre de référence (Figure 54) tandis que de l'azote apparaît à la surface de la membrane.

Nous avons montré au travers de ces étapes qu'il était possible de fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec des groupes nucléophiles, comme des amines par exemple.

Les spectres précédents ont été mesurés avec la fonctionnalisation de la membrane de méthacrylates photo-réticulés. Mais la membrane époxy a subi les mêmes étapes de fonctionnalisation. Les différents spectres IR enregistrés après chacune des étapes de la fonctionnalisation sont présentés sur la Figure 59.

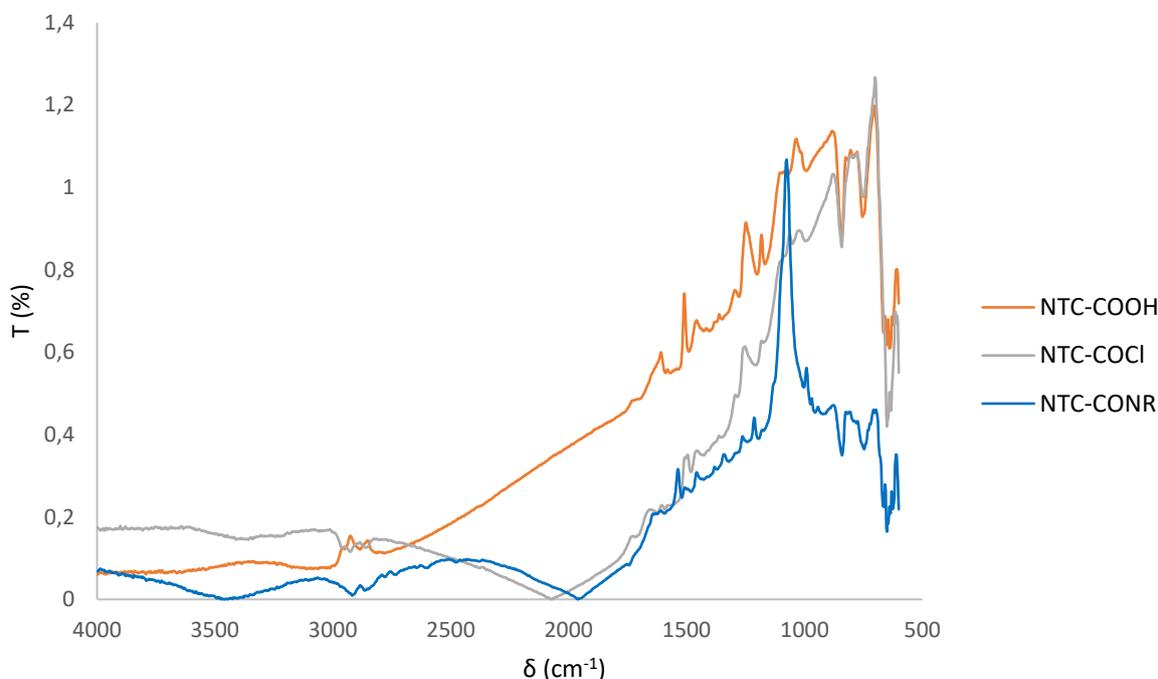


Figure 59. Spectres IR obtenus après chaque étape de fonctionnalisation. Le spectre orange correspond à la membrane après traitement plasma. On distingue la bande de l'acide carboxylique à 3100 cm^{-1} . Le spectre gris correspond à l'étape d'activation de l'acide en chlorure d'acyle. Le signal de COOH disparaît presque entièrement et une bande très large apparaît à 2100 cm^{-1} . Cette bande correspond aux liaisons C=O du chlorure d'acyle mais aussi à la présence de soufre. On peut d'ailleurs noter sur le spectre bleu que le soufre est toujours présent à la surface de la membrane après la réaction (et les lavages) avec l'éthylène diamine. Sur cette courbe bleue on constate une bande centrée sur 3400 cm^{-1} qui correspond aux N-H.

Au regard des résultats IR et MEB-EDX obtenus, on a réussi les premières étapes de fonctionnalisation. Dans le but d'avoir une forte densité de greffage sur les tubes, nous avons d'abord exploré la voie du *grafting from*. L'amorceur greffé sur les tubes est l'alcoxyamine MAMA-NHS. Cette dernière est obtenue par réaction de la N-hydroxysuccinimide (NHS) sur l'alcoxyamine MAMA-SG1 (aussi appelé blockbuilder®).³⁷ Utiliser une alcoxyamine comme amorceur de polymérisation permet de contrôler la taille des chaînes de polymères synthétisées par polymérisation radicalaire contrôlée, assistée par nitroxyde (NMP).³⁸ Le contrôle de la taille des chaînes de polymères est important : des chaînes trop courtes pourraient ne pas être suffisantes pour isoler les NTC des électrodes tandis que des chaînes trop longues pourraient obstruer les tubes par exemple ou modifier les propriétés électrochimiques du système et/ou les propriétés de transport.

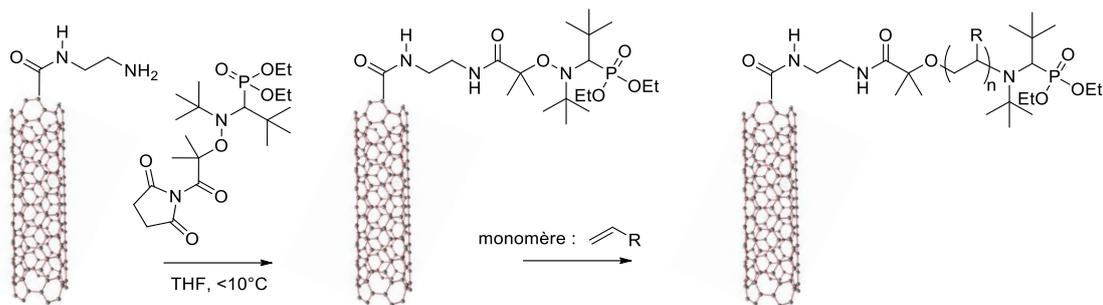


Figure 60. Grafting from d'une chaîne de polymères en contrôlant la polymérisation avec un amorceur nitroxyde à partir de la surface de la membrane. Le groupe R est utilisé pour représenter les monomères de liquides ioniques synthétisés au préalable.

Afin d'atteindre un compromis nous avons opté pour des polymères de taille relativement petite, de l'ordre de 2500 ou 5000 g/mol. Afin de déterminer la quantité d'amorceur greffée à la surface des tubes nous avons réalisé une analyse thermo-gravimétrique (ou ATG). Cette technique de caractérisation thermique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon au cours du temps, et lui imposant une rampe de température. Nous travaillons en deux temps : sous atmosphère d'azote premièrement puis avec une entrée d'oxygène. En connaissant la quantité de matière perdue associée à l'amorceur, on peut déterminer la quantité de matière greffée sur les tubes.

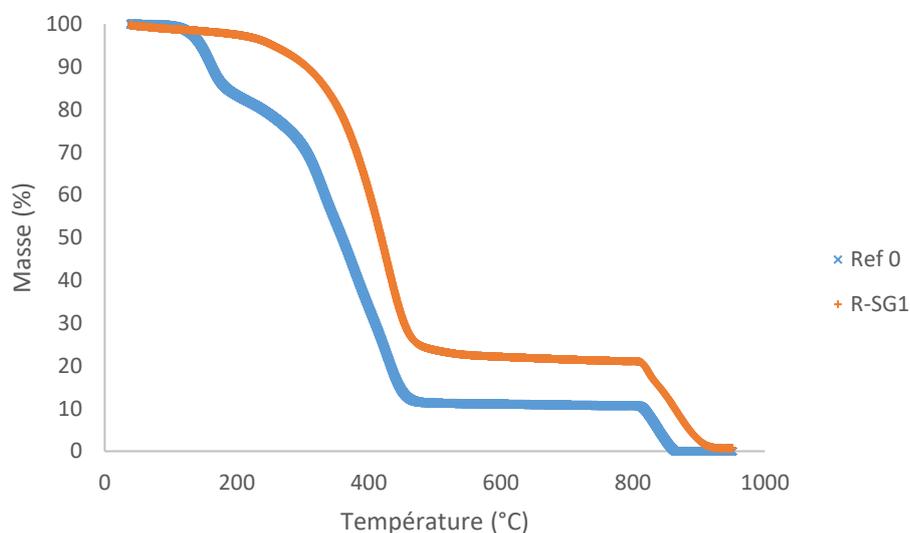


Figure 61. Courbe d'ATG obtenue pour la membrane de méthacrylate de référence (avant toutes les étapes de greffage) en bleue et après fonctionnalisation avec l'amorceur SG1 en orange.

Sur la courbe bleue de référence (Figure 61) nous observons un premier saut, aux alentours de 160°C, qui correspond aux monomères qui n'ont pas polymérisé. Ensuite le polymère réticulé est pyrolysé, ce qui correspond à la perte de masse avant 400°C. A la suite de ce traitement thermique, aucune matière organique ne subsiste sur l'échantillon. Au moment du

retour du système sous air (avec entrée d'oxygène donc) les nanotubes de carbone sont brûlés et tout l'échantillon est consommé. Sur la courbe orange de la même Figure 61, la perte de masse liée à l'amorceur ne peut pas être distinguée de la perte de masse totale de polymère. Les étapes successives ont éliminé les traces de monomères qui n'auraient pas réagi. On ne peut donc pas déterminer avec précision la quantité d'amorceur greffé. Les chaînes de polymères greffées ont la même signature que la matrice de polymère qui maintient les tubes alignés, l'ATG ne permet pas de remonter à des grandeurs comme la densité de greffage ou la quantité de polymère greffée. Cette étape du greffage et la stratégie du *grafting from* semblent donc difficiles à utiliser et à caractériser. Afin de pouvoir à minima contrôler la taille des chaînes greffées, nous avons donc décidé de suivre une stratégie de *grafting to*. Dans un premier temps, les monomères préalablement synthétisés sont polymérisés par NMP en utilisant le MAMA-NHS comme amorceur. Le taux de conversion x_i du monomère est déterminé par RMN en suivant le ratio du nombre de protons du polymère, par rapport au nombre de protons total.

$$x_i = \frac{H_p}{H_p + H_m} \quad \text{Eq. 3}$$

Pour rappel, nous visons des polymères de masses molaires 5000 g/mol. On contrôle la taille des chaînes ainsi que la dispersité (\mathcal{D}) par chromatographie à exclusion de taille dans le DMF (SEC-DMF) et en présence de sels de lithium LiBr.

monomère	x_i (RMN)	M_n exp (g/mol) (SEC)	\mathcal{D} (SEC)
TNM11	90%	5600	1,20
TNM61	86%	/	/
TNM71	70%	/	/
TNM118	/	/	/

Tableau 2. Taux de conversion, Masse molaire et dispersité mesurés par RMN et SEC pour les monomères de poly(liquides ioniques) synthétisés.

Pour les polymères 61, 71 et 118, le pic du polymère est élué avec le pic de fin de colonne. Il se confond donc avec le solvant ce qui ne permet pas d'estimer les masses molaires. Cela peut être expliqué par les petites tailles de polymères attendues ainsi que par la présence d'espèces chargées. Les chromatogrammes SEC-DMF sont présentés sur la Figure 62 qui suit.

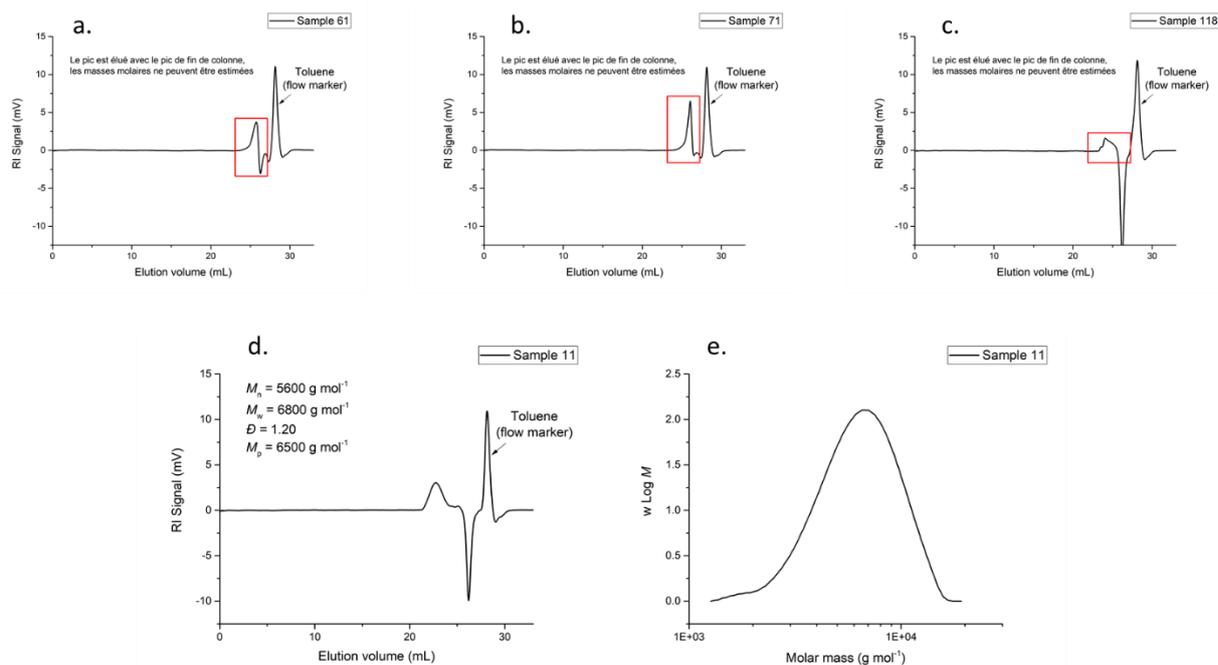


Figure 62. Les chromatogrammes obtenus en SEC-DMF avec LiBr pour a. le polymère 61 ; b. le polymère 71 ; c. le polymère 118 ; d. le polymère 11. Pour les trois premiers spectres, le signal du polymère est élué avec le pic de fin de colonne. e. répartition statistique de la taille des chaînes de polymère 11.

Une fois les polymères caractérisés, ils peuvent être greffés sur les NTC. Cette dernière étape de fonctionnalisation est détaillée sur la Figure 63.

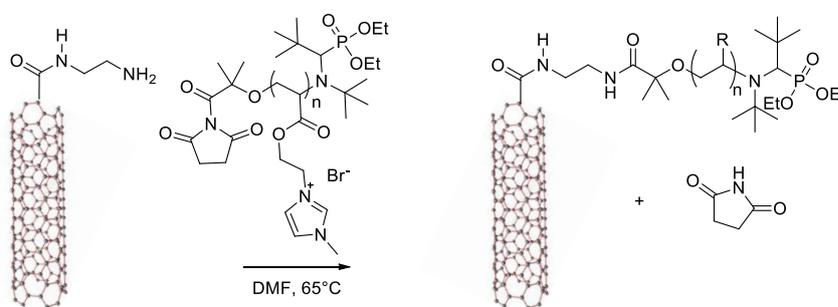


Figure 63. Grafting to du poly(liquide ionique) (ici TNM71-Br avant échange d'ions – avec contre anion Br⁻). L'amine s'additionne sur l'ester avec départ du NHS qui est bon groupe partant.

Avant d'opérer l'échange d'ions pour remplacer le Br⁻ par le TFSI⁻, nous avons greffé le polymère, alors appelé TNM71-Br, sur les tubes. Nous avons contrôlé la présence des atomes à la surface de la membrane par MEB-EDX.

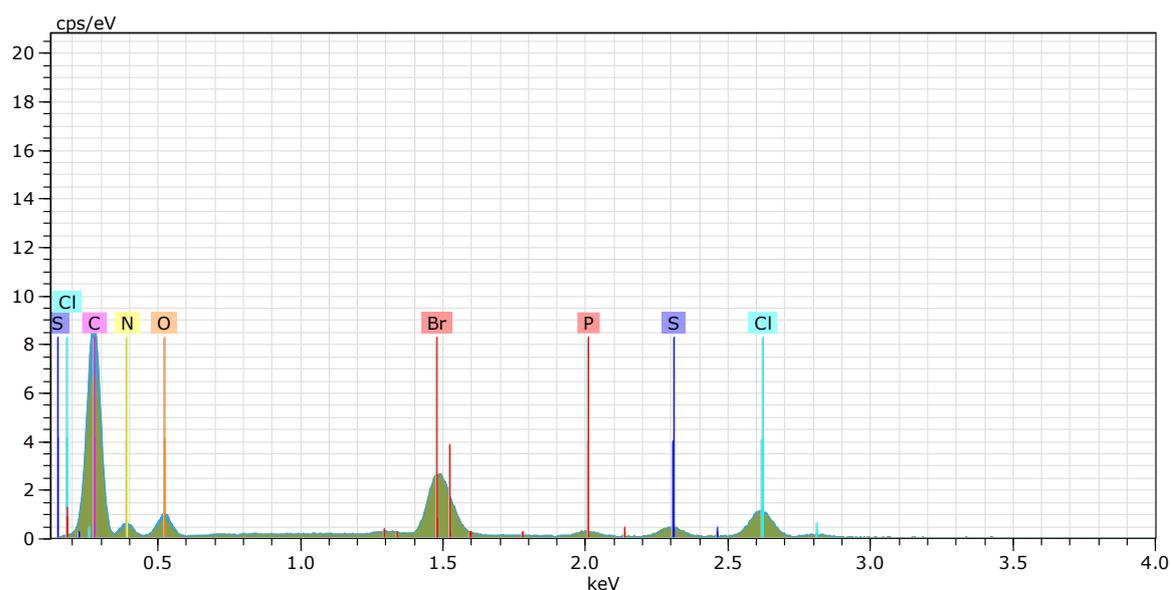


Figure 64. Spectre EDX de la membrane après greffage avec poly(liquide ionique) TNM71-Br

Bien que les pics du chlorure de thionyle adsorbés sur la membrane soient toujours visibles, on observe également la présence de pics correspondant aux atomes de brome et de phosphore. Ces atomes proviennent directement de la chaîne polymère greffée. On peut donc affirmer que du poly(liquide ionique) est présent à la surface de la membrane. S'il n'a pas été possible de connaître la quantité de polymère greffée, notre stratégie a permis d'obtenir le séparateur attendu.

Comme évoqué précédemment, la membrane TNM19 obtenue par photo-réticulation de méthacrylates se détériore avec la succession de traitements chimiques. Pour la suite nous l'avons donc éliminée et remplacée au profit de la membrane à base de résine époxy. Dans ce cas, l'excès de polymère à la surface des tubes est éliminé par abrasion mécanique. Dans un dernier essai de fonctionnalisation nous avons tenté de greffer du POE sur la membrane de résine époxy. Les tubes ont été traités dans un réacteur à plasma pour obtenir les fonctions COOH à leur tête. Ensuite, on obtient également la fonction chlorure d'acyle en faisant réagir du chlorure de thionyle sur la membrane. De même, nous pouvons obtenir une fonction amine terminale par réaction avec de l'éthylène diamine. La caractérisation en IR de ces étapes est identique aux spectres de la Figure 59. Une fois la membrane fonctionnalisée par des fonctions amines, un POE avec une terminaison époxy est greffé de manière covalente à la membrane. On obtient aussi une surface fonctionnalisée avec un polymère conducteur ionique mais isolant électrique qui pourra aussi être utilisée en électrochimie.

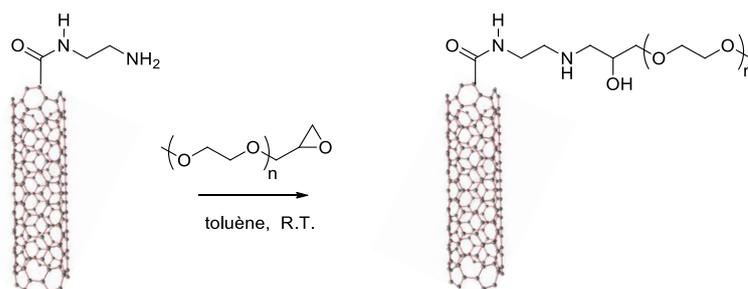


Figure 65. Fonctionnalisation de la surface des NTCs avec des chaînes de POE-époxy (2500 g/mol ou 5000 g/mol).

Avec le POE nous n'ajoutons pas de nouvel atome détectable par MEB-EDX (on ajoute uniquement du carbone et de l'oxygène, qui étaient déjà présents auparavant).

Pour conclure cette partie greffage, nous avons réussi à greffer à la surface des tubes une fine couche de polymères conducteurs ioniques et isolant électrique. Plus particulièrement, ce sont six membranes - fonctionnalisées via la technique du *grafting to* avec les poly(liquides ioniques) issues des monomères TNM11, TNM61, TNM71 et TNM118 ainsi qu'avec des courtes chaînes de POE ($M_n = 2500$ et 5000 g/mol) - qui ont été préparées. L'étape suivante a consisté à procéder à l'imbibition des nanotubes de carbone par des liquides ioniques chargés en LiTFSI.

V. Remplissage de membranes NTCs par le liquide ionique

Pour atteindre un confinement optimal de l'électrolyte, nous avons introduit les membranes (avec des tubes débouchant des deux côtés) dans un tricol. Le ballon est pompé sous vide puis on rajoute le liquide ionique avec une seringue, à travers un septum.

1. Choix du liquide ionique et du sel de lithium utilisés

Les sels de lithium bis(trifluorométhane) sulfonimide (LiTFSI) présentent une bonne conductivité ionique ($2,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ contre $2,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour le LiPF_6).³⁹ Ils sont également stables électrochimiquement et thermiquement.⁴⁰ De plus, ils sont résistants à l'humidité contrairement à d'autres sels fluorés dont le contact avec de l'eau peut conduire à la libération de HF.⁴¹ La combinaison de ces propriétés les rends particulièrement sûrs pour une utilisation en batterie. La principale limitation à leur utilisation systématique dans les électrolytes commerciaux est leur propriété de passivation de l'aluminium qui ne permet pas de les utiliser avec des collecteurs de courants légers à faible prix qui sont souvent composés d'aluminium. Ici, nous allons utiliser des collecteurs de courant en acier inoxydable, cet inconvénient ne nous impacte donc pas. Pour la suite de ce travail, nous utiliserons uniquement du LiTFSI.

Parmi les LI ternaires, les imidazolium manifestent une meilleure conductivité ionique que les pyrrolidinium ou que les piperidinium.⁴² Ici, nous nous sommes donc concentrés sur une seule famille de LI : les imidazolium. Les simulations de dynamique moléculaire, suggèrent que la taille des chaînes alkyles⁴³ contrôle les effets du confinement. Nous avons ainsi considéré deux longueurs de chaîne alkyle : i) une chaîne à 4 carbones, le 1-butyl-3-

méthylimidazolium bis(trifluormethane) sulfonimide (BMIMTFSI) et *ii*) une chaîne à 8 carbones, le 1-octyl-3-méthylimidazolium bis(trifluormethane) (OMIMTFSI). Le contre anion TFSI choisi est le même que le contre anion des sels de Li. Nous travaillons donc sur un système ternaire.

D'après Seki *et al.*, la quantité optimale de sels de lithium dans un LI est comprise entre 0,3 et 0,5 M.⁴⁴ Toutefois, Diaw *et al.* ont montré qu'une concentration minimale de 1M de sels de lithium est nécessaire pour éviter la polarisation des électrodes avec des gradients de concentration en lithium dans l'électrolyte.⁴⁵ Nous avons donc choisi de travailler avec 1M de LiTFSI.

L'ajout de LiTFSI dans les LI a été suivi en DSC. En raison d'un problème technique sur ces équipements au SyMMES, Les expériences ont été réalisées par M. Bombled du laboratoire Léon Brillouin au CEA-Saclay. Les spectrogrammes du OMIMTFSI avec et sans sels de lithium sont présentés sur la Figure 66.

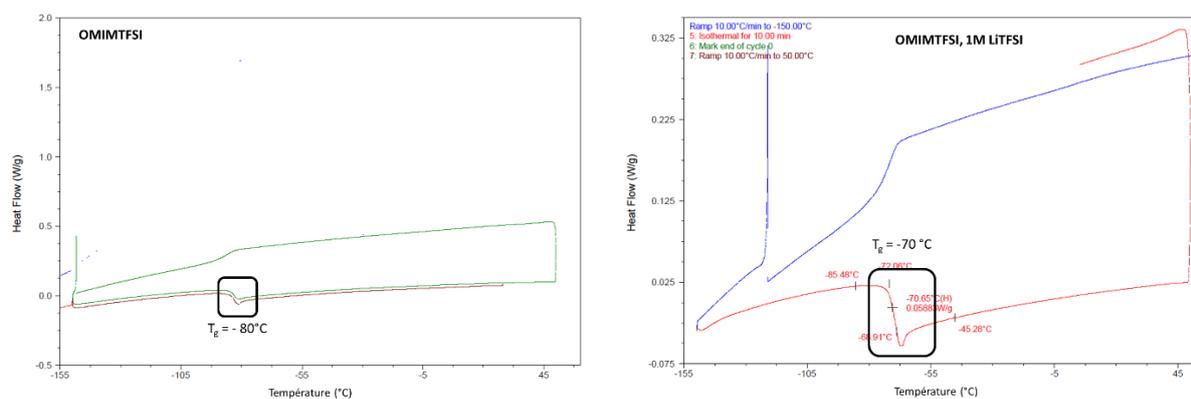


Figure 66. Spectrogrammes DSC (Exo up, 10 K.min⁻¹) du OMIMTFSI avec (à droite) et sans sel de lithium (à gauche). L'ajout de LiTFSI augmente la T_g de 10°C.

2. Microscope électronique en transmission (TEM)

Chen *et al.* ont synthétisé des NTC monoparois dans lesquels ils ont confinés un liquide ionique : du Me₃NEtOH ZnCl₃.⁴⁶ En fonction du diamètre du tube, ils ont observé par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) des structurations différentes (Figure 67).

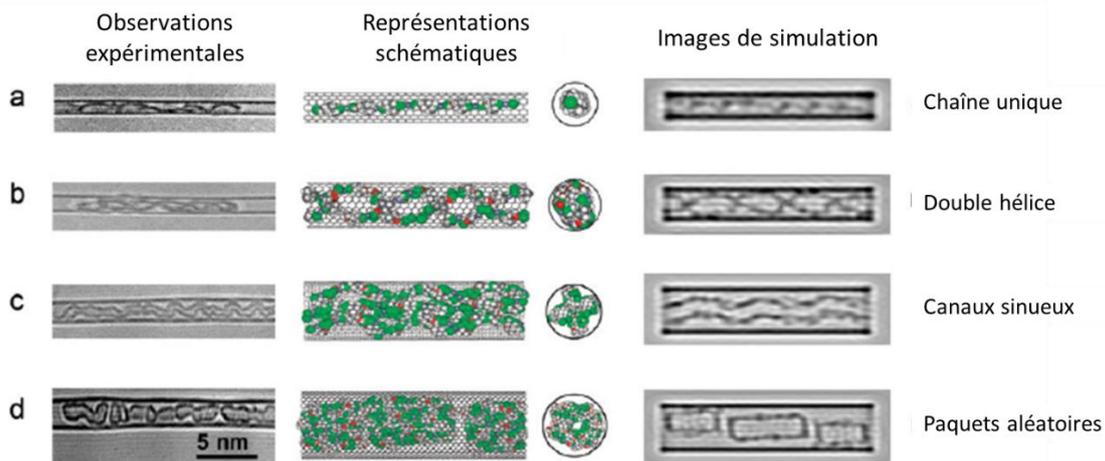


Figure 67. Comparaison des observations TEM expérimentales (à gauche) et modélisées (à droite) du LI $Me_3NEtOH ZnCl_3$ dans un nanotube de carbone monoparoï. Les diamètres des tubes sont a. 1,2 ; b. 1,4 ; c. 1,8 et d. 2,1 nm. ⁴⁶

Le diamètre des tubes synthétisés dans ce travail (4 nm) est plus grand que ceux de Chen *et al.* et ce sont des NTC multiparoï (entre 2 et 4). Le liquide ionique est également différent. Il est donc intéressant d'adopter leur démarche pour identifier des structurations particulières du BMIMTFSI et du OMIMTFSI dans ces tubes. Les échantillons doivent être suffisamment fins pour être observés en transmission. Après une formation dispensée par Dr F. Saint Antonin du CEA-LITEN, nous avons dans un premier temps travaillé avec un cryo-microtome pour découper des tranches de 50 à 80 nm d'épaisseur dans la membrane.

Le principe du microtome est simple. Une lame de diamant vient couper la surface de l'échantillon. La lame est légèrement inclinée et la texture de la face de l'échantillon (qui est en contact avec le diamant) est extrêmement importante. Il est nécessaire d'avoir des faces plates pour ne pas dégrader le tranchant de la lame et risquer d'arracher l'échantillon. Toutes ces coupes successives ont lieu dans un bain d'azote liquide. Une fois les copeaux d'échantillons usinés à la taille voulue, les place sur une grille TEM en cuivre. Les étapes de découpe jusqu'au prélèvement des lamelles sont schématisées sur la Figure 68. Toutes ces étapes ont lieu dans l'azote liquide et il est primordial de bien respecter la chaîne du froid pour ne pas risquer de condenser de l'eau et de polluer la mesure.

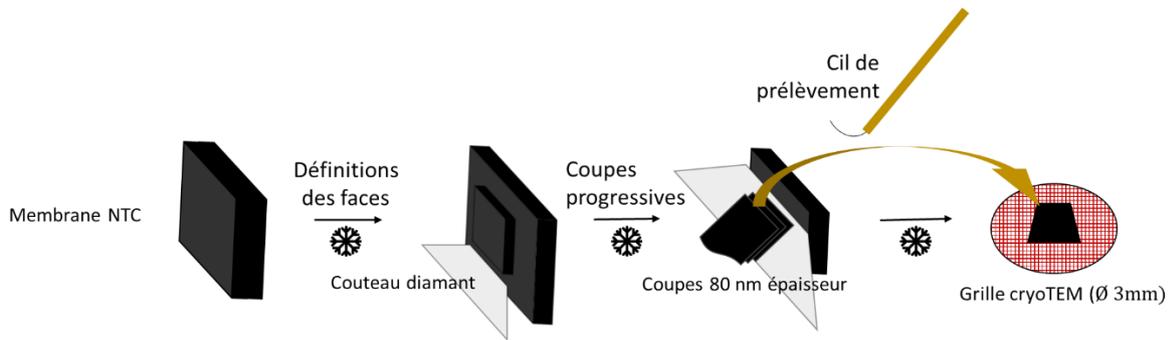


Figure 68. Découpe en cryo-microtomie. La membrane de NTC est placée sur un porte échantillon dans un bain d'azote liquide. Un premier couteau à lame de diamant vient usiner l'échantillon de manière à avoir des faces parfaitement planes et polies. Ensuite une autre lame plus fine vient découper des lamelles de 50 à 80 nm d'épaisseur dans l'échantillon préalablement préparé. Les lamelles sont prélevées avec un cil et déposées sur une grille TEM. Cette étape est particulièrement délicate puisqu'il ne faut surtout pas réchauffer l'échantillon.

Les nanotubes ont été préalablement remplis sous vide avec des liquides ioniques. Dans le cryo-TEM FEI titan pico que nous avons utilisé, nous voulions observer les tubes en vue en coupe. Idéalement nous voulions profiter du contrôle du remplissage des tubes pour tenter d'observer les structures cylindriques concentriques, discutées dans l'introduction de ce manuscrit.⁴⁷ Cependant les résultats sont décevants. Les tubes sont trop résistants et s'arrachent au lieu d'être coupés nets. Il est donc difficile d'obtenir des lamelles suffisamment fines. Les observations que l'on a pu faire, lorsque des tubes sont accessibles, ne montrent pas de liquide ionique dans les tubes comme on le voit sur les images qui suivent (Figure 69).

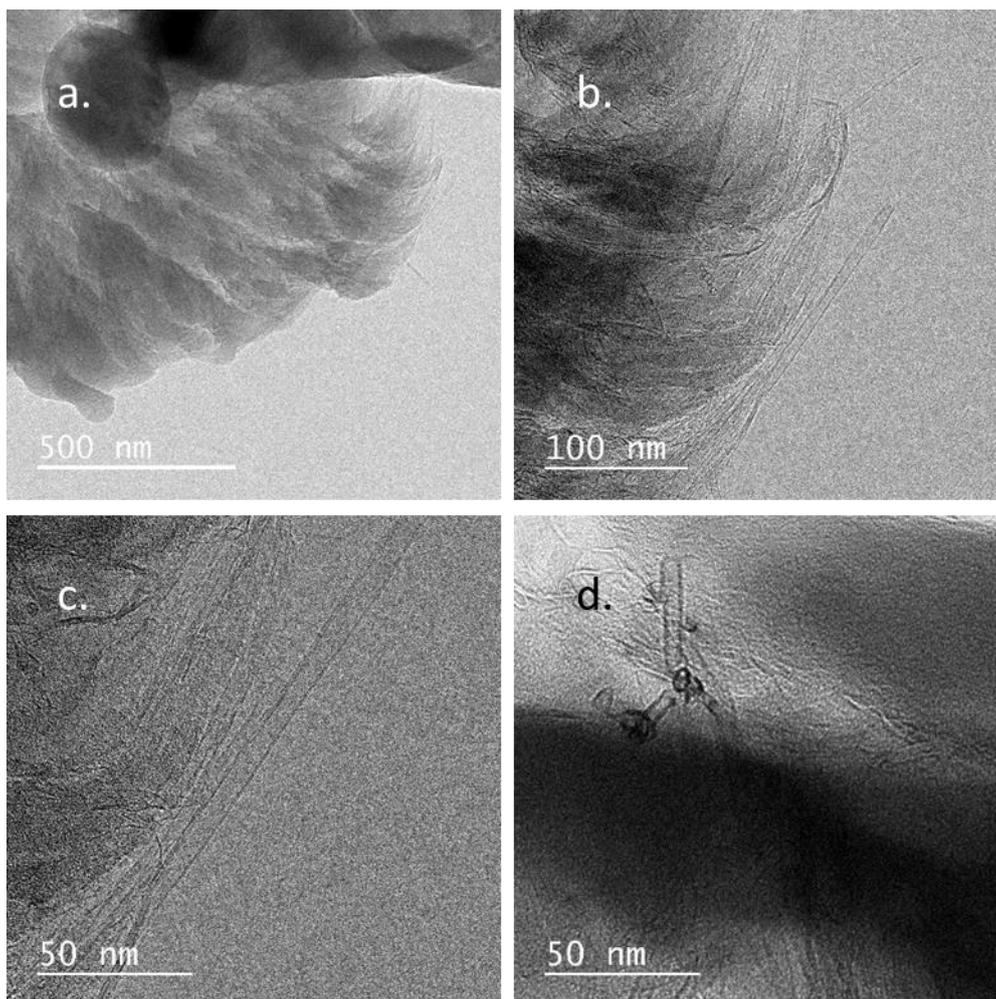


Figure 69. Images cryo-TEM obtenues après découpe de la membrane au cryo-microtome où a. on voit le copeau de tubes coupés ; b. quelques tubes qui dépassent ; c. un tube vide ; d. une vue en coupe des tubes dont l'épaisseur ne permet pas l'observation plus détaillée.

Le TEM n'est donc pas dans notre cas une méthode permettant de s'assurer du remplissage des tubes. Il peut être intéressant pour observer des tubes dispersés mais notre membrane polymérique rend la préparation des échantillons TEM et donc l'observation difficile.

3. Imagerie neutrons

Nous avons contrôlé par imagerie neutronique le confinement des LI dans les NTC. Ces expériences d'imagerie ont été conduites à l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble) avec la collaboration d'Alessandro Tengattini. La cellule utilisée est un étau d'aluminium qui permet de maintenir la membrane de NTCs dans le faisceau polychromatique (blanc) délivré par le guide à neutrons N50. La partie supérieure de l'étau est percée, pour permettre d'y déposer une goutte de liquide ionique. Cette pièce communique avec la surface de la membrane. La partie d'aluminium inférieure de l'étau est également percée et reliée à une pompe à vide. Pour s'assurer que le LI ne peut passer d'une face de la membrane à l'autre qu'à travers celle-ci (*i.e.* pas par les côtés), deux joints toriques sont disposés sur chaque face. L'échantillon et ses joints sont maintenus fermement entre les mâchoires de l'étau par le serrage par 4 vis. Après le dépôt de LI dans le réservoir, on enregistre de façon continue l'intensité mesurée

dans le détecteur. Cette intensité est en partie due à une diffusion de faisceau polychromatique de neutrons. Cependant cette expérience est du type radiographie médicale : la source de contraste est la différence d'adsorption des différentes parties d'un échantillon composite. La résolution spatiale est d'environ 10 μm .

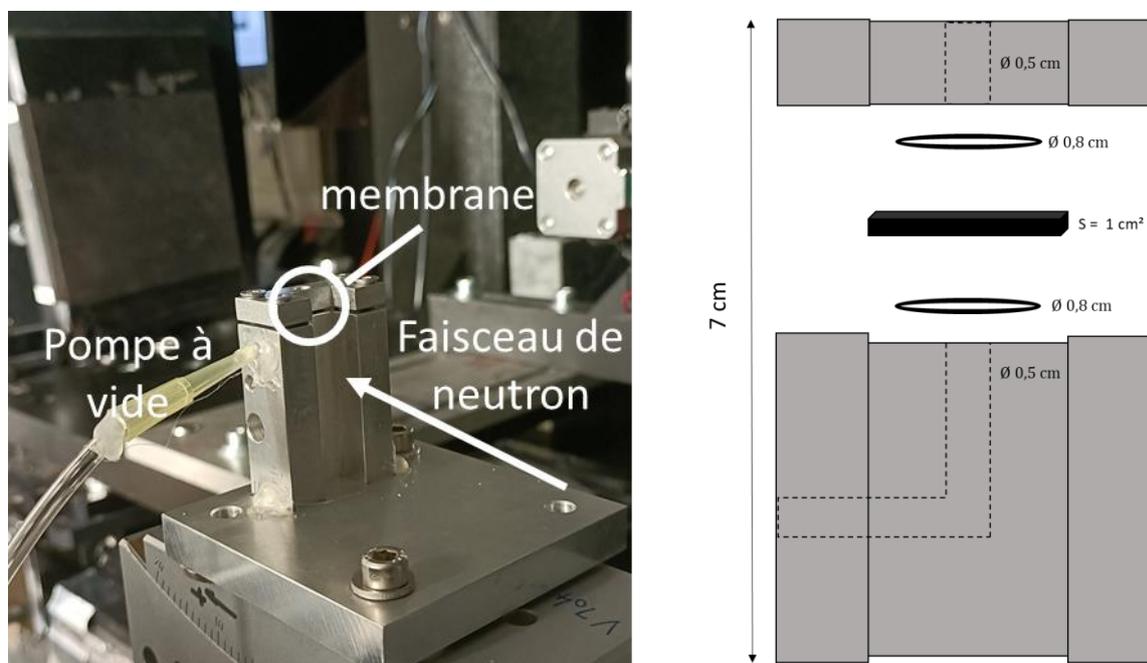


Figure 70. A gauche, photo de la cellule utilisée pour l'imagerie neutron. Un étai en aluminium est connecté à une pompe à vide. Quatre vis permettent de serrer les deux parties de l'étai. A droite, vue éclatée du système avec la membrane de NTC (parallépipède noir) et deux joints toriques (cercles noirs) qui isolent chaque face de la membrane. La mâchoire supérieure de l'étai est percée pour permettre d'y déposer du liquide ionique et lui donner accès à la surface supérieure de la membrane. La mâchoire inférieure est connectée à une pompe à membrane qui crée une dépression d'environ 100 mbar entre les deux faces de l'échantillon.

Pour singulariser la membrane du LI nous avons tiré profit du fort effet isotopique hydrogène/deutérium sur les sections d'adsorption des neutrons (σ_a) : $\sigma_a(H) = 3.33 \cdot 10^{-1}$ barn et $\sigma_a(D) = 5.19 \cdot 10^{-4}$ barn (1 barn = 10^{-24} cm^2).

Nous avons ainsi travaillé avec des LI + 1M LiTFSI hydrogénés et une membrane de NTC préparée avec du polystyrène deutéré (PS-D). La matrice de polymère et le carbone des NTC ($\sigma_a(C) = 3.50 \cdot 10^{-3}$ barn) étant presque transparents aux neutrons, le contraste de l'image est dû à la présence de LI : il apparait en noir et la membrane et les NTC en gris. Notons que la présence de lithium ($\sigma_a(Li) = 70.5$ barn) dans le LI est assez favorable pour ces expériences d'imagerie.

L'expérience consiste à suivre au cours du temps l'évolution de l'intensité de l'image avec une résolution spatiale de 10 μm . On enregistre une image toutes les 2 secondes.

Dans un premier temps nous nous sommes assurés que l'électrolyte ne pénétrait pas la matrice de PS-D. Nous avons effectué la mesure d'une pastille de PS-D de 1 cm^2 , soit la taille de la membrane avec NTCs, dans l'étai. Nous avons alors mesuré l'évolution des images en fonction du temps. L'intensité intégrée de la zone de l'image correspondant au bas de la

membrane restant constante, nous pouvons conclure que le liquide ionique ne traverse pas la membrane et que celle-ci n'est donc pas poreuse aux liquides ioniques.

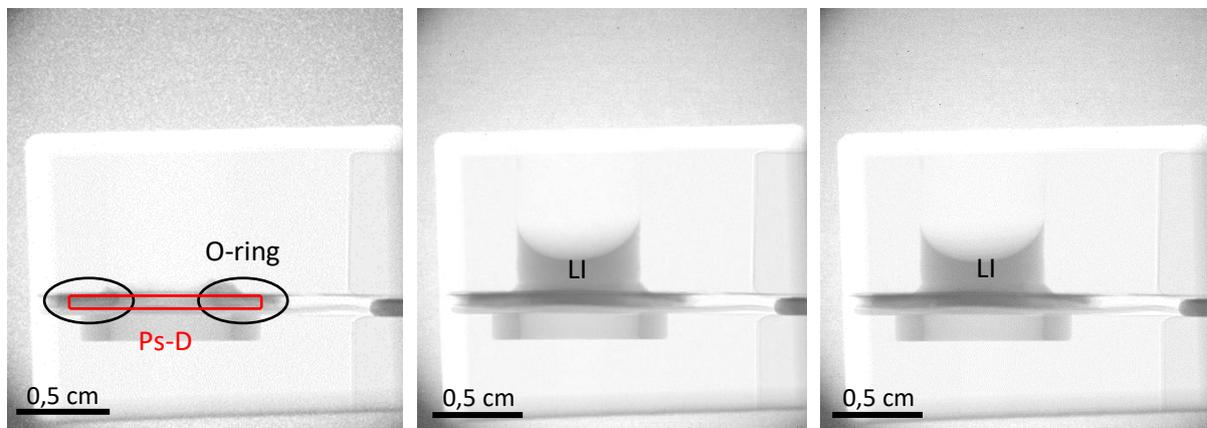


Figure 71. Imagerie neutron de la matrice de Ps-D serrée dans l'étau avant ajout de liquide ionique et après ajout (de gauche à droite, $t = 0\text{ s}$, 1000 s , 1500 s).

Nous avons ensuite répété ces prises de vues sur une membrane de NTC en PS-D au sommet de laquelle nous avons déposé de l'électrolyte dans le réservoir aménagé dans la mâchoire supérieure de l'étau. Dans ce cas, on constate que du liquide passe à travers la membrane puisque l'électrolyte apparaît à la base de l'échantillon (Figure 72, après 1500 s).

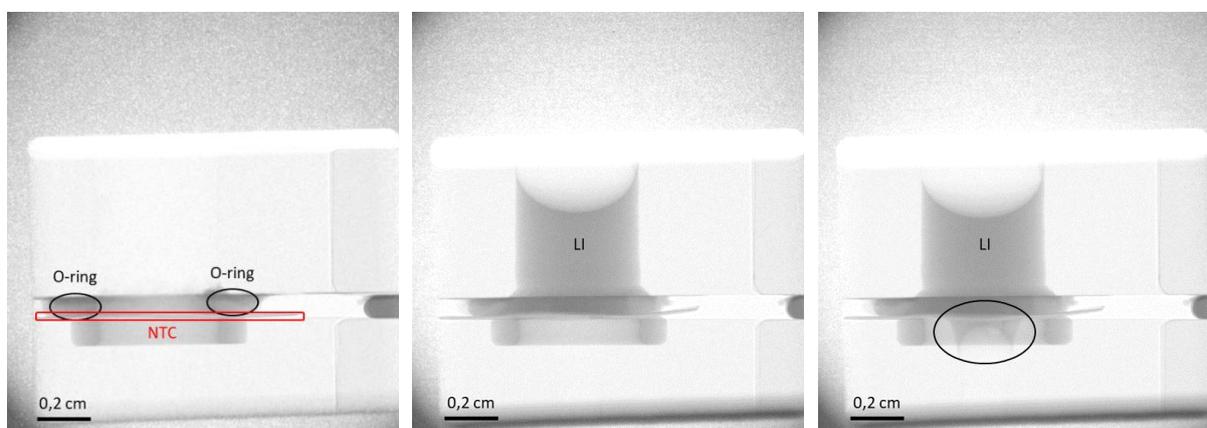


Figure 72. Imagerie neutron de la membrane de NTCs dans l'étau avant ajout de liquide ionique et après ajout, au cours du remplissage des tubes (de gauche à droite, $t = 0\text{ s}$, 1000 s et 1500 s). A droite on distingue de l'électrolyte « goutter » sous la membrane après l'avoir traversée de part en part.

Il est possible de quantifier le phénomène en traçant l'évolution de l'intensité intégrée de la zone de l'image correspondant à la base de la membrane en fonction du temps. Une diminution de l'intensité intégrée est imputable à une augmentation de l'adsorption des neutrons donc à la présence d'électrolyte dans cette zone.

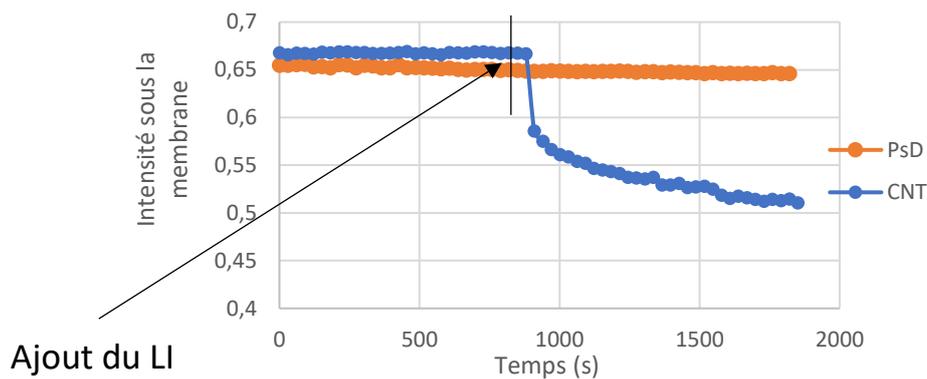


Figure 73. Evolution de l'intensité intégrée de la portion de l'image correspondant à la base de la membrane (Li = OMIMTFSI, 1M LiTFSI).

La Figure 73, montre que cette quantité est constante au cours du temps pour l'échantillon sans NTC, alors qu'elle diminue fortement dès l'ajout d'électrolyte sur la face supérieure de la membrane avec NTC. On peut directement en conclure que l'électrolyte est imbibé au sein des NTC et non dans la partie polymère du système.

Cette expérience a également été conduite sur du BMIM TFSI 1M puis du POE de faible masse molaire (500g/mol) avec le même résultat.

Pour la suite de cette étude, les membranes ont été chargées en électrolyte en les plaçant dans un ballon tricol sous vide et en ajoutant l'électrolyte à travers un septum. Après une heure le tricol est introduit en boîte à gants pour les études d'électrochimie par exemple.

VI. Conclusion

Pour conclure, ce chapitre résume les différentes étapes qui ont conduit à l'obtention des membranes de NTC verticalement alignées et imbibées d'électrolyte (Li 1M LiTFSI). La croissance des NTC est un procédé qui est maîtrisé au CEA Grenoble (CEA/DRT/LITEN/LTNM). Les tapis obtenus par HFCVD croissent en *base-growth* depuis un catalyseur de fer dans un four réactionnel à l'atmosphère saturée de carbone. Le temps de croissance détermine l'épaisseur des tapis donc la longueur des NTC. Dans le cadre de ces travaux, nous avons travaillé avec de longs tubes multiparois (principalement 2 et 3 parois) de 100 μm de long et de 4 nm de diamètre. La densité de tube obtenue atteint $3 \cdot 10^{11}$ tubes. cm^{-2} . Pour un matériau de batterie, l'épaisseur du séparateur devant être de quelques dizaines de microns cette taille n'est pas optimale. Bien que des épaisseurs de tapis plus petites (typiquement 10 μm) soit aisément atteignable en réduisant juste le temps de croissance, nous avons choisi cette épaisseur de 100 μm pour des raisons pratiques : des membranes plus fines ne sont pas aisément manipulables et complique la réalisation de nos expériences.

Pour maintenir les tubes alignés, nous avons sélectionné plusieurs matrices de polymères. Pour les expériences de neutrons et de RMN décrites ci-après nous avons utilisé des

membranes issues de PS deutéré. Dans ces cas, la deutération permet de minimiser le signal du polymère pour se concentrer sur le signal des espèces à l'intérieur des tubes. Pour les étapes de fonctionnalisation nécessaires au greffage d'une couche de polymères conducteurs ioniques mais isolants électriques sur les NTC, nous avons retenu deux matrices de polymères. Dans un premier temps nous avons travaillé avec des méthacrylates photo-réticulés. En parallèle nous avons aussi oeuvré avec une résine époxy thermodurcie. Les différentes étapes de la fonctionnalisation ont été menées avec succès. Après avoir éliminé le surplus de polymères à la surface des tubes, la séquence réactionnelle retenue peut être appliquée. Dans un premier temps, un traitement avec un plasma d'oxygène permet d'ouvrir les tubes et de les fonctionnaliser avec des fonctions acides carboxyliques. Les fonctions acides sont ensuite activées via un chlorure d'acyle. L'addition de l'éthylène diamine sur le chlorure d'acyle permet ensuite d'obtenir une amine primaire terminale. La caractérisation des polymères obtenus avec la stratégie du *grafting from* n'a pas abouti. L'amine terminale nucléophile permet donc de substituer un groupe partant sur une chaîne de polymère pour greffer la chaîne sur les NTC. La synthèse de poly(LI) et cette stratégie du *grafting to* a permis d'obtenir plusieurs membranes greffées. Une fois remplies d'électrolyte, ces membranes seront utilisées en électrochimie.

Concernant le choix de l'électrolyte, nous avons choisi de travailler avec deux imidazolium différents, BMIMTFSI et OMIMTFSI. Nous avons ensuite solubilisé 1M de LiTFSI dans ces liquides ioniques. Pour contrôler le remplissage de la membrane nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation dont le TEM, qui n'a pas abouti, et l'imagerie au neutron qui nous a permis de suivre le remplissage des tubes en temps réel, à la manière d'une radiographie. Le remplissage des NTC sous vide est donc prouvé. Les effets du confinement sur les propriétés des LI peuvent être étudiées sur plusieurs échelles de temps et d'espace (de l'échelle moléculaire à macroscopique) en diffusion quasi-élastique de neutrons, en RMN et spectroscopie d'impédance.

VII. Références

1. Dijon, J. *et al.* How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* **48**, 3953–3963 (2010).
2. Journet, C. *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **388**, 756–758 (1997).
3. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. & Smalley, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49–54 (1995).
4. Manawi, Y. M., Ihsanullah, Samara, A., Al-Ansari, T. & Atieh, M. A. A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. *Materials* **11**, 822 (2018).
5. Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A. & Hash, D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 205–216 (2003).
6. Pinault, M. *et al.* Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 1266–1269 (2004).
7. Shiokawa, T., Zhang, B.-P., Suzuki, M. & Ishibashi, K. Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L605 (2006).
8. Tabib-Azar, M. & Xie, Y. Sensitive NH_3 and HCl Gas Sensors Using Self-Aligned and Self-Welded Multiwalled Carbon Nanotubes. *IEEE Sens. J.* **7**, 1435–1439 (2007).
9. Kim, Y.-S., Kumar, K., Fisher, F. T. & Yang, E.-H. Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications. *Nanotechnology* **23**, 015301 (2011).
10. Sharma, P. *et al.* Analysis on the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes: growth mechanism and techniques. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 4399–4443 (2020).
11. Chaisitsak, S., Yamada, A. & Konagai, M. Hot filament enhanced CVD synthesis of carbon nanotubes by using a carbon filament. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 438–444 (2004).
12. Baker, R. T. K., Harris, P. S., Thomas, R. B. & Waite, R. J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.* **30**, 86–95 (1973).
13. Ducati, C., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Robertson, J. & Amaralingam, G. a. J. The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **95**, 6387–6391 (2004).
14. 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.* **95**, 036101 (2005).
15. Zhong, G. *et al.* Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design. *ACS Nano* **6**, 2893–2903 (2012).
16. Berrod, Q. *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. *Nanoscale* **8**, 7845–7848 (2016).
17. Wang, H. *et al.* High performance triboelectric nanogenerators with aligned carbon nanotubes. *Nanoscale* **8**, 18489–18494 (2016).
18. Fujiwara, H., Hayashi, T., Fukumura, H. & Masuhara, H. Each dopant can absorb more than ten photons: Transient absorbance measurement at excitation laser wavelength in polymer ablation. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2451–2453 (1994).
19. Biver, E. *et al.* Influence of Pyrene Grafting on PMMA Nanosecond Laser Ablation at 248 nm. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 41–48 (2014).
20. Liu, J. Fullerene Pipes. *Science* **280**, 1253–1256 (1998).
21. Monthieux, M. *et al.* Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon* **39**, 1251–1272 (2001).

22. Lu, X., Zhang, L., Xu, X., Wang, N. & Zhang, Q. Can the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes Be Ozonized? *J. Phys. Chem. B* **106**, 2136–2139 (2002).
23. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A. & Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **106**, 1105–1136 (2006).
24. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. & Simon, W. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*. (Springer Science & Business Media, 2013).
25. Chen, Q., Dai, L., Gao, M., Huang, S. & Mau, A. Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chemical Modification. *J. Phys. Chem. B* **105**, 618–622 (2001).
26. Garzia Trulli, M. *et al.* Towards highly stable aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes: the effect of oxygen plasma functionalization. *J. Colloid Interface Sci.* **491**, 255–264 (2017).
27. Hussain, S., Amade, R., Jover, E. & Bertran, E. Functionalization of carbon nanotubes by water plasma. **9** (2012).
28. Hussain, S., Amade, R., Moreno, H. & Bertran, E. RF-PECVD growth and nitrogen plasma functionalization of CNTs on copper foil for electrochemical applications. *Diam. Relat. Mater.* **49**, 55–61 (2014).
29. Wang, S., Wang, Z., Li, J., Li, L. & Hu, W. Surface-grafting polymers: from chemistry to organic electronics. *Mater. Chem. Front.* **4**, 692–714 (2020).
30. Guo, L., Zhang, B., Bai, S., Ma, X. & Wang, Z. Synthesis and application of functionalized ionic liquids as solvent to corn stalk for phenolic resin modification. *E-Polym.* **15**, 195–201 (2015).
31. Fareghi-Alamdari, R., Zekri, N., Moghadam, A. J., Hafshajani, K. T. & Farsani, M. R. An organic-inorganic heterogeneous catalyst based on Keplerate polyoxometalates for oxidation of dibenzothiophene derivatives with Hydrogen peroxide: An organic-inorganic material for desulfurization. *Appl. Organomet. Chem.* **32**, e4275 (2018).
32. Judeinstein, P., Huet, S. & Lesot, P. Multiscale NMR investigation of mesogenic ionic-liquid electrolytes with strong anisotropic orientational and diffusional behaviour. *RSC Adv.* **3**, 16604 (2013).
33. Laus, G. *et al.* Syntheses, crystal structures, and polymorphism of quaternary pyrrolidinium chlorides. *CrystEngComm* **10**, 748 (2008).
34. Batra, D., Hay & Firestone, M. A. Formation of a Biomimetic, Liquid-Crystalline Hydrogel by Self-Assembly and Polymerization of an Ionic Liquid. *Chem. Mater.* **19**, 4423–4431 (2007).
35. Mauger, A., Julien, C. M., Paoletta, A., Armand, M. & Zaghib, K. A comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: Progress and perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **134**, 1–21 (2018).
36. Mostazo-López, M. J., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Generation of nitrogen functionalities on activated carbons by amidation reactions and Hofmann rearrangement: Chemical and electrochemical characterization. *Carbon* **91**, 252–265 (2015).
37. Vinas, J. *et al.* SG1-based alkoxyamine bearing a N-succinimidyl ester: A versatile tool for advanced polymer synthesis. *Polymer* **49**, 3639–3647 (2008).
38. *Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Science*. (Royal Society of Chemistry, 2015).
39. Septiana, A. R., Honggowiranto, W., Sudaryanto, Kartini, E. & Hidayat, R. Comparative study on the ionic conductivities and redox properties of LiPF₆ and LiTFSI electrolytes and the characteristics of their rechargeable lithium ion batteries. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **432**, 012061 (2018).
40. Kalhoff, J., Eshetu, G. G., Bresser, D. & Passerini, S. Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem* **8**, 2154–2175 (2015).
41. Lux, S. F. *et al.* LiTFSI Stability in Water and Its Possible Use in Aqueous Lithium-Ion Batteries: pH Dependency, Electrochemical Window and Temperature Stability. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1694 (2013).
42. Lewandowski, A. & Świdarska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **194**, 601–609 (2009).

43. Canongia Lopes, J. N. A. & Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330–3335 (2006).
44. Seki, S. *et al.* Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A173 (2007).
45. Diaw, M., Chagnes, A., Carré, B., Willmann, P. & Lemordant, D. Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries. *J. Power Sources* **146**, 682–684 (2005).
46. Chen, S. *et al.* Morphology and Melting Behavior of Ionic Liquids inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14850–14856 (2009).
47. Pensado, A. S. *et al.* Interactions and structure of ionic liquids on graphene and carbon nanotubes surfaces. *RSC Adv* **4**, 18017–18024 (2014).

Chapitre III.

Conductivité ionique et nombre de transport

Table des matières

CHAPITRE III.	120
I. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)	122
1. EIS : PRINCIPE ET METHODE.....	122
2. CONDUCTIVITE IONIQUE EN <i>BULK</i> ET EN CONFINEMENT	124
3. UNE ALTERNATIVE A L'UTILISATION DES SWAGELOK : MESURES DE <i>PATCH-CLAMP</i>	136
4. MESURE DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU LITHIUM	140
II. MEMBRANE GREFFEE	146
1. MESURE DE CONDUCTIVITE	146
2. MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT	150
III. CAS LIMITANT AVEC UNE COUCHE D'ACIER INOXYDABLE	152
IV. MESURE DE CYCLAGE AVEC ELECTRODE DE LITHIUM.	157
V. CONCLUSION	160
VI. REFERENCES	161

I. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée dans de nombreux domaines pour caractériser des phénomènes électrochimiques très spécifiques. Dans le contrôle qualité de métaux ou d'alliages par exemple, l'EIS permet d'évaluer les mécanismes de corrosion ou de dissolution. A titre d'exemple on peut citer la solubilisation du fer dans des solutions de pH différents ^{1,2} ou bien les cinétiques de corrosion du zinc ou du magnésium.^{3,4} Dans des systèmes biologiques, l'EIS, qui est une technique non destructive, peut être utilisée comme transducteur de capteurs biologiques, en qualité alimentaire ou encore pour détecter des dégâts sur les brins d'ADN.⁵⁻⁷

Dans le domaine des batteries, l'EIS est utilisée pour suivre les réactions qui se produisent aux électrodes, déterminer la conductivité ionique et pour caractériser la formation et la stabilisation d'une couche de passivation qui se forme à la surface des électrodes et qu'on appelle interface d'électrolyte solide ou SEI. La SEI a un rôle particulièrement important dans le bon fonctionnement des batteries. Elle provient de la décomposition des solvants ou de l'électrolyte à la surface de l'anode (mais on parle également d'interface électrolyte cathode, CEI, pour décrire le même phénomène se produisant à l'électrode positive). Dans les batteries lithium-ion, en utilisant un électrolyte *ad-hoc*, il est possible de stabiliser cette couche de passivation. Elle empêche alors la réduction de l'électrolyte à chaque charge tout en permettant la diffusion des ions vers l'électrode. Et il devient possible de travailler hors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Toutefois cette couche de passivation est aussi responsable de chutes de performances de la batterie. Pour une batterie fonctionnelle il faut donc travailler dans le but de minimiser son impact sur les performances du système. Depuis la généralisation du concept en 1979, des très nombreuses équipes cherchent à caractériser les mécanismes de formation et à contrôler l'impact de cette couche de passivation sur le système électrochimique.^{8,9}

Cela étant dit, optimiser la formation de la SEI dans une batterie nécessite de maîtriser tous les autres phénomènes ayant lieu dans le système. Ici nous ne nous intéresserons donc pas ou peu aux interfaces dans le système mais plus au séparateur en lui-même afin de juger de sa pertinence en tant que batterie lithium-métal à électrolyte *tout-solide*. Ici, l'EIS va nous permettre de suivre la résistance de l'électrolyte - et de ce fait la conductivité - en *bulk* et en confinement dans les NTCs.

1. EIS : Principe et méthode

Les systèmes électrochimiques les plus courants sont composés de 3 électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Dans les cellules électrochimiques étudiées en tant que batteries, il est difficile d'ajouter une électrode de référence. Dans ces travaux on a donc utilisé un système symétrique à deux électrodes. Cela ne permet pas d'avoir la précision d'étalonnage de l'électrode de référence mais représente un bon compromis pour obtenir des résultats cohérents.

Deux choix d'électrodes ont été fait pour ces mesures. Pour étudier les résistances de l'électrolyte en *bulk* ou en confinement, nous avons utilisé des électrodes bloquantes en acier inoxydable. Pour les mesures de nombre de transport, et les cyclages galvano statiques nous avons utilisé des électrodes de lithium métallique. Le fait d'utiliser des électrodes dans lesquelles du lithium ne peut pas être inséré/désinséré permet de se concentrer sur la conductivité ionique de l'électrolyte. *A contrario*, des électrodes fonctionnelles permettent d'étudier les phénomènes aux interfaces électrodes/électrolytes. Dans les deux cas, on obtient l'impédance, $Z(\omega)$, de ce système en y appliquant un potentiel sinusoïdal, $U(\omega)$, sur une plage de fréquences définie et en mesurant la réponse en courant $I(\omega) : Z = U/I$. En traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, on obtient le diagramme de Nyquist du système. On cherche généralement à modéliser ce diagramme de Nyquist par un circuit électrique équivalent au système pour en extraire des grandeurs physiques telle que des résistances ou des capacités. Dans le cas d'un électrolyte compris entre deux électrodes bloquantes, on observe typiquement un demi-cercle démarrant à 0 (à hautes fréquences), et on mesure la résistance de l'électrolyte à l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses (Figure 74). Le circuit équivalent correspondant est un circuit RC en parallèle et la fréquence au sommet du demi-cercle est liée à la capacité du condensateur.¹⁰

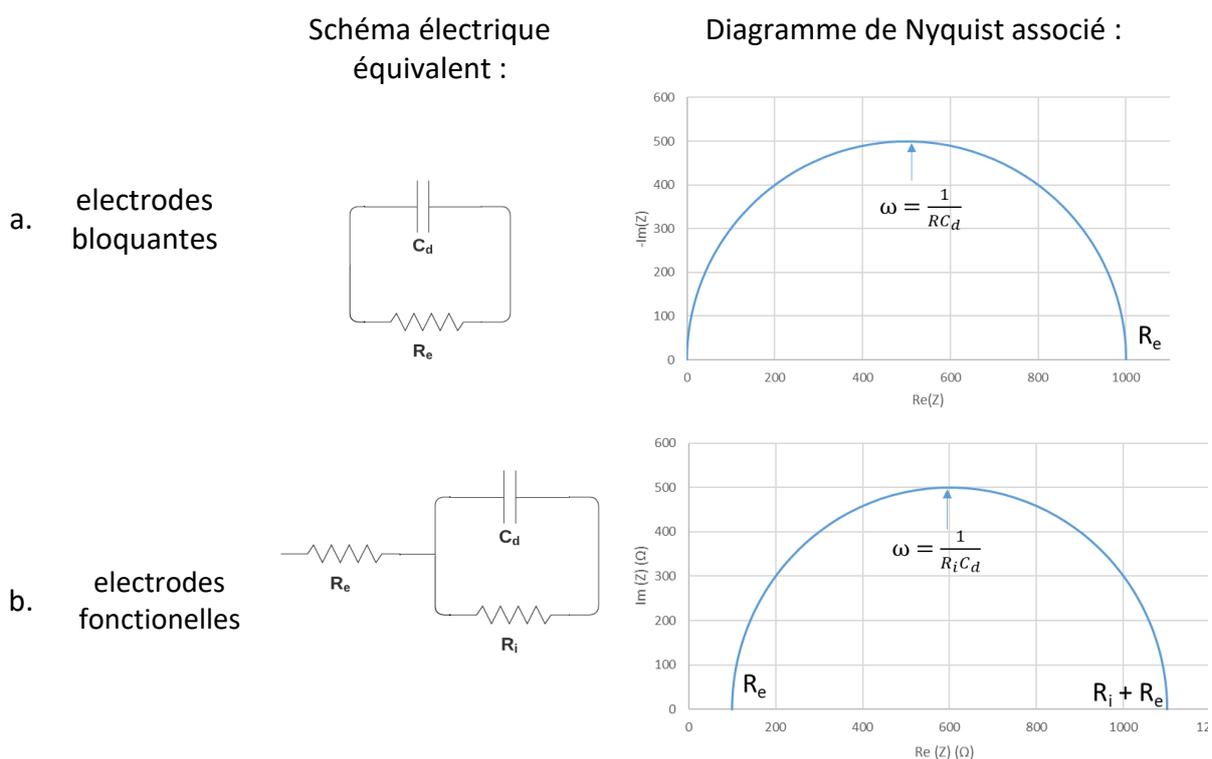


Figure 74. En fonction des électrodes utilisées on observe deux comportements différents : a. électrodes bloquantes, on ne mesure que la résistance de l'électrolyte (R_e) ; b. électrodes en matériaux d'insertion (lithium métal dans notre cas), on mesure l'impédance de l'électrolyte et des interfaces électrodes/électrolyte (R_i). Les diagrammes de Nyquist de systèmes parfaits sont donnés pour chaque cas.

Dans les systèmes réels on n'observe pas de condensateur parfait. Dans ces cas de figures, le demi-cercle de la capacité est « aplati ». Les origines de cet « affaissement » de courbe sont

détaillée dans la littérature.¹¹ On parle alors d'élément à phase constante (ou CPE) qu'on notera à présent Q dans les schémas électriques équivalents. Pour passer de C_d à Q on utilise la grandeur α et la relation :

$$RQ = (RC_d)^\alpha \quad \text{Eq. 1}$$

On calcule α en fonction de l'angle entre la capacité et l'axe des abscisses comme observé sur la figure suivante.

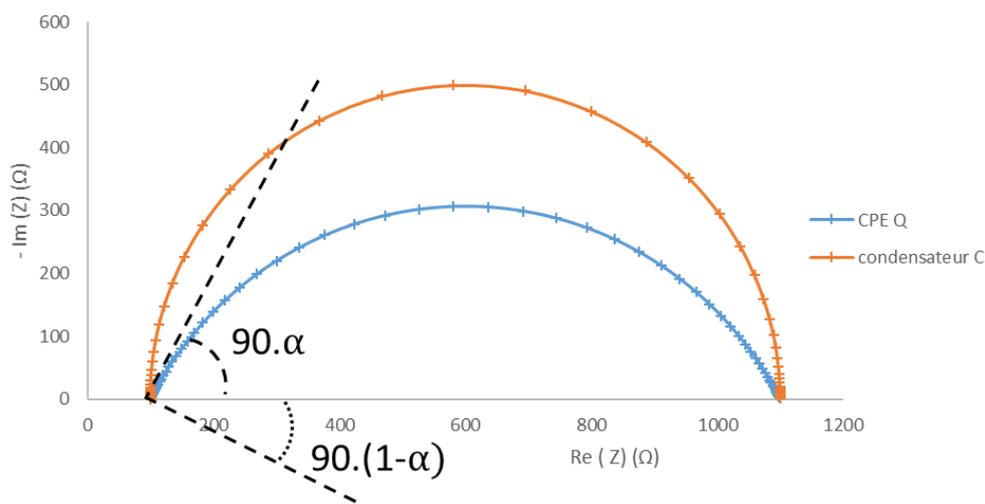


Figure 75. Diagrammes de Nyquist obtenus dans le cas d'un système R/C « parfait » en orange et R/Q réel en bleu. L'« affaissement » du signal permet de déterminer le facteur α propre au CPE.

L'EIS permet donc entre autres de mesurer la résistance d'un système électrochimique. A partir de cette valeur on peut remonter à la conductivité dans l'électrolyte, liée au déplacement des espèces chargées. La conductivité ionique σ d'un système est définie par le rapport entre la taille de ce système et sa résistance ohmique.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot s} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec l la distance entre les deux électrodes (ou l'épaisseur d'électrolyte)

R la résistance de l'électrolyte

et s la surface active d'électrode

Dans le but d'observer l'effet du confinement sur la mobilité des ions et donc sur la conductivité dans les liquides ioniques, nous avons étudié l'impédance des liquides ioniques en *bulk* et en confinement dans les nanotubes de carbone.

2. Conductivité ionique en *bulk* et en confinement

En utilisant une cellule commerciale d'électrodes de platine Pt/Pt⁺, nous avons dans un premier temps mesurer la résistance de l'électrolyte et donc sa conductivité en fonction de la

quantité de sels de lithium LiTFSI en solution. Ces mesures effectuées à température ambiante dans une boîte à gants ont permis de tracer les courbes ci-dessous.

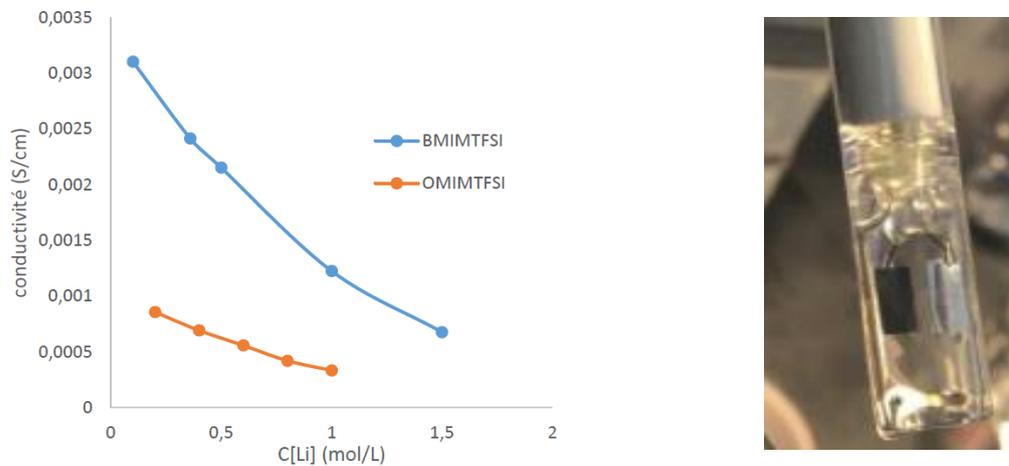


Figure 76. Conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration en sel de lithium de la solution pour deux LI (OMIMTFSI et BMIMTFSI) donnés (à gauche) ; cellules de référence Pt/Pt⁺ utilisée pour la mesure (à droite)

Les résultats montrent que la conductivité de l'électrolyte décroît à mesure que l'on rajoute du sel de lithium. En augmentant la quantité de sels de Li, on augmente également la viscosité de la solution. Cette augmentation de la viscosité (η) se traduit par une diminution de la mobilité des espèces (loi de Stokes-Einstein : le coefficient de diffusion varie en $1/\eta$) en solution et donc à une augmentation de la résistance. C'est un cas de figure qui revient régulièrement dans la littérature. Par exemple, Rosol *et al.* ont solubilisé trois sels de Li différents (LiClO₄, LiTFSI, et LiSCN) dans plusieurs LI (BMIMTFSI, BMIMACET, BMIMPF₆ et EMIMTFSI). Leur constat est le même dans tous les cas : la conductivité diminue avec une concentration croissante de sels tandis que la viscosité augmente.¹² A température ambiante, pour BMIMTFSI, 1M LiTFSI on mesure une conductivité de $1,2 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹. Pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI on mesure une conductivité de $3,3 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹. Ces valeurs vont pouvoir être comparées aux valeurs obtenues en confinement.

Malheureusement, on ne peut pas mesurer la conductivité de l'électrolyte dans les pores des NTCs avec la référence Pt/Pt⁺. Il faut donc utiliser une cellule électrochimique qui va remplacer cette cellule de référence. Dans un premier temps nous avons utilisé une cellule à vis permettant d'appliquer une pression et de garantir un bon contact avec les électrodes, dont le schéma est représenté sur la Figure 77.

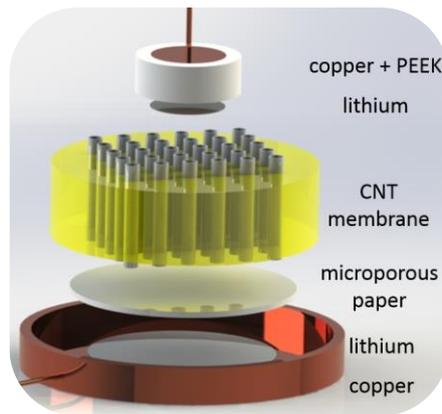


Figure 77. Cellule à vis utilisée pour les premières mesures d'impédance. Des collecteurs de courant sont au contact des électrodes, elles même séparées par la membrane de NTCs. La membrane n'est à ce stade pas encore greffée et pour éviter les contacts directs NTCs/électrodes, nous l'isolons avec un séparateur commercial.

Si la tension aux bornes du système est trop élevée¹³, le cuivre utilisé comme collecteur de courant peut conduire à des alliages avec le lithium. Nous l'avons donc remplacé par des collecteurs de courant en titane. Cette cellule a été utilisée au début des travaux d'électrochimie. Cependant, l'électrolyte dans cette cellule est au contact de l'atmosphère ambiante et très vite, il a été mis en évidence que l'herméticité de la cellule était capitale. En effet, les mesures d'EIS sont notamment très sensibles aux variations de températures qui ne sont pas contrôlables avec un système ouvert. Alors même que les mesures ont lieu en boîte à gants, nous avons décidé de changer le système pour utiliser une cellule de type *swagelok*. Cette cellule est parfaitement hermétique. Pour en être sûr nous avons utilisé des électrodes lithium métallique et nous l'avons plongée dans un béccher d'eau. Si de l'eau avait atteint les électrodes, nous aurions observé un dégagement gazeux de dihydrogène comme attendu avec l'équation suivante :



Ce dégagement gazeux peut d'ailleurs conduire à l'explosion de la batterie. Il faut à tout prix préserver l'herméticité de la cellule Li-métal dès lors qu'elle sort d'une boîte à gants. Avec la *swagelok*, on n'observe aucun dégagement gazeux. Nous avons donc une cellule hermétique, qui sera de ce fait moins sensible aux variations de température.

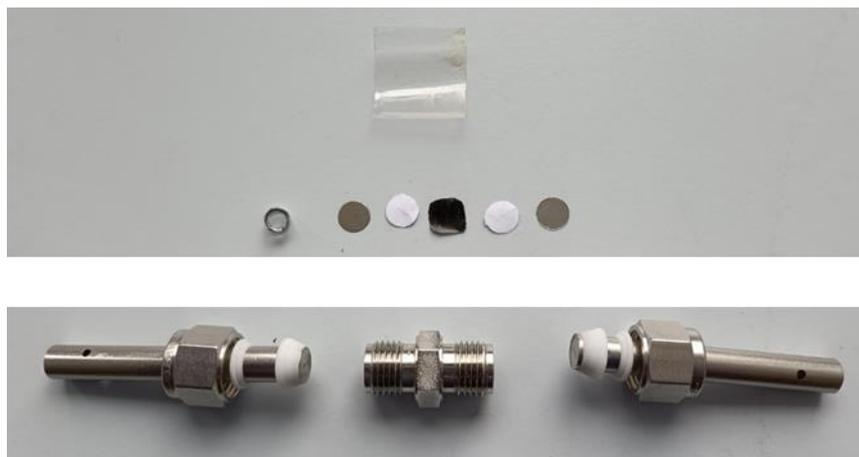


Figure 78. Cellule swagelok utilisée pour les mesures d'électrochimie. Les parois de la cellule sont isolées par un film de poly(ester) type Mylar®. Deux électrodes (diamètre 8 mm) séparées par la membrane de NTCs (en noir) et des séparateurs polymères (en blanc) constituent le cœur de la cellule. Un ressort maintient le système sous pression constante. Le courant est collecté par deux plongeurs en acier inoxydable.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un séparateur de poly(propylène) appelé commercialement Celgard® 2500. Ce séparateur d'une épaisseur de 25 μm a une porosité d'environ 30%. Nous avons remarqué qu'en mesurant la résistance du liquide ionique dans le Celgard®, nous obtenions des valeurs de conductivité inférieures d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs obtenues pour l'électrolyte *bulk* avec la cellule de référence au platine. Au lieu de mesurer une conductivité de l'ordre de $3,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ nous obtenons $3,0 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ dans le cas de OMIMTFSI, 1M LiTFSI. De la même façon, dans le cas de BMIMTFSI, 1M LiTFSI nous n'obtenons pas $1,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ mais $1,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Nous avons émis l'hypothèse que les LI n'imbibent pas complètement le Celgard®. Cela pourrait provenir de la différence de polarité ou d'affinité entre le liquide ionique, et les chaînes alkyles constituant le séparateur. C'est une hypothèse qui a été discutée par Stefan *et al.* avec des LI de type pyrrolidinium.¹⁴

Nous avons donc changé de séparateurs pour finalement utiliser un poly(amide) aromatique du nom commercial de Dreamweaver Gold® qu'on appellera DW pour la suite. D'une épaisseur de 30 μm . Le DW a une porosité de 37% très légèrement supérieure au Celgard®. Nous avons mesuré les valeurs de la conductivité de l'électrolyte (OMIMTFSI, 1M LiTFSI), pour 1, 2 et 4 épaisseurs de DW. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Epaisseur de DW (μm)	Conductivité (S.cm^{-1})
30	$1,5 \times 10^{-4}$
60	$1,5 \times 10^{-4}$
120	$1,4 \times 10^{-4}$

Tableau 3. Conductivité du OMIMTFSI, 1M LiTFSI en fonction de l'épaisseur de DW.

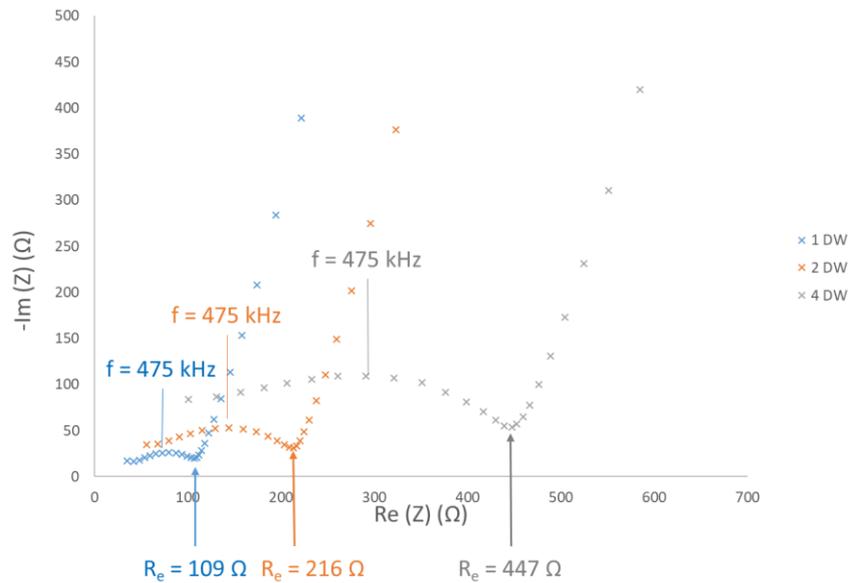


Figure 79. Diagrammes de Nyquist obtenus pour plusieurs épaisseurs de DW, à température ambiante, avec OMIMTFSI, 1M LiTFSI.

Avec ces résultats on constate que la résistance liée à l'épaisseur de DW évolue de façon linéaire. En augmentant l'épaisseur de DW, on augmente la résistance tout observant la même conductivité. Concernant la conductivité, on observe qu'elle est deux fois moins élevée dans le DW que celle de l'électrolyte *bulk*. Ce facteur 2 est communément observé en comparant des mesures de conductivité d'un électrolyte liquide et de ce même électrolyte imbibé dans un séparateur. Plusieurs facteurs peuvent jouer, comme l'imbibition, les contacts avec les électrodes, ou la tortuosité présente dans le séparateur.

Pour les premières mesures d'EIS, la membrane de NTCs n'est pas greffée avec la couche de polymère qui permet d'isoler électriquement les nanotubes et les électrodes. On utilise donc le DW pour isoler le système et éviter un contact direct avec les électrodes pouvant entraîner un court-circuit. Pour comparer la conductivité de l'électrolyte en *bulk* et celle de l'électrolyte confiné dans les pores de la membrane de NTCs, on détermine la résistance de l'électrolyte confiné en deux temps. On mesure la résistance du système DW-NTC-DW puis celle du système DW-DW comme illustré Figure 80. La résistance imputée aux LI confinés dans les NTC est obtenue par différence : $R_{LI@NTC} = R_{DW-NTC-DW} - R_{DW-DW} = R_{tot} - R_{sep}$.



Figure 80. Schéma du système électrochimique à deux électrodes bloquantes d'inox séparées par un sandwich DW-NTC-DW ou seulement par 2 épaisseurs de DW.

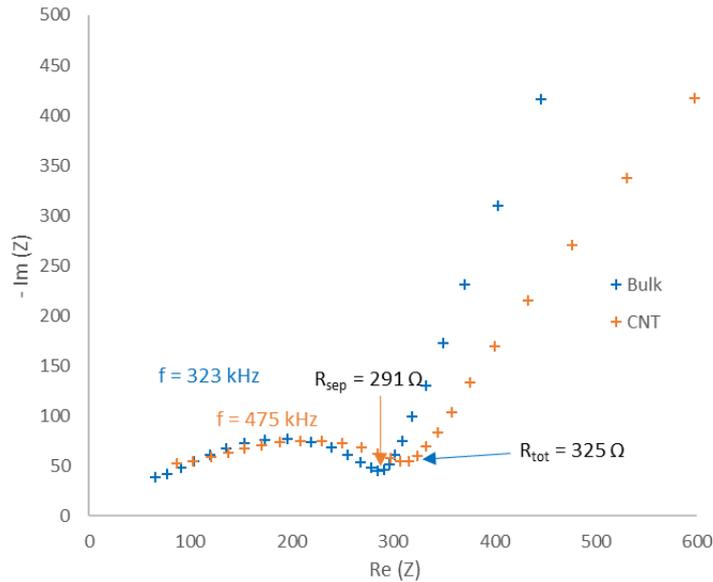
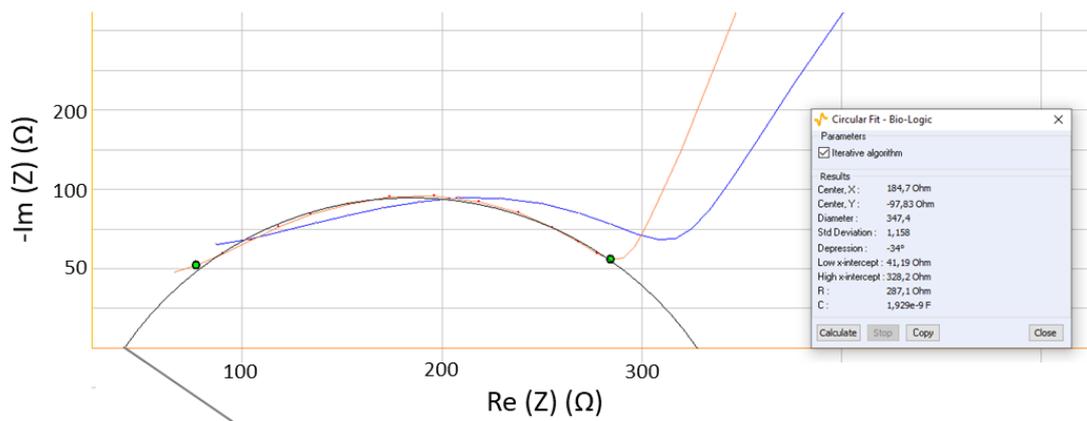


Figure 81. Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'électrolyte (OMIMTFSI, 1M LiTFSI) dans le DW noté bulk (en orange) et en confinement dans les NTCs avec un DW de chaque côté de la membrane (en bleu). On mesure sur les courbes la résistance dans le séparateur DW et la résistance totale DW-NTCs-DW.

Pour mesurer la conductivité, nous utilisons les valeurs de résistance données par la rupture de pente comme c'est le cas sur la Figure 81. On peut également ajuster numériquement les données pour faire abstraction des courbes qui ne commencent pas parfaitement à zéro par exemple et ainsi obtenir une valeur plus précise de la résistance du système. Il existe deux stratégies pour ajuster numériquement ces courbes. Le premier consiste à tracer un demi-cercle à partir des courbes de capacité.



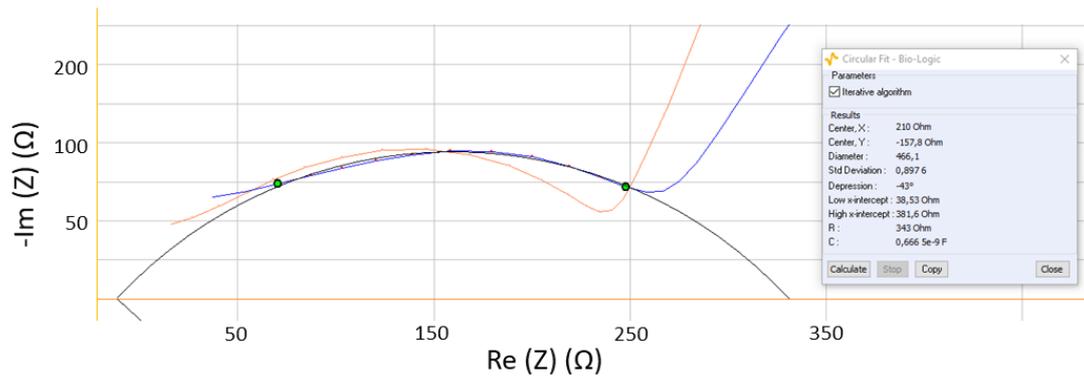


Figure 82. Ajustement des données avec un modèle circulaire. Les valeurs qui nous intéressent (de la résistance totale) sont données par le paramètre $R = 287 \Omega$ dans le DW seul (courbe orange) et $R = 343 \Omega$ dans le sandwich DW-NTC-DW (courbe bleue).

La deuxième méthode d'ajustement consiste à définir un circuit électrique équivalent. Bien qu'on soit en train d'utiliser des électrodes bloquantes en acier inoxydable, on observe qu'à haute fréquence, l'impédance n'est pas nulle. Pour cette raison, on va utiliser un système équivalent de type $R_1 + Q_2 // R_2$. La résistance R_1 est imputable à la qualité de l'inox qui peut s'être légèrement lithié ou à la difficulté d'obtenir des mesures fiables à hautes fréquences. Les courbes et leurs ajustements numériques sont tracés sur la Figure 83

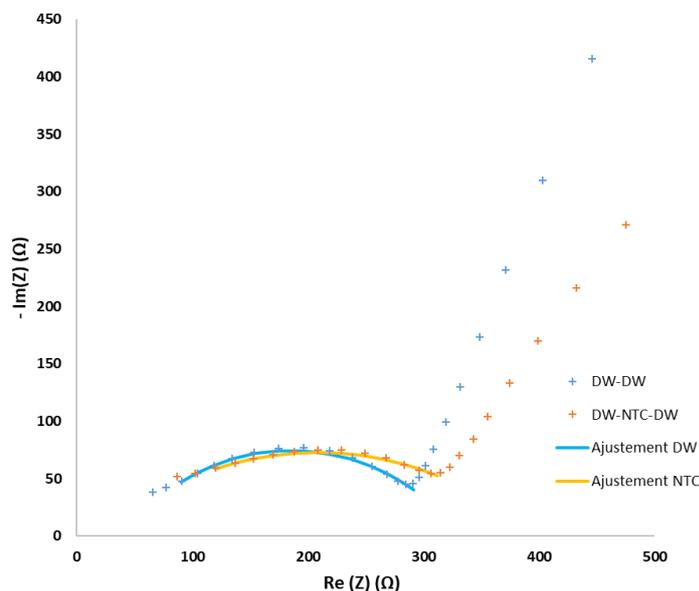


Figure 83. Ajustement des données obtenues dans le DW seul (courbe orange) et dans le système DW-NTC-DW (courbe jaune) (électrolyte : OMIMTFSI, 1M LiTFSI). Le paramètre de résistance totale vaut 291Ω dans les DW et 375Ω avec les NTC.

Les résultats obtenus avec les différentes méthodes sont résumés dans le tableau suivant. On constate que toutes les méthodes d'ajustement numérique donnent environ la même valeur de R_{tot} .

	Lecture courbe	Ajustement Circulaire	Circuit électrique équivalent	Mesure retenue avec incertitude
DW x2	291	287	291	289 ± 2
DW-NTC-DW	325	343	375	359 ± 16
différence	34	56	84	70 ± 14

Tableau 4. Valeurs de résistances obtenues pour les systèmes avec DW et avec DW et NTC avec l'incertitude retenue sur la mesure (électrolyte : OMIMTFSI, 1M LiTFSI).

On obtient alors une résistance dans les tubes $R_{@NTC} = 70 \pm 14 \Omega$. La conductivité de l'électrolyte dans les tubes devient :

$$\sigma = \frac{l}{R_{@NTC} \cdot s} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec l la longueur des tubes et s la surface de tubes ouverts.

La densité des tubes est de 3×10^{11} tubes.cm⁻² et le diamètre fait 4 nm. La membrane de NTC fait 0,5 cm². La surface active d'électrode devient $s = nbr \text{ de tubes} \times surface \text{ d'un tube}$ soit $s = 0,019 \text{ cm}^2$.

Au travers de ce calcul, on constate que la conductivité du OMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné dans les tubes est largement supérieure à celle du liquide ionique bulk. On observe ici un gain de conductivité de plus de 20. En prenant en compte les incertitudes sur la pression exercée à la fermeture de la *swagelok*, sur les variations de températures et sur les différentes voies du système de mesure (Biologic) utilisées, il faut rester critique face à cette valeur. En particulier, la répétabilité de ces mesures n'est pas bonne. Nous les avons réitérées pour évaluer l'incertitude sur la conductivité. La reproductibilité des résultats a été estimée sur 5 mesures avec pour chaque cas les mêmes DW sur chaque face de la même membrane de NTC. Ces valeurs sont compilées dans le tableau qui suit.

série	$R_{sep} (\Omega)$	$R_{tot} (\Omega)$	$R_{@NTC} (\Omega)$	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$	Gain vs bulk
A	289	359	70	$7,5 \times 10^{-3}$	22
B	770	1235	464	$1,1 \times 10^{-3}$	3,5
C	371	527	156	$3,4 \times 10^{-3}$	10
D	200	292	92	$5,7 \times 10^{-3}$	17
E	777	572	-205	/	/

Tableau 5. Mesure de répétabilité sur la conductivité de OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans les nanotubes de carbone avec séparateurs DW.

On note un écart important dans les valeurs de R_{sep} et R_{tot} . Dans le cas E, $R_{tot} < R_{sep}$ ce qui est difficilement explicable physiquement et on attribue ce résultat à un mauvais montage de la

cellule au moment de la mesure R_{sep} . D'autres hypothèses peuvent être mises en avant pour expliquer la disparité des résultats : les contacts entre les électrodes et les DW sont différents avec ou sans membrane de NTC, l'imbibition du DW n'était pas complète au moment de la mesure Sep . On peut également supposer un mauvais alignement des différentes couches. De plus, la préparation des membranes ne garantit pas une ouverture totale des tubes pour chaque membrane. On suppose ici que tous les tubes sont ouverts. Si ce n'est pas le cas, le gain observé est minimisé. En écartant le résultat obtenu en E, on peut conclure à un gain de conductivité de 13 ± 7 en confinant ce liquide ionique dans la membrane de NTC par rapport au liquide ionique *bulk*. Bien que l'incertitude sur ce gain soit conséquente, le confinement unidimensionnel apporté par les tubes semble avoir grandement favorisé la mobilité des ions.

Des mesures similaires, avec une membrane greffée d'une couche de polymère conducteur ionique (et donc sans DW), seront discutées dans la section suivante.

Les Figure 84 et Figure 85 présentent les diagrammes de Nyquist de deux systèmes DW et DW-NTC entre -20°C et 65°C mesurés dans des enceintes thermostatées.

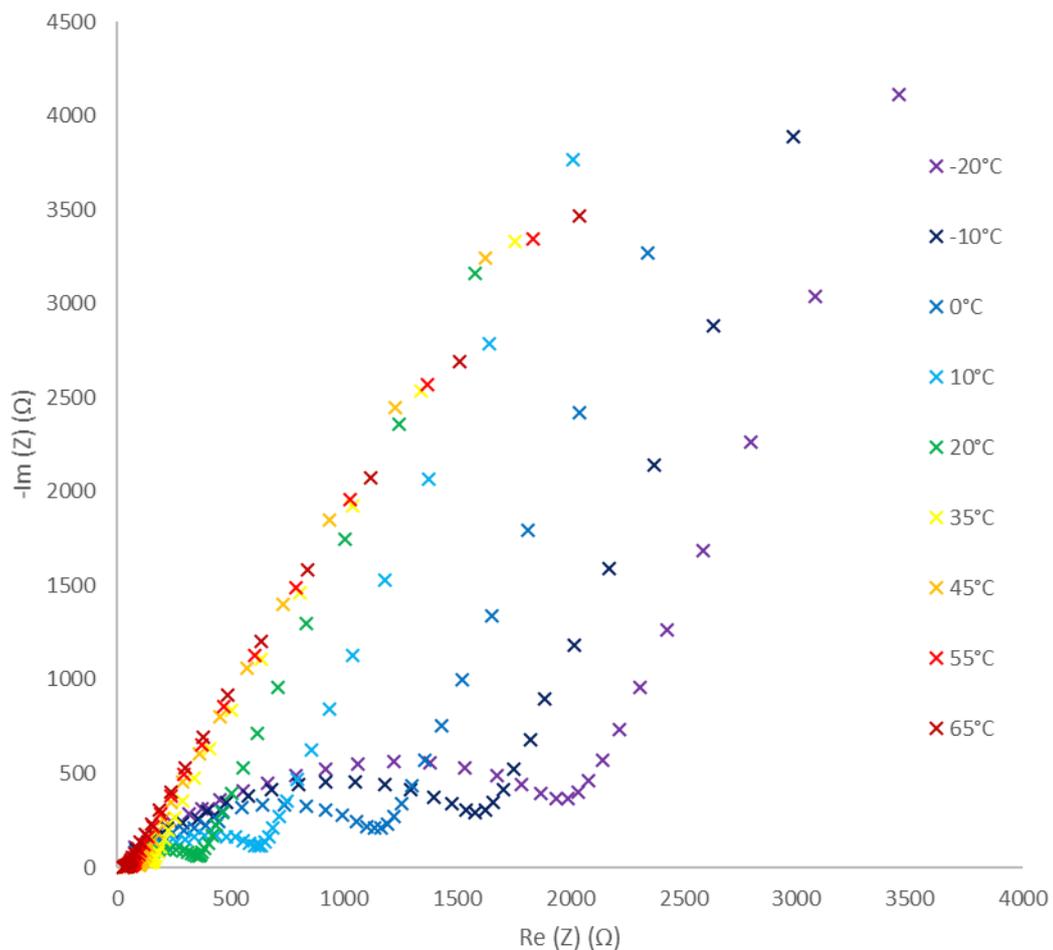


Figure 84. Diagramme de Nyquist obtenu pour le système inox-DW-DW-inox mesuré à différentes températures (électrolyte : OMIMTFSI, 1M LiTFSI).

Les valeurs de résistance mesurées avec un ajustement numérique circulaire et la conductivité aux différentes températures sont résumées dans les tableaux 6 et 7.

Système inox-DW-DW-inox		
T (K)	R_{DW} (Ω)	σ (S.cm ⁻¹)
238	191000	$2,1 \times 10^{-7}$
253	2398	$1,7 \times 10^{-5}$
263	1895	$2,1 \times 10^{-5}$
273	1264	$3,1 \times 10^{-5}$
283	772	$5,2 \times 10^{-5}$
293	360	0,00011
308	120	0,00033
318	71	0,00056
328	40	0,00099
338	23	0,0017

Tableau 6. Tableau récapitulatif des valeurs de température, de résistance et de conductivité obtenues pour le système inox-DW-DW-inox (électrolyte : OMIMTFSI, 1M LiTFSI).

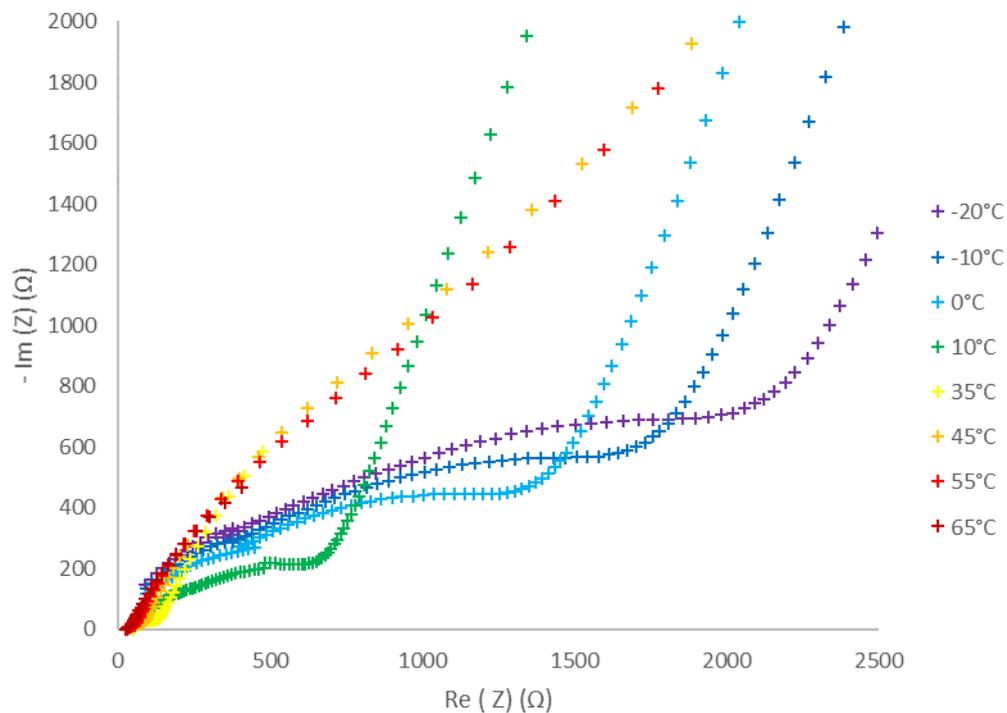


Figure 85. Diagramme de Nyquist obtenu pour le système inox-DW-NTC-DW-inox mesuré à différentes températures (électrolyte : OMIMTFSI, 1M LiTFSI).

Pour chaque température, la conductivité dans les tubes est supérieure à la conductivité du liquide ionique *bulk*.

Système inow-DW-NTC-DW-inox					
T (K)	R_{tot} (Ω)	$R_{@NTC} = R_{tot} - R_{DW}$ (Ω)	σ_{tot} ($S.cm^{-1}$)	$\sigma_{@NTC}$ ($S.cm^{-1}$)	Gain par rapport au DW
238	217000	26000	$4,89 \times 10^{-7}$	$1,28 \times 10^{-5}$	X60
253	4337	1939	0,000024	0,00017	X10
263	3440	1545	0,000038	0,00021	X10
273	2331	1067	0,000045	0,0003	X10
283	1428	656	0,000074	0,0005	X10
298	603	196	0,00017	0,0017	X5
308	111,4	Valeur négative	0,0009	/	
318	62,21	Valeur négative	0,0017	/	
328	37,9	Valeur négative	0,00028	/	
338	28,81	5,81	0,0036	0,057	X32

Tableau 7. Tableau récapitulatif des valeurs de température, de résistance et de conductivité obtenues pour le système inow-DW-NTC-DW-inox permettant de mesurer la conductivité de OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans les NTC. A température ambiante conductivité mesurée en bulk est environ 2,5 fois plus grande que dans le DW.

Ces mesures en températures permettent de remonter à l'énergie d'activation (E_a), l'énergie minimale requise pour amorcer les mécanismes de diffusion dans les LI. Deux méthodes permettent d'extraire cette valeur à partir des études en températures. Ce choix dépend de la structure des espèces.¹⁵ Lorsqu'on parle de transport « activé », les porteurs de charge se déplacent dans un réseau immobile à cette échelle de temps. La conductivité suit alors une loi d'Arrhenius :¹⁶

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad Eq. 5$$

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 ($1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$)

T la température (en K)

Pour les électrolytes polymères, à des températures supérieures à T_g , un autre modèle peut être utilisé: le modèle de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF).¹⁷ Ce modèle décrit un phénomène de diffusion par saut dans un matériau amorphe. Ce n'est plus un transport activé mais « assisté », comme c'est le cas dans le PEO à des températures supérieures à la T_g par exemple,

où la mobilité des espèces chargées est assistée par les chaînes de polymères. La conductivité devient :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} e^{-\frac{B}{k(T-T_0)}} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec : σ la conductivité (S.cm^{-1})

A un facteur pré exponentiel (S.cm^{-1})

B la pseudo énergie d'activation (J) reliée à l'expression du volume libre

k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T la température (en K)

T_0 la température $T_g - 50$ (K) correspond à l'entropie de configuration initiale du système.

Cette méthode repose sur le volume libre d'un matériau qui conditionne le mouvement des ions. Dans la littérature, il n'existe pas à notre connaissance de conclusion sur la méthode à utiliser avec les liquides ioniques. Plusieurs équipes s'accordent pour dire que les liquides ioniques suivent une loi d'Arrhenius tandis que d'autres utilisent plutôt le modèle de VTF.¹⁸⁻²¹ Dans notre cas, les deux méthodes ont été utilisées afin de pouvoir comparer les résultats.

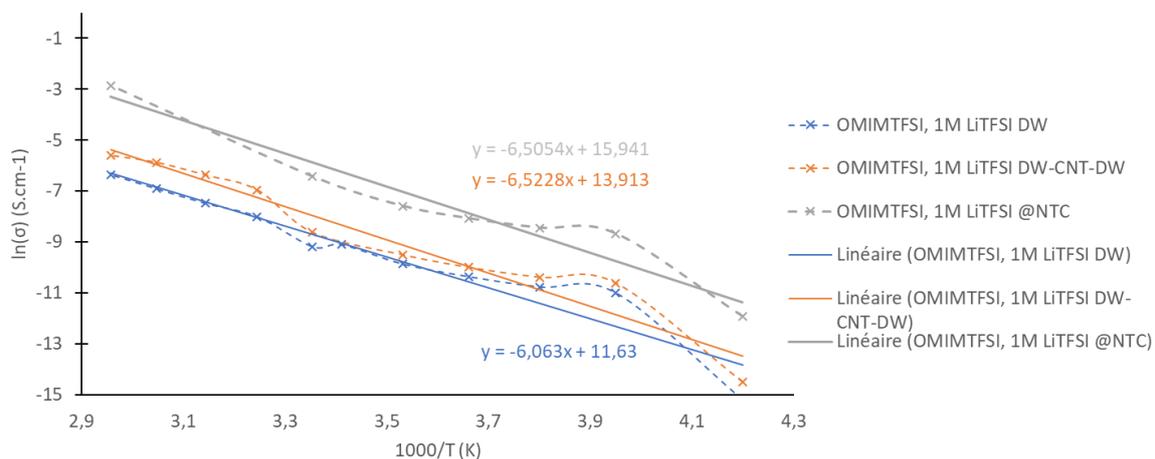


Figure 86. Courbes de la conductivité en fonction de la température pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans les DW (en bleu), dans le sandwich DW-NTC-DW (en orange) et dans les tubes seuls (en gris). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement numérique linéaire des données avec Arrhenius.

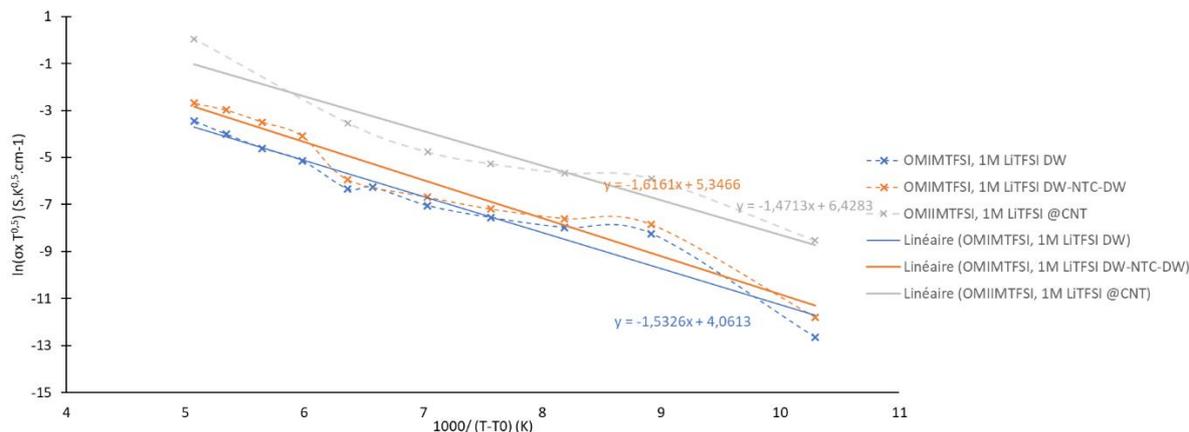


Figure 87. Courbes de la conductivité en fonction de la température pour le LI dans les DW (en bleu), dans le sandwich DW-NTC-DW (en orange) et dans les tubes seuls (en gris). Les droites en pointillés correspondent à l'ajustement numérique linéaire des données avec VTF.

A partir des coefficients directeurs des courbes tracées sur les Figure 86 et Figure 87, on peut déterminer la valeur de l'énergie d'activation. On obtient les valeurs résumées dans le tableau suivant.

	E_{A_DW}	$E_{A_DW-NTC-DW}$	E_{A_NTC}
Arrhenius	529 meV	562 meV	528 meV
VTF	131 meV	139 meV	127 meV

Tableau 8. Valeurs de l'énergie d'activation ($1 \text{ meV} = 3.8 \cdot 10^{-23} \text{ cal} = 1.6 \cdot 10^{-22} \text{ J}$) obtenues selon les deux modèles Arrhenius et VTF.

Les deux méthodes donnent des valeurs d' E_A très éloignées. Malgré des différences de conductivité importantes, les énergies d'activation ne semblent pas évoluer de façon majeure entre les systèmes. Le confinement semble favoriser la diffusion. La dépendance en température n'est pas fondamentalement différente entre les LI *bulk* et confinés.

3. Une alternative à l'utilisation des swagelok : Mesures de Patch-Clamp

Des expériences de mesures de conductivité très complémentaires à celles réalisées en montage *Swagelock* ont été réalisées par Camille Pinchart, étudiant en thèse du LLB : des mesures sur un nombre réduit de NTC par « *Patch-Clamp* », une méthode d'électrophysiologie d'enregistrement de courants ioniques traversant des membranes biologiques. Le montage a été proposé et mis au point par Didier Lairez, chercheur au LLB.^p La stratégie de préparation d'un échantillon qui a été envisagée dans le but d'obtenir un matériau avec nombre réduit de nanotube de carbone ouverts (dans l'idéal, un seul et nous parlerons dans la suite de « *Pore Unique* ») par Faisceau d'Ions focalisés (*Focused Ion Beam* ou FIB) est résumée sur la Figure 88. Une croissance de NTC sur support de silicium a été réalisée. Les tubes sont ensuite piégés dans une matrice de polymère qui permet de les maintenir verticalement alignés. L'excès de

^p 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.

polymère au centre de la membrane est abrasé mécaniquement tandis que la périphérie est toujours recouverte de polymère afin de préserver la résistance mécanique du système. Sur la zone centrale, les tubes sont ouverts des deux côtés. Un dépôt d'argent est réalisé par évaporation à l'aide d'un VCM 600. Le dépôt d'argent est d'environ 200 nm sur la partie poncée et permet de fermer l'ensemble des tubes. Il a un double rôle, fermer les NTC et permettre l'évacuation des charges de surfaces lors du réglage du focus du faisceau de gallium du FIB et du perçage.

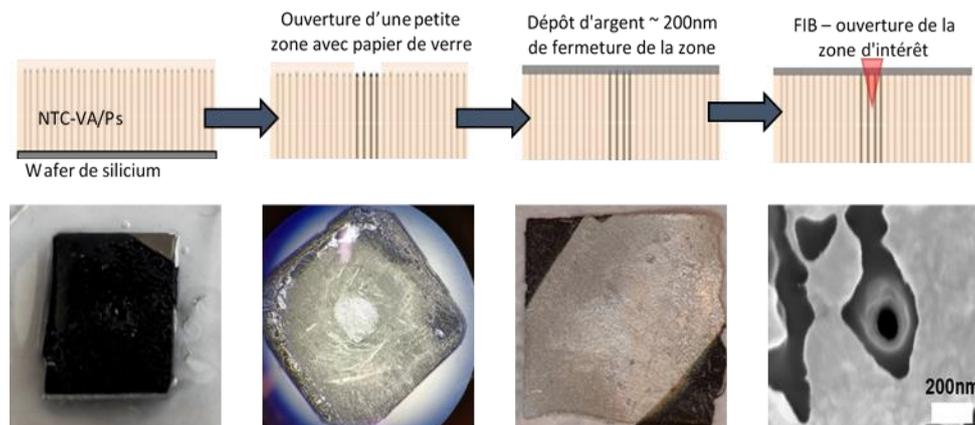


Figure 88. Schéma des différentes étapes pour obtenir une membrane composée de NTC avec dépôt d'argent et ouverte au FIB sur une zone spécifique.

La membrane ainsi obtenue est utilisée dans une cellule électrochimique décrite sur la Figure 89. Les électrodes utilisées sont en argent (Ag/AgCl) et deux réservoirs, de chaque côté de la membrane, contiennent l'électrolyte. Deux types d'électrolytes ont été utilisés. Une solution de $\text{KCl } 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ servant de référence : on fera l'hypothèse que la conductivité n'est pas altérée par le confinement. Et une solution de OMIMTFSI, 1M LiTFSI sur laquelle on cherche à identifier l'impact du confinement.

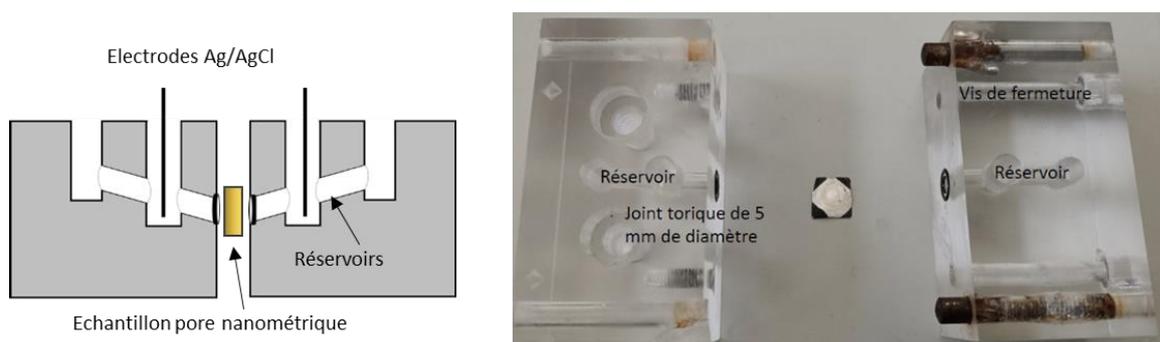


Figure 89. Représentation schématique et image de la cellule électrochimique utilisée.

Une différence de potentiel de quelques centaines de millivolts est appliquée entre deux électrodes d'argent. On mesure alors l'intensité traversant le système. La partie polymère de la membrane étant « imperméables » à la solution, cette intensité est uniment imputable au transit des espèces ioniques à travers le cœur des NTC. Avec cette méthode, la résistance des interfaces est négligée (de l'ordre de quelques $\text{k}\Omega$) devant la résistance liés au transport à

travers les NTC ($\sim G\Omega$). La valeur de l'intensité (de l'ordre de quelques nA) dépend du diamètre des NTC, de leur longueur et du nombre de tubes ouverts.

Une première étape de l'expérience consiste à mesurer la conductance de la solution de KCl confiné dans une membrane de NTC pour déterminer le nombre de tubes ouverts. La conductance ($G = 1/R$) est :

$$G_{KCl\ confiné} = 1/R_{confiné} = \frac{S_{NTC\ ouverts}}{l_{NTC}} \times \sigma_{KCl\ bulk} \quad Eq. 7$$

Avec G la conductance en Siemens,
 S (en cm^2) la surface de l'ensemble des tubes présents dans le pore obtenu au *FIB*.
 l_{NTC} la longueur des tubes (cm)
 σ_{KCl} la conductivité connue de la solution de référence au KCl ($S.cm^{-1}$)

Dans un deuxième temps, la conductivité de la solution d'OMIMTFSI, 1M LiTFSI, $G_{OMIM_confiné}$, est à son tour mesurée en utilisant la même membrane de NTC (sans la démonter de la cellule). Après calibration par la valeur de la mesure de KCl, on obtient directement la conductivité de l'électrolyte confiné :

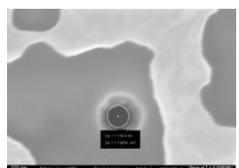
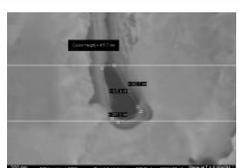
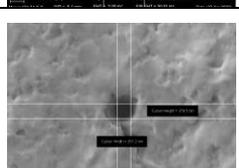
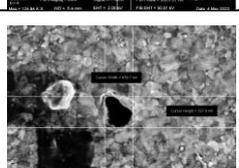
$$\sigma_{OMIM_confiné} = \sigma_{KCl\ bulk} \times \frac{G_{OMIM_confiné}}{G_{KCl\ confiné}} \quad Eq. 8$$

Cette expérience a été réalisée plusieurs fois sur différents échantillons. Le Tableau 9 répertorie les membranes en fonction de la taille de la zone abrasée obtenue au *FIB*, les différentes valeurs de conductivité attendues et mesurées ainsi que les gains de conductivité.

Les mesures étant réalisées à température ambiante, le polystyrène de la partie polymère est sous sa T_g ($100^\circ C$) et le matériau est fragile et « cassant ». La perte d'intégrité de la membrane peut donc se produire lors de sa mise en place et de son « serrage » (important pour éviter les fuites par les bords de la membrane) dans la cellule de mesure. Dans ce tableau, pour certains échantillons, des différences très importantes entre la conductance théoriquement attendue (au vue de la taille du trou réaliser au *FIB*) et la conductance mesurée de la solution de référence KCl $2.10^{-2} M$ sont observables. Les valeurs obtenues pour de tels membranes n'étant pas physiques, elles ne sont pas retenues.

Pour les échantillons n°8, 9, 10 et 11, les conductivité théoriques et mesurées sur KCl sont proches. Ces échantillons peuvent être considérés comme exploitables et la conductivité de la solution confinée de OMIMTFSI, 1MLiTFSI fiable. La conductivité de l'électrolyte sous confinement étant déterminée, un rapport avec la conductivité du même électrolyte en *bulk* permet d'obtenir une valeur de gain sous confinement. Les facteurs de gains obtenus de 16 ± 9 sont cohérents avec ceux déterminés par la méthode *swagelok*.

Le fait d’observer des gains de conductivité comparables par la mise en œuvre de deux techniques indépendantes conforte la conclusion que nous avançons : le confinement de l’électrolyte au sein des membranes de NTC offre un gain de conductivité d’un ordre de grandeur par rapport à l’analogie bulk.

Echantillon		$1,99.10^{-10}$	$5,96.10^2$	$7,49.10^{-11}$	$2,02.10^{-11}$	$1,33.10^{-5}$	$5,31.10^{-6}$	$1,08.10^{-6}$	3
		$5,14.10^{-10}$	$1,54.10^3$	$1,94.10^{-10}$	$5,23.10^{-11}$	$2,01.10^{-7}$	$6,67.10^{-8}$	$8,93.10^{-4}$	2,4
		$6,16.10^{-10}$	$1,85.10^3$	$2,32.10^{-10}$	$6,27.10^{-11}$	$1,12.10^{-8}$	$1,71.10^{-9}$	$4,12.10^{-4}$	0,4
		$7,07.10^{-10}$	$2,12.10^3$	$2,66.10^{-10}$	$7,19.10^{-11}$	$1,50.10^{-6}$	$1,43.10^{-8}$	$2,57.10^{-5}$	7.10^{-3}
		$9,62.10^{-10}$	$2,89.10^3$	$3,63.10^{-10}$	$9,79.10^{-11}$	$3,47.10^{-9}$	$1,43.10^{-8}$	$1,11.10^{-2}$	30
		$1,40^{-9}$	$4,20.10^3$	$5,28.10^{-10}$	$1,43.10^{-10}$	$3,40.10^{-8}$	$5,37.10^{-8}$	$4,26.10^{-3}$	11,7
	Dimension de la zone abrasée (cm^2)								
	Nombre approximatif de tubes ($Dt=3.10^{12}$ tubes. cm^{-2})								
Aire de l' ensemble des tubes ($\phi=4\text{nm}$)									
Conductance théorique - KCl 2.10^{-2} (S) ($\sigma=2,7.10^{-3}$ S. cm^{-1})									
Conductance mesurée - KCl 2.10^{-2} (S)									
Conductance mesurée – OMIM TFSI 1M Li TFSI(S)									
Conductivité estimée confinée (S.cm^{-1})									
Gain de conductivité sous confinement									

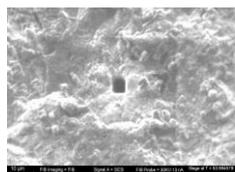
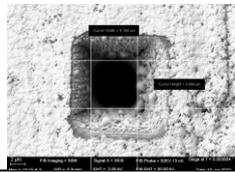
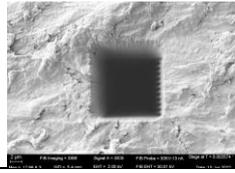
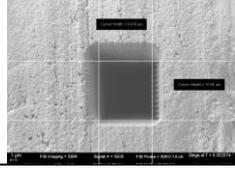
				Pas d' image	
2,41.10 ⁻⁷	3,71.10 ⁻⁷	4,02.10 ⁻⁷	8,10.10 ⁻⁷	9.10 ⁻⁷	Dimension de la zone abrasée (cm ²)
7,23.10 ⁵	1,21.10 ⁶	2,43.10 ⁶	2,7.10 ⁶	3.10 ⁶	Nombre approximatif de tubes (Dt=3.10 ¹² tubes.cm ⁻²)
9,09.10 ⁸	1,51.10 ⁷	3,05.10 ⁷	3,39.10 ⁷	3,77.10 ⁷	Aire de l' ensemble des tubes (∅=4nm)
2,45.10 ⁻⁸	4,09.10 ⁻⁸	8,24.10 ⁻⁸	9,16.10 ⁻⁸	1,02.10 ⁻⁷	Conductance théorique - KCl 2.10 ⁻² (S) (σ=2,7.10 ⁻³ S.cm ⁻¹)
6,67.10 ⁻⁶	5,21.10 ⁻⁸	1,32.10 ⁻⁸	1,43.10 ⁻⁷	1,37.10 ⁻⁶	Conductance mesurée - KCl 2.10 ⁻² (S)
1,68.10 ⁻⁶	1,67.10 ⁻⁸	1,47.10 ⁻⁸	1,42.10 ⁻⁶	1,37.10 ⁻⁶	Conductance mesurée – OMIM Tfsi 1M Li Tfsi (S.cm ⁻¹)
6,79.10 ⁻⁴	8,66.10 ⁻³	3.10 ⁻³	2,89.10 ⁻³	3,30.10 ⁻³	Conductivité estimée confinée (S.cm ⁻¹)
1,9	23,7	8,2	7,9	9	Gain de conductivité sous confinement

Tableau 9. Résumé des résultats de pore unique obtenus pour différents échantillons de membranes remplies par OMIMTFSi, 1MLiTFSi. Dans chaque cas, un cliché MEB de la membrane et la mesure de normalisation par KCl sont indiqués. La membrane étant cassante, le procédé de mesure peut entraîner sa fissuration et des valeurs de conductivité ne correspondant pas à la conductivité à l'intérieur des tubes uniquement. Seules les valeurs de gain indiquées en vert, sont retenues.

4. Mesure des propriétés de transport du lithium

Il y a une confusion récurrente dans la littérature entre le nombre de transport et le nombre de transfert qui sont deux grandeurs différentes désignées par le même symbole t_+ ou t_- en fonction de l'ion étudié. D'après Mindemark *et al.*, le nombre de transfert est lié à la mesure de la mobilité du cation par rapport à celle de l'anion. Tandis que le nombre de transport est

la fraction de courant portée par une espèce.²² Ces deux quantités sont égales lorsqu'il n'y a pas d'association d'ions dans un milieu dilué. Avec les résultats électrochimiques que nous obtenons, contrairement des expériences de RMN (Chapitre IV), il n'est pas possible de mesurer les influences des différentes espèces chargées individuellement. Pour la suite on parlera donc de nombre de transport.

Pour un système électrochimique performant, le nombre de transport, c'est-à-dire le nombre d'ions lithium mobiles en fonction du nombre total d'ions dans l'électrolyte, doit tendre vers de 1. Le système idéal, évoqué plus haut est un électrolyte *single ion* où seuls les ions lithium sont mobiles. L'une des limites de l'utilisation d'électrolytes polymères est leur faible nombre de transport. Dans système que nous étudions ici, avec le confinement, la mobilité des espèces semble accrue. Il devient donc intéressant de suivre la mobilité des ions lithium par rapport aux autres espèces chargées dans le système et de déterminer si le nombre de transport est affecté par le confinement.

Pour rappel, le nombre de transport d'un cation est calculé selon :

$$t_c = \frac{I_c}{I_c + I_A} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec I_c le courant porté par le cation

I_A le courant porté par le contre anion

Une méthode permettant de mesurer les courants portés par le lithium consiste simplement à fixer un potentiel entre deux électrodes de Li métal et à observer l'évolution du courant dans le système. Le nombre de transport devient alors :

$$t_{Li} = \frac{I_{ss}}{I_0} \quad \text{Eq. 10}$$

Avec I_{ss} le courant en régime permanent

I_0 le courant à l'état initial

Cette estimation ne correspond toutefois pas à la réalité et ne sera pas prise en compte. Pour mesurer le nombre de transport d'un système électrochimique complet, on utilise la méthode dite de Bruce et Vincent.²³ Cette méthode permet de prendre en compte les couches de passivation qui se forment à l'interface électrode/électrolyte. On étudie dans ce cas le système avant et après polarisation. La formule utilisée est la suivante :

$$t_{Li} = \frac{I_{ss}(V - I_0 R_0)}{I_0(V - I_{ss} R_{ss})} \quad \text{Eq. 11}$$

Avec t_{Li} le nombre de transport du lithium

I_0 le courant à l'état initial

I_{ss} le courant en régime permanent

R_0 la résistance dans la couche de passivation à l'état initial

R_{ss} la résistance dans la couche de passivation en régime permanent

V la tension appliquée

Une autre méthode de calcul électrochimique permet de s'affranchir de la lecture difficile de I_0 . Il s'agit de la méthode de Watanabe.²⁴ Cette méthode repose sur la différence de résistance de l'électrolyte *bulk* et de la résistance à l'interface électrode/électrolyte. La formule utilisée est décrite ci-après.

$$t_{Li} = \frac{R_b}{\frac{V}{I_{ss}} - R_e} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec R_b la résistance de l'électrolyte *bulk*

R_e la résistance avec les interfaces

I_{ss} le courant en régime permanent

V la tension appliquée

On mesure les résistances avec l'EIS après stabilisation du système. Pour les mesures de courant, on utilise la chrono-ampérométrie. Cette technique permet de fixer un potentiel et de mesurer l'évolution du courant en fonction du temps.

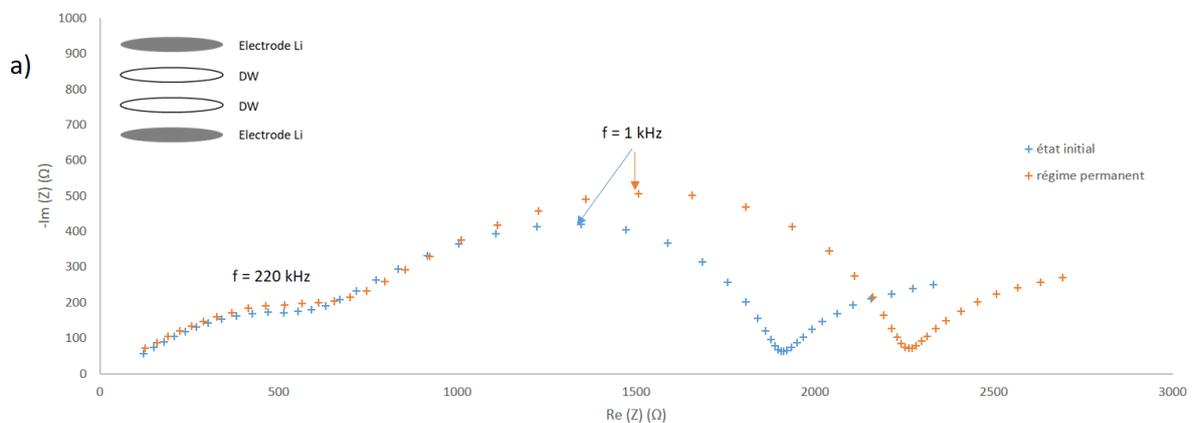
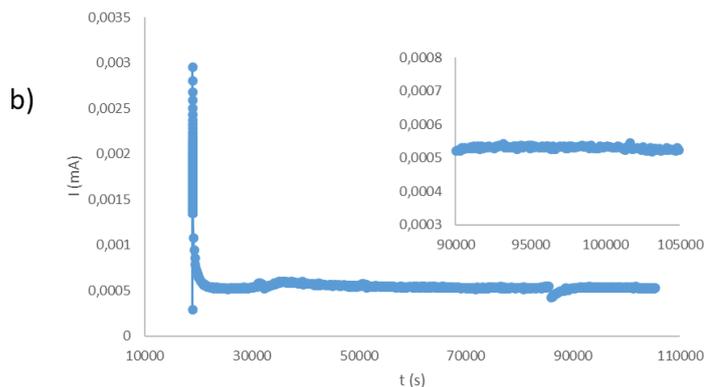


Figure 90. a) Spectres EIS (on utilise des électrodes de lithium) de OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans le DW à l'état initial (en bleu) et une fois le régime permanent atteint (en orange). b) Chrono-ampérométrie avec potentiel constant de $V = 10\text{mV}$.



En fonction de la méthode appliquée, le résultat diffère un peu. Les valeurs du nombre de transport du lithium obtenues dans le liquide ionique en utilisant les différentes méthodes de calcul sont listées dans le tableau suivant.

	I_{ss}/I_0	Bruce et Vincent	Watanabe
t_{Li}	0,19	0,1	0,05

Tableau 10. Mesures du nombre de transport du lithium solubilisé dans OMIMTFSI dans un séparateur DW.

Dans le DW imbibé, on mesure ici un nombre de transport du lithium $t_{Li} = 0,075 \pm 0,025$. C'est une valeur très faible, même comparée aux valeurs obtenues avec des électrolytes solides polymères. Dans le liquide ionique (OMIMTFSI, 1M LiTFSI), plusieurs espèces chargées sont mobiles. Le nombre de transport est donc faible puisque le lithium n'est pas la seule espèce mobile. On aurait pu penser que la taille des espèces présentes aurait pu impacter la mesure. Le lithium est de plus petite taille que le cation imidazolium et que le contre anion, mais sa mobilité n'est pas pour autant facilitée. La taille des espèces n'est donc pas un facteur pouvant influencer le nombre de transport dans ce cas-là. On retrouve finalement l'ordre de grandeur des mesures de la littérature, comme ce qui a été obtenu pour des sels de LiTFSI dans EMIMTFSI par exemple.²⁵ Le liquide ionique n'est certes pas exactement le même ici, mais on reste dans la même famille des imidazoliums, avec un anion TFSI. On cherche maintenant à mesurer le t_+ à l'intérieur des NTC.

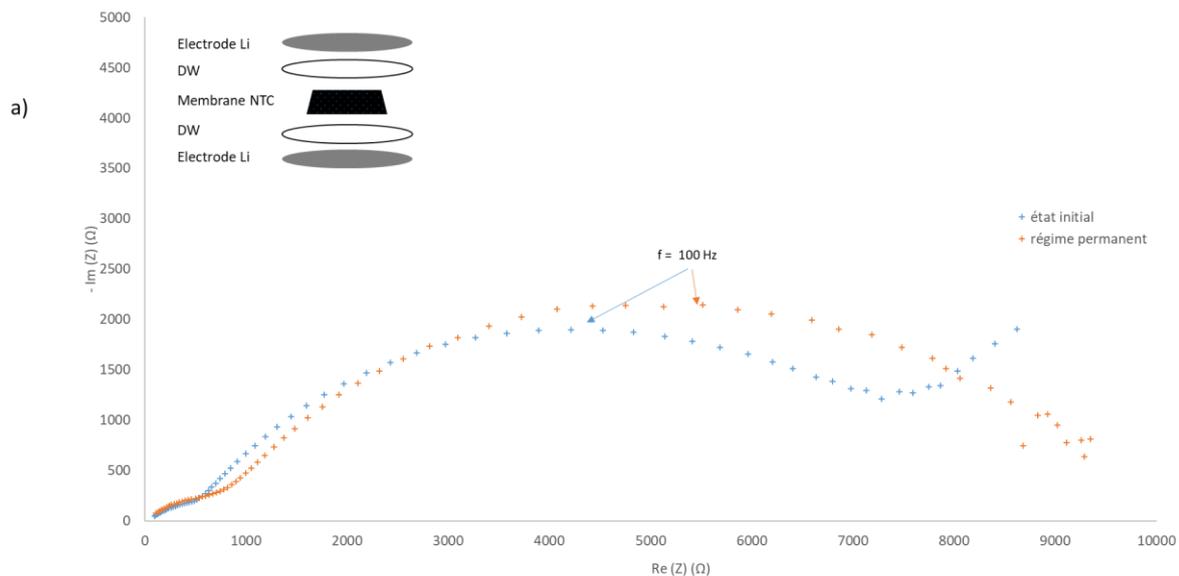
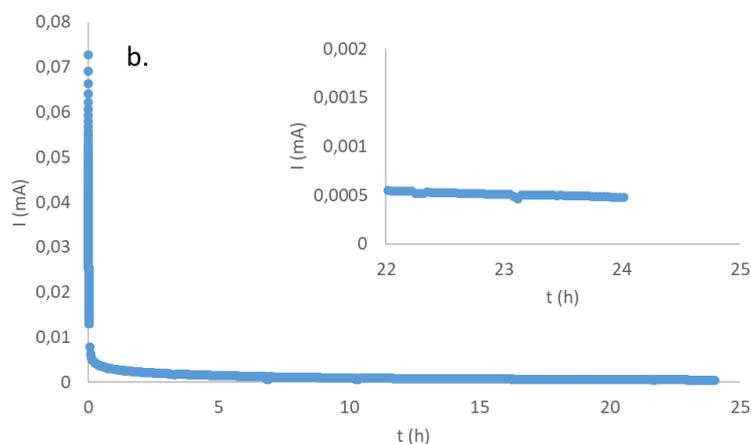


Figure 91. a) Spectres EIS de OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans le système DW-NTC-DW à l'état initial (en bleu) et une fois le régime permanent atteint (en orange) obtenus avec des électrodes de lithium. b) Chrono-ampérométrie avec potentiel constant de $V = 10\text{mV}$.



	I_{ss}/I_0	Bruce et Vincent	Watanabe
t_{Li}	$3,5 \times 10^{-5}$	-0,82	0,15

Tableau 11. Mesures du nombre de transport du lithium solubilisé dans OMIMTFSI dans un séparateur DW-NTC-DW.

Cette fois les résultats sont beaucoup plus disparates. Celui obtenu avec la méthode de Bruce et Vincent n'est pas physiquement explicable et la valeur de I_0 est extrêmement élevée. Dans ses travaux de thèses, Giulia Piana explique la difficulté de mesurer un I_0 pertinent.²⁶ Le principe de la méthode de Bruce et Vincent est simple mais dans les faits, il est difficile d'obtenir des résultats, surtout dans le cas d'un système aussi complexe que cette membrane de NTC. Seul le résultat obtenu avec la méthode de Watanabe semble cohérent. Il est difficile de conclure à un quelconque impact des CNT sur la mesure, mais il semblerait toutefois qu'un gain d'un facteur 3 soit obtenu en confinement. Cependant, le t_+ reste très faible par rapport aux valeurs mesurées dans les systèmes électrochimiques commerciaux.

Récemment une nouvelle approche a été publiée par Isaac *et al.*²⁷ Dans leur article, les auteurs décrivent une nouvelle façon de mesurer le nombre de transfert dans un empilement de matériaux comme c'est le cas dans notre système DW-NTC-DW. La formule qu'ils utilisent dans le cas de leur empilement polymère-céramique-polymère est la suivante.

$$t_{multilayer}^+ = \frac{\frac{2l_{SPE}}{\sigma_{SPE}} + \frac{l_{CE}}{\sigma_{CE}}}{\frac{2l_{SPE}}{\sigma_{SPE}} + \frac{l_{CE}}{\sigma_{CE}} + \frac{2l_{SPE}(1 - t_{SPE}^+)}{\sigma_{SPE}t_{SPE}^+}} \quad Eq. 13$$

L'analogie avec notre système peut être faite avec les valeurs du polymère SPE équivalentes aux valeurs dans le DW et les valeurs dans la céramique CE équivalentes aux valeurs NTC. Dans notre cas, on peut calculer le $t_{multilayer}^+$ avec les valeurs précédemment mesurées dans le DW et avec les NTC. On obtient $t_{multilayer}^+ = 0,052$. Cette valeur est très proche du coefficient de diffusion obtenu dans les DW seuls. On ne retrouve pas ici le gain de facteur 3 observé avec la méthode de Watanabe.

En réalisant une mesure par EIS jusqu'à des fréquences très faibles (100 μ Hz, comme celui décrit sur la Figure 93), on contrôle la valeur du nombre de transport avec les résistances mesurées sur le diagramme de Nyquist, $t_{multilayer}^+ = \frac{R_{el}}{R_{el} + R_{dif}}$.

Isaac *et al.* définissent les paramètres des différentes résistances en fonction de la fréquence de mesure. La figure ci-contre est issue de leur travaux.

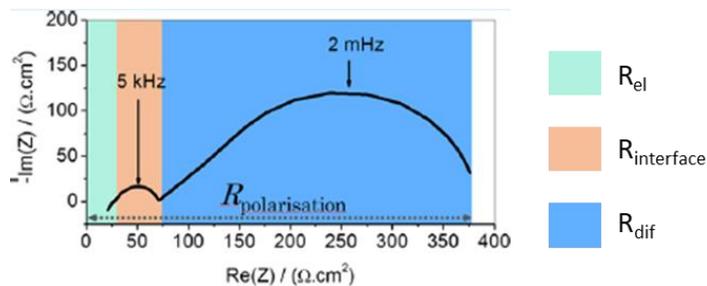


Figure 92. Diagramme de Nyquist obtenu par Isaac *et al.* montrant les valeurs de R_{el} et R_{dif} en fonction de la fréquence de mesure.

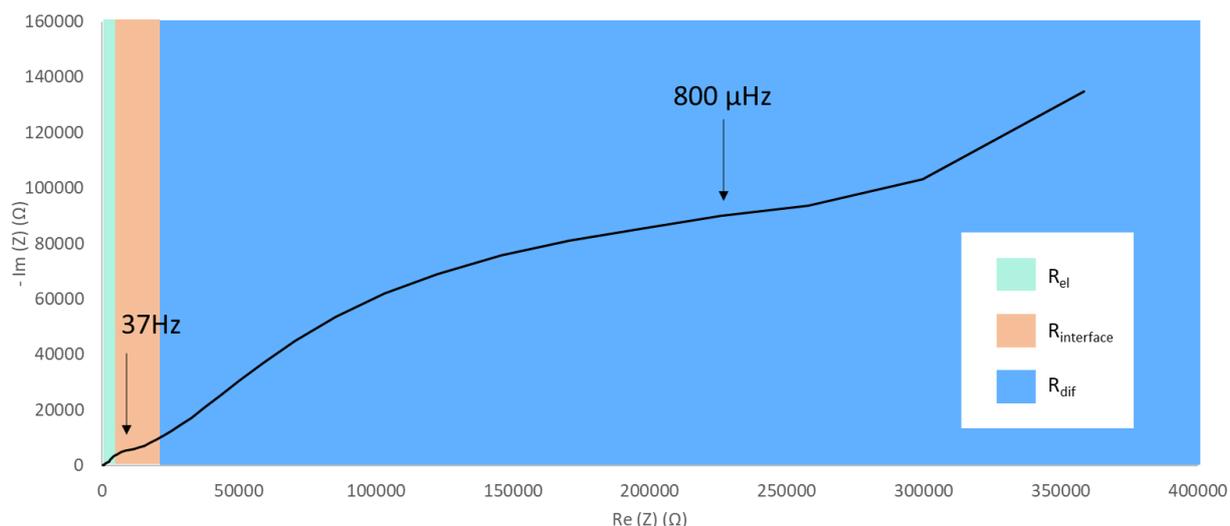


Figure 93. Diagramme de Nyquist obtenu entre 7 MHz et 100 μ Hz pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans le système multicouche DW-NTC-DW. Avec un ajustement circulaire des données on obtient $R_{el} = 697 \Omega$, $R_{inter} = 27142 \Omega$ et $R_{dif} = 437846 \Omega$

Les résultats obtenus dans ces travaux sont présentés sur la Figure 93. On obtient avec ce calcul préliminaire $t_{multilayer}^+ = 0,00159$. On obtient ici une cinquième valeur différente du nombre de transport. Les propriétés de transport dans le système sont donc difficiles à étudier à déterminer. Mais de manière générale, le nombre de transport que l'on mesure est faible. Le nombre de transport/transfert du lithium dans notre système n'est donc pas un argument en faveur de ce système. On comparera ces résultats avec la mesure dans la membrane de NTC greffée.

II. Membrane greffée

1. Mesure de conductivité

Le greffage de la membrane est un processus long et délicat. Comme évoqué au Chapitre II, il arrive que les membranes cassent au cours des étapes de fonctionnalisation ou lors des manipulations. C'est pour ces raisons que peu de matériel a été finalement obtenu et testé en cellule électrochimique. Pour les mesures du nombre de transport sur la membrane greffée nous avons donc utilisé une cellule *swagelok* beaucoup plus petite : 1,5 mm de diamètre. Le corps de la cellule est en polyétheréthercétone (ou PEEK) pour éviter les contacts électriques, et les deux collecteurs de courant sont en inox. A l'intérieur du corps de la cellule, on utilise des électrodes plus petites encore de 1 mm de diamètre. Ces électrodes sont découpées à l'emporte-pièce, à partir d'un feuillet d'acier inoxydable pour les mesures d'EIS, et de lithium pour la mesure du nombre de transport et les tests de cyclages.

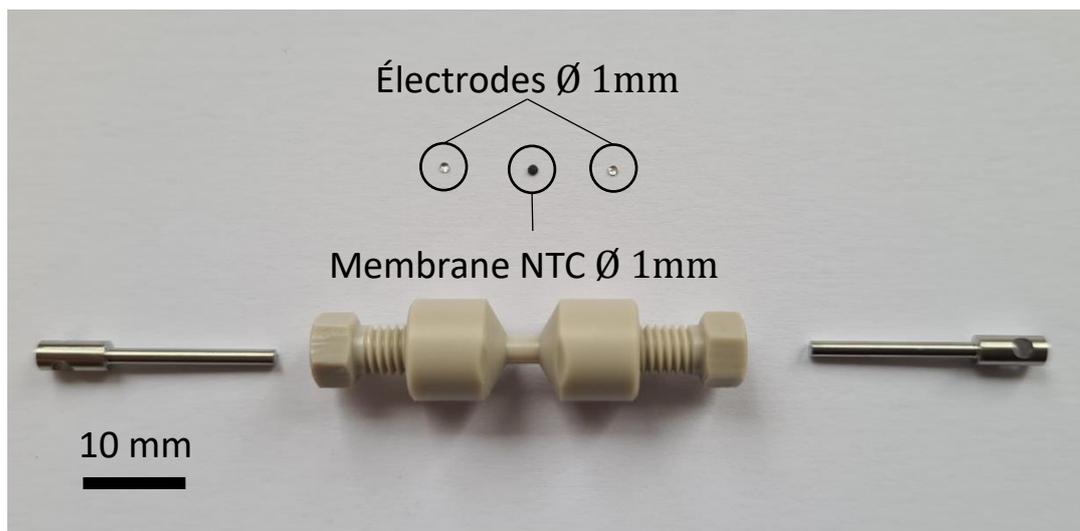


Figure 94. Photo de la cellule swagelok de diamètre 1,5mm. On distingue les électrodes et la membrane au-dessus du corps de PEEK de la cellule.

En choisissant la matrice de polymère qui permet de maintenir les NTCs alignés, on s'est assuré qu'elle était imperméable aux liquides ioniques utilisés comme électrolyte. L'affinité de la matrice de polymère vis-à-vis de l'électrolyte peut être suivie avec des mesures d'EIS. Pour la suite des travaux, on veut observer les phénomènes qui se produisent à l'intérieur des NTC. On doit mesurer l'impédance de la matrice de polymère seule pour s'assurer qu'elle n'intervient pas dans l'électrochimie du système final. Les mesures d'EIS obtenues sur la matrice époxy (dans la swagelok de 8 mm de diamètre présentée sur la Figure 78) sont présentées sur la Figure 95.

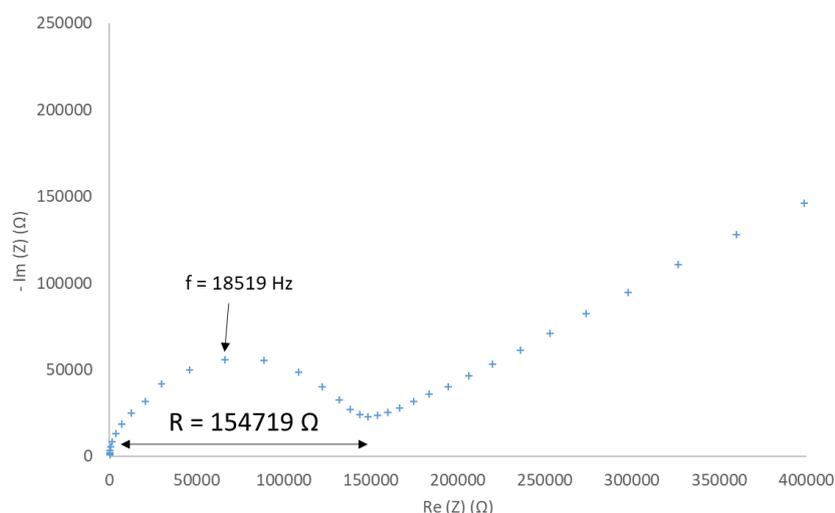


Figure 95. Diagramme de Nyquist obtenu avec un séparateur de résine époxy et l'électrolyte liquide OMIMTFSI, 1M LiTFSI. La résistance R dans ce séparateur est très supérieure à la résistance bulk ($\sim 300 \Omega$). La conductivité dans la résine époxy peut donc être négligée.

Avec cette première mesure, on peut conclure que la résine époxy ne joue pas de rôle particulier dans la conductivité du séparateur ($\sigma \sim 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$). Comme prévu, elle joue un rôle mécanique dans la tenue et l'alignement des nanotubes mais ne participe pas à l'électrochimie de la membrane de NTC.

Le greffage d'une couche de polymères conducteur ionique, mais isolant électronique, permet en théorie de n'utiliser que la membrane de NTC dans la cellule électrochimique. Cependant, en enlevant les séparateurs DW, on s'expose à des courts-circuits dans le système. On a donc mesuré l'impédance de la membrane avant et après greffage, dans une cellule avec des électrodes bloquantes. L'ajustement numérique utilisé simule un circuit équivalent $R_1 + Q_2 // R_2$ pour les mesures sans électrolytes et un circuit $R_1 + Q_2 // R_2 + Q_3 // R_3$ lorsqu'on ajoute l'électrolyte.

Lorsque la membrane n'est pas greffée, et qu'on n'utilise pas de séparateur type DW, le système est court-circuité. Ce résultat est attendu puisque les nanotubes de carbone sont de bons conducteurs électriques. En greffant une fine couche de polymères conducteurs ioniques à la tête des CNT, le contact direct entre les tubes et les électrodes est fortement minimisé mais la membrane n'est toutefois pas parfaitement isolante : la résistance de la membrane de NTC vide passe de $0,1 \Omega$ à 13000Ω (Figure 23 a b).

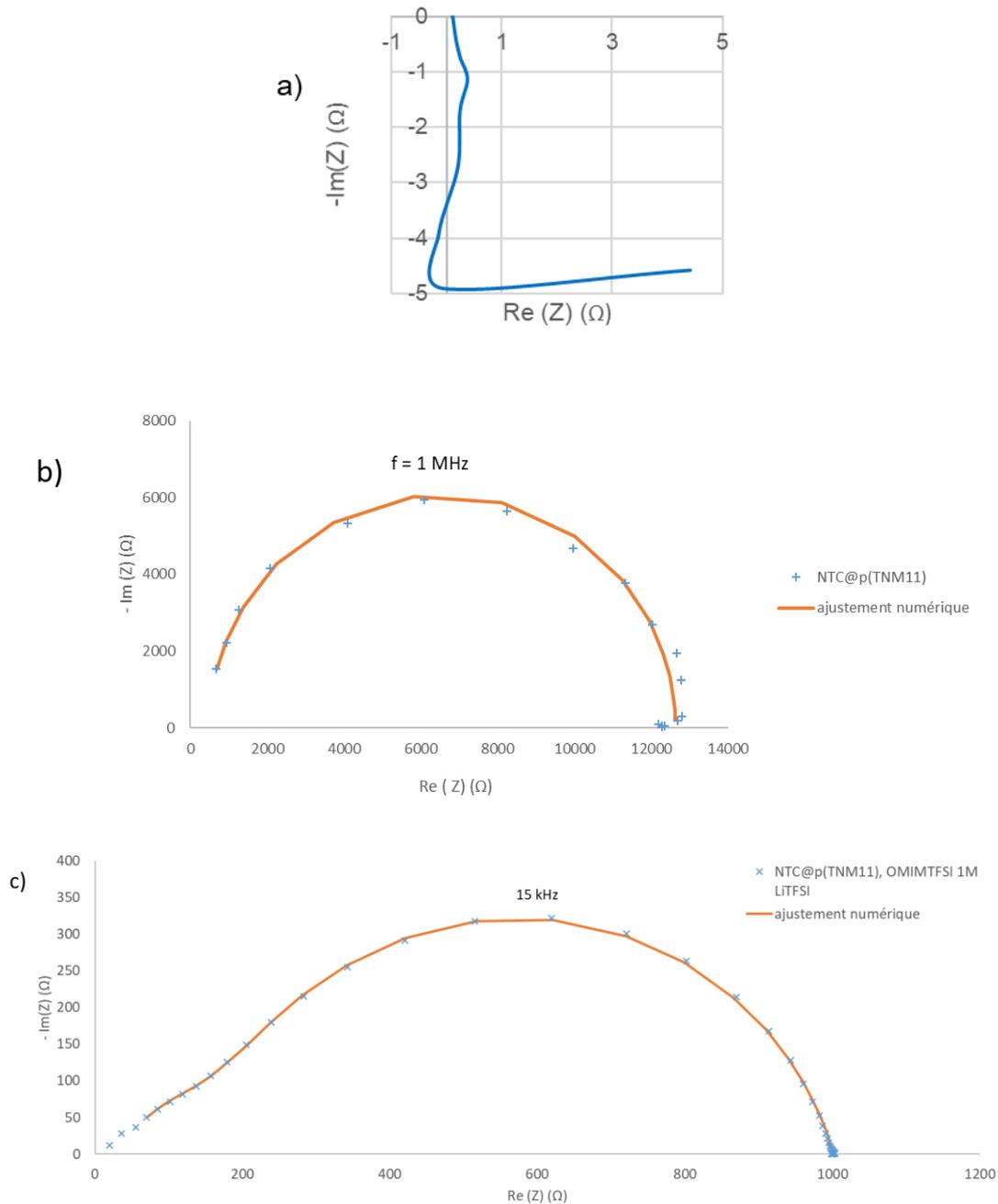


Figure 96. Diagrammes de Nyquist obtenus avec la membrane de NTCs ; a) dans le cas où la membrane n'est pas greffée et sans électrolyte : on observe un court-circuit synonyme de contact électronique entre les électrodes ; b) membrane NTC greffée avec le polymère issu de TNM11 (en bleu) et ajustement numérique du système (en orange), sans électrolyte, on observe une capacité de résistance ; c) membrane NTC greffée avec le polymère issu de TNM11 imbibée d'OMIMTFSI, 1M LiTFSI en bleu et ajustement numérique du système (en orange). En raison de la bonne conductivité de l'électrolyte, on mesure ici une résistance plus faible que sur la membrane « sèche ».

En ajoutant l'électrolyte liquide ionique on peut effectivement retrouver la conductivité de l'électrolyte confiné (Figure 23 c). Les valeurs obtenues à basse fréquence semblent montrer que le contact électrode/membrane n'est pas extrêmement bon. C'est un problème récurrent dans l'utilisation de séparateurs solides qui manquent de souplesse. Malgré cette imperfection, on peut ajuster numériquement la courbe et en déduire la résistance du

système et donc la conductivité. On compare à nouveau cette valeur avec les valeurs de références obtenues à l'aide de la cellule au platine.

Polymère Greffé	$\sigma_{\text{LI@NTC}}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{\text{LI@NTC}} / \sigma_{\text{bulk}}$
TNM11	$1,8 \times 10^{-2}$	54
TNM61	$1,84 \times 10^{-4}$	0,6
TNM71	$1,79 \times 10^{-3}$	5
TNM118	$7,5 \times 10^{-3}$	23

Tableau 12. Conductivité de l'électrolyte (ici OMIMTFSI, 1M LiTFSI) mesurée dans la membrane en fonction du polymère greffé à la tête des NTC.

Les résultats montrent que le choix du polymère greffé sur les tubes est important. Selon les polymères utilisés, il est envisageable que les tubes soient parfois obstrués (on peut imaginer un tel problème dans le cas de la membrane avec TNM61 par exemple dont les propriétés de conductivité ne correspondant pas à ce qui a été observé jusqu'à présent). Pour être pertinent et utilisable en pratique, le polymère doit aussi être un bon conducteur ionique. Dans notre cas, nous avons surtout utilisé des poly(liquides ioniques). Avec des gains de conductivité aussi élevés, il pourrait être intéressant d'optimiser le greffage en étudiant d'autres polymères. On observe sur la Figure 96 que les membranes greffées sans électrolyte n'est pas parfaitement isolante. L'ajout de liquide ionique montre que la conductivité électrique est toutefois nettement plus faible que la conductivité ionique dans le système. Pour se concentrer sur les liquides ioniques en confinement, nous n'avons pas approfondi ces mesures, mais on peut tout à fait imaginer solubiliser (si possible) des sels de lithium dans ces polymères et étudier leur comportement en tant que polymères électrolytes solides. Pour une utilisation en batterie, il serait nécessaire de mesurer la fenêtre de stabilité électrochimique de ces matériaux. Nous nous sommes centrés ici sur une preuve de concept, qui nécessite plusieurs étapes d'optimisation et de caractérisation avant d'être utilisée en cellule électrochimique complète.

2. Mesure du nombre de transport

Monter la cellule dans une boîte à gants est un défi en soit. Une fois la cellule assemblée, on a pu mesurer le nombre de transport dans les membranes greffées. Du fait de la très faible quantité de membranes à tester, il n'a pas été possible de faire des mesures de répétabilité. Les valeurs obtenues pour ces membranes greffées sont donc essentiellement informatives et doivent être répétées et confirmées. Pour contre nous avons testé deux membranes greffées issues de la polymérisation de TNM11 et TNM118. Dans le cas de la membrane 118, la CA a été interrompu par un court-circuit après quelques heures de mesures. Les résultats ne sont donc pas exploitables. Il est probable que l'assemblage de la cellule ait été défectueux (et notamment si la membrane et les électrodes n'ont pas pu être alignées). Avec la membrane 11, il a été possible d'effectuer les mesures permettant de calculer le nombre de transport.

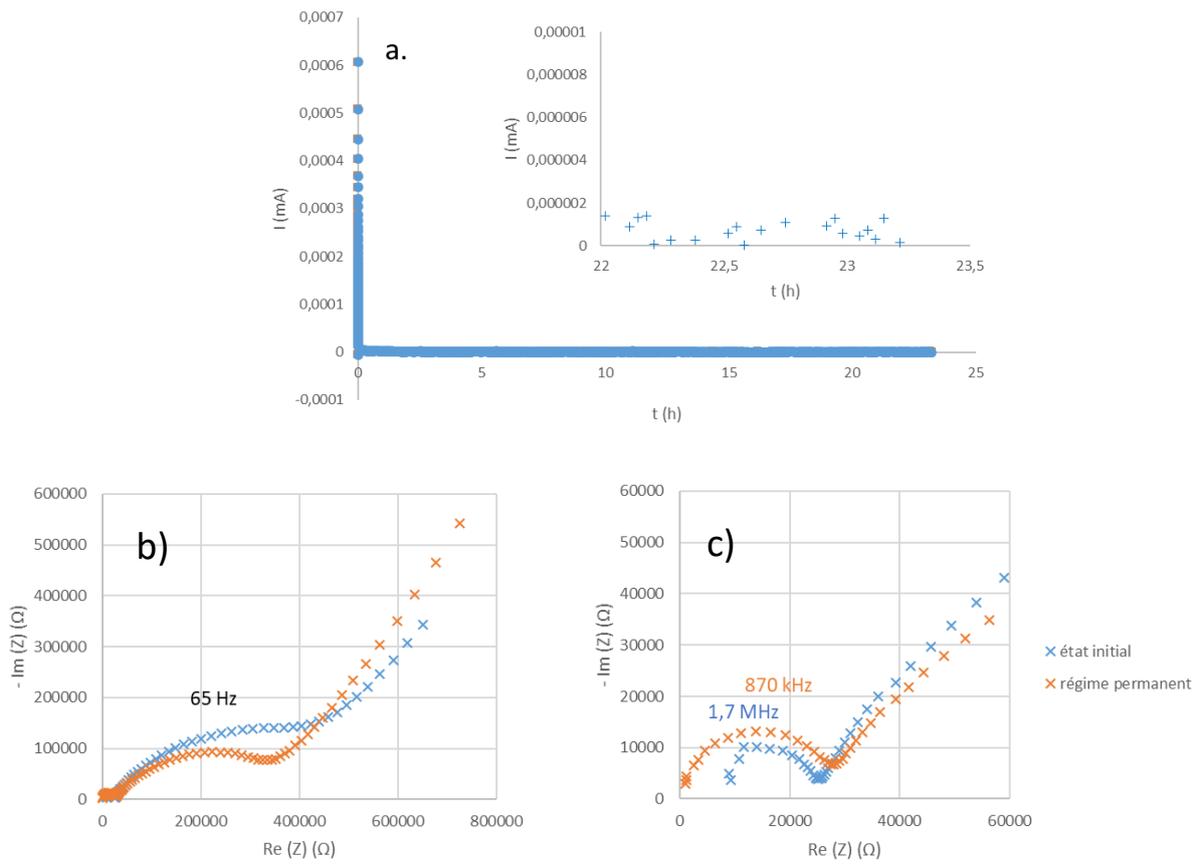


Figure 97. a) Mesure de CA pour la membrane greffée avec le polymère de TNM11 et imbibé de OMIMTFSI, 1M LiTFSI $I_{ss} = 7 \times 10^{-7}$ mA); b) diagrammes de Nyquist obtenus à l'état initial et après CA en régime permanent ; c) zoom sur les diagrammes de Nyquist de b et sur la première capacité obtenue avec la membrane greffée.

Les valeurs de résistance obtenues avec cette membrane greffée sont surprenantes. On ne retrouve pas le gain mesuré avec les électrodes bloquantes. On obtient une résistance électrolyte de plus de 20000 Ω et une résistance de près de 600000 Ω aux interfaces. La conductivité ionique de l'électrolyte confiné dans les tubes vaut ici $5,2 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ soit un gain d'environ 2 par rapport à la valeur du *bulk*. Les mesures de nombre de transport obtenues dans ce cas sont résumées dans le tableau suivant.

	I_{ss}/I_0	Bruce & Vincent	Watanabe
t_{Li}	$2,3 \times 10^{-4}$	-0,01	4×10^{-4}

Tableau 13. Mesures du nombre de transport du lithium solubilisé dans OMIMTFSI dans un séparateur de NTC greffés (TNM11).

Les résultats obtenus avec la méthode de Watanabe et les valeurs de courant sont sensiblement identiques. Le nombre de transport obtenu avec la méthode de Bruce et Vincent est négatif et donc inutilisable. Trois points peuvent être à l'origine de ces difficultés à mesurer

un nombre de transport.²⁶ La résistance de contact et l'impact des complexes ioniques ne sont pas négligeables face à la résistance de l'électrolyte. Également, on observe potentiellement des réactions d'oxydoréductions (à l'interface électrode/électrolyte) au cours de l'expérience ce qui conduit à des courant parasites. Du fait de la faible quantité de mesures réalisées, il est difficile de conclure vis-à-vis du nombre de transport dans la membrane de NTC.

III. Cas limitant avec une couche d'acier inoxydable

Nous l'avons déjà dit, les nanotubes de carbone sont d'excellents conducteurs électriques. Il s'agit dans cette étude d'un facteur limitant dont nous devons tenir compte. Comme pour les matériaux céramiques, il faut être en mesure de séparer les valeurs de conductivité ionique et de conductivité électrique. En particulier parce que dans le cas d'un conducteur électrique parfait comme une rondelle d'inox, on mesure aussi des valeurs de résistances en EIS. Le système étudié est très similaire à celui de membranes de NTC : on sépare deux électrodes avec deux DW et la rondelle d'inox. Pour mesurer ce système en particulier et être sûr que l'électrolyte ne lie pas les deux électrodes, nous avons réduit la taille des DW pour qu'ils ne fassent plus que 6 mm de diamètre. Les électrodes et la rondelle d'inox font, elles, toujours 8 mm de diamètre.

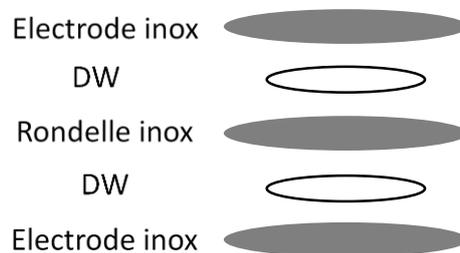


Figure 98. Schéma du système étudié avec les séparateurs DW et la rondelle d'inox (\varnothing 6 mm).

Pour ces mesures, on mouille les DW avec une solution d'électrolyte (BMIMTFSI, 1M LiTFSI cette fois). Pour éviter d'avoir des perturbations dans les mesures on attache donc une importance particulière au fait que le liquide ne passe pas sur les côtés de la rondelle d'inox. On mesure ensuite l'EIS dans la cellule.

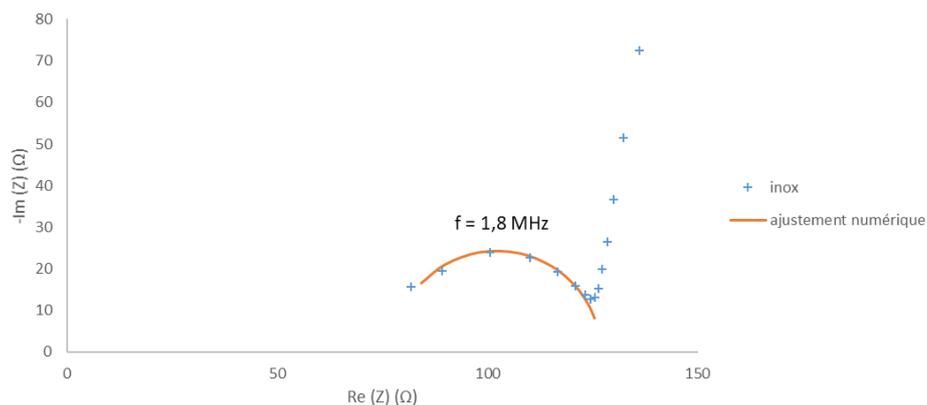


Figure 99. Diagramme de Nyquist obtenu pour BMIMTFSI, 1M LiTFSI dans la cellule inox-DW-inox-DW-inox (en bleu) et ajustement numérique des données de capacités (en orange).

Dans ce cas, on n'ajustement pas numériquement de la courbe de diffusion mais seulement celle de la capacité. On observe la signature typique d'un électrolyte liquide alors qu'ici aucun ion ne peut être transféré d'une électrode à l'autre. Quand on mesure la conductivité, on obtient : $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (avec $s = 0,28 \text{ cm}^2$ et $l = 185 \mu\text{m}$). Dans le cas du BMIMTFSI, 1M LiTFSI mesuré avec l'électrode au platine, on obtenait $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Aux incertitudes de mesures près, on obtient des valeurs de conductivité proches. En utilisant un séparateur purement métallique, on mesure donc toujours la conductivité ionique du liquide ionique. En terme de circuit équivalent on peut supposer que le séparateur métallique ajoute une résistance en série au circuit R//Q des 2 DW. Comme elle est nettement plus faible, il est très difficile de l'extraire à température ambiante. Ce résultat soulève donc un point crucial dans le cas de l'utilisation de la matrice de NTC. Peut-on vraiment déterminer les processus de transport à l'intérieur des NTC si la mesure est biaisée par la conduction électrique ? Un moyen de vérifier ce point est de refroidir le système à des températures très basses permettant de découpler conductivité ionique et électrique. Pour cela, on se place à -35°C dans une enceinte thermostatée.

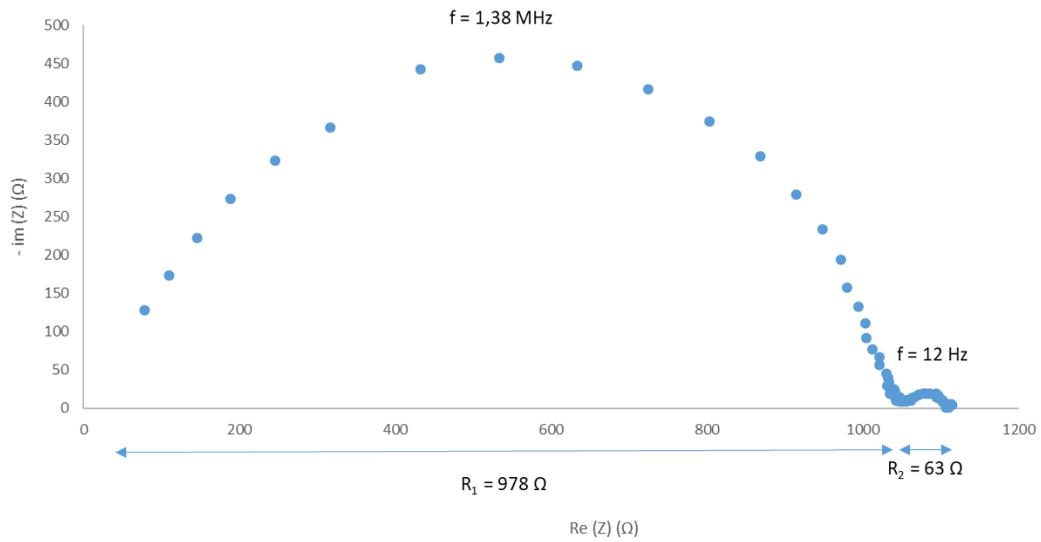


Figure 100. Diagramme de Nyquist obtenu avec le système DW-inox-DW à -35°C , électrolyte OMIMTFSI, 1M LiTFSI. Le premier demi-cercle correspond à la résistance de l'électrolyte, le second à la résistance électronique de l'inox.

Pour pouvoir découpler la partie électrique et la partie ionique de la conductivité dans les nanotubes de carbone, on a réalisé les mêmes mesures à froid avec la membrane de NTC séparant de deux DW. Le spectre EIS obtenu est présenté Figure 101.

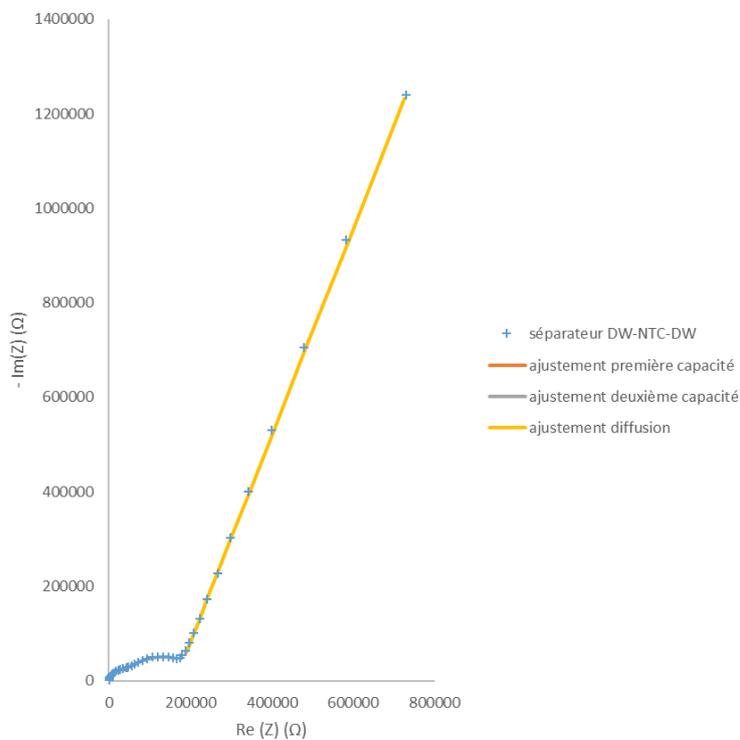


Figure 101. Diagramme de Nyquist obtenu avec le séparateur DW-NTC-DW (en bleu) à -35°C . Les différentes parties de la courbe sont ajustées numériquement pour obtenir des résistances de respectivement 66 k Ω et 211 k Ω .

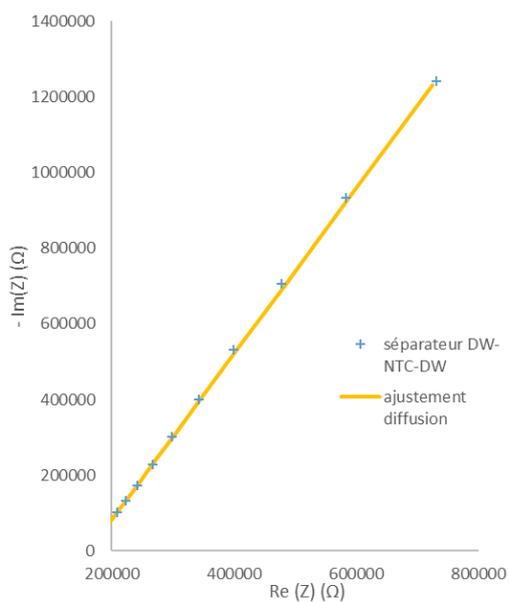
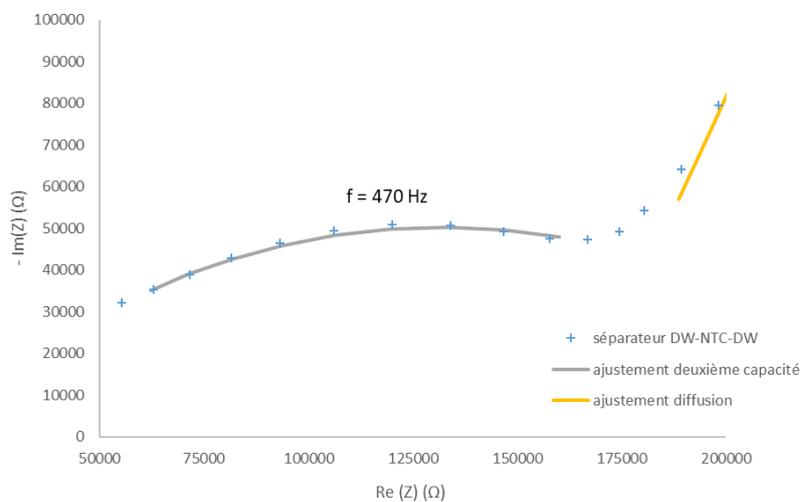
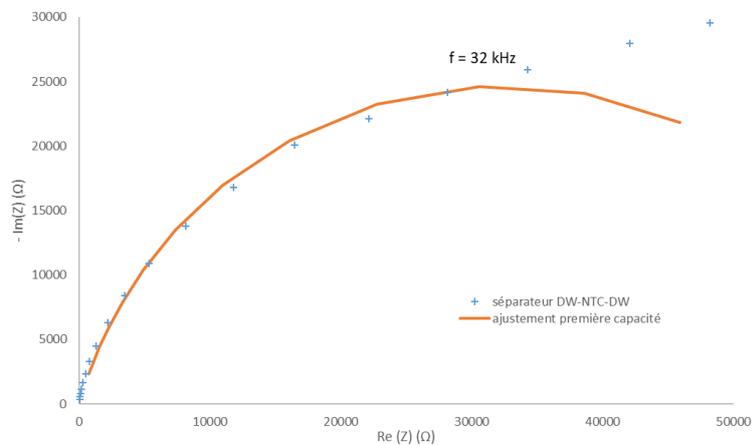


Figure 102. Zoom sur le diagramme de Nyquist obtenu sur la Figure 101 avec chaque partie de la courbe et son ajustement respectif.

Deux capacités sont observables à basses températures dans ce système. D'après les ajustements numériques de la courbe, le schéma électrique équivalent du système est composé de deux couples CPE//R et d'un CPE pur. Il n'y a pas de contribution de la résistance électronique des tubes.

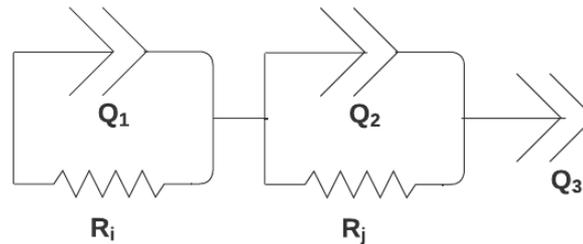


Figure 103. Schéma électrique équivalent du système inox-DW-NTC-DW-inox à -35°C.

Pour séparer la conductivité ionique de la conductivité électrique dans les NTC il est nécessaire d'attribuer les capacités aux conductivité. Pour attribuer les couples Q//R observés avec les NTCs, on étudie donc le système DW-DW seul, toujours à -35°C.

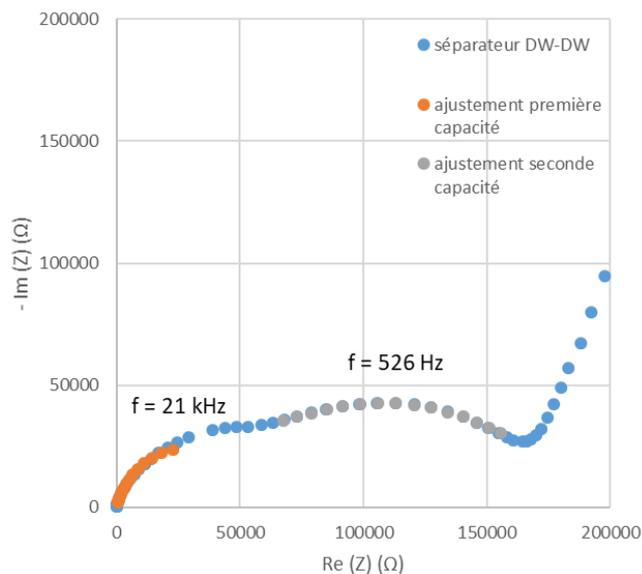


Figure 104. Diagramme de Nyquist obtenu pour le séparateur DW-DW (en bleu) à -35°C. Les courbes en orange et gris sont respectivement les ajustements numériques de la capacité donnant une résistance de 41 kΩ et de la capacité donnant une résistance de 143 kΩ.

Dans le DW on observe une conductivité ionique pure. On est donc ici surpris d'observer aussi deux capacités. Pour expliquer ce phénomène, on peut imaginer que les interfaces inox/électrolyte ne sont pas parfaitement identiques. Que ce soit pour le système DW-NTCs-DW, avec les DWs seuls, ou encore pour l'inox intercalé, nous avons utilisé la même cellule.

Les valeurs de résistances de ces capacités, avec ou sans la membrane de NTCs sont nettement supérieures aux résistances mesurées avec l'inox intercalé. Le comportement observé avec les NTC est donc celui lié à la conductivité ionique seule. La conductivité électrique des NTC ne semble pas entrer en jeu ici. Une mesure de la conductivité à l'intérieur d'un seul nanotube de carbone pourrait permettre de lever le voile sur le type de conductivité à prendre en compte lors de l'utilisation de nanotubes de carbone comme séparateurs de batterie.

IV. Mesure de cyclage avec électrode de lithium.

Il est nécessaire de s'assurer de la cyclabilité de ce séparateur dans une cellule-type de batterie. Pour ces mesures on utilise une cellule symétrique de deux électrodes de lithium métallique. Les électrodes ne sont alors plus bloquantes ce qui permet d'observer l'insertion et la désinsertion du lithium ainsi que la formation et la stabilisation de la SEI à l'interface lithium/électrolyte.

Dans un premier temps on cycle notre électrolyte OMIMTFSI, 1M LiTFSI dans le séparateur DW seul. Le but est alors d'établir une mesure de référence pour d'une part, tester les propriétés de l'électrolyte et d'autre part, déterminer si la membrane représente bien un intérêt dans un système complet. Pour cela, on utilise la technique de cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (ou GCPL). Avec cette technique, on fixe un courant et on regarde évoluer la tension aux bornes de la pile. Pour les mesures suivantes, on mesure la tension du système en fixant $\pm 5\mu\text{A}$ et $\pm 10\mu\text{A}$. Ces valeurs correspondent respectivement à des densités de courants de $1 \times 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ et $2 \times 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$. Au-delà, le cyclage n'est pas possible et on atteint immédiatement les limites de potentiel paramétrées au préalable. Pour obtenir ces courbes, on a donc appliqué des courants relativement faibles pendant un laps de temps court : 8 min. Ces résultats s'appuient sur le modèle des travaux de Forsyth *et al.*²⁸

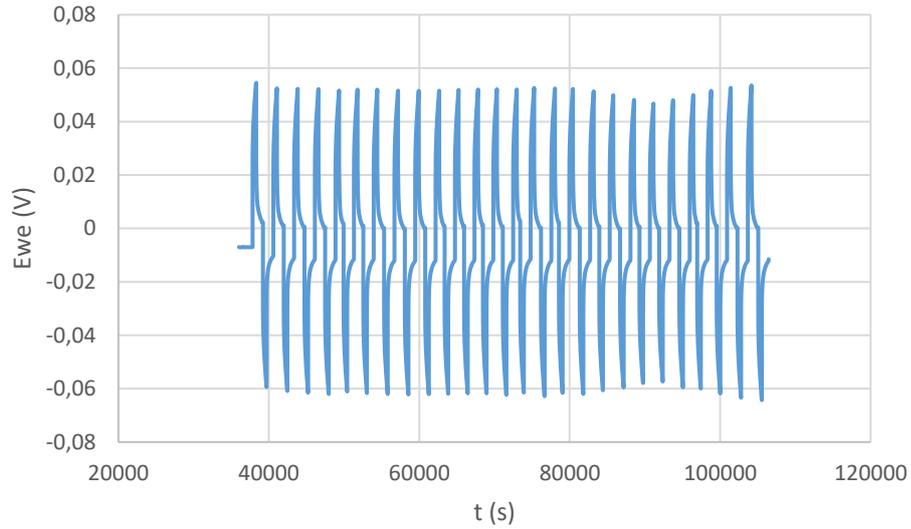


Figure 105. Courbes de cyclage obtenues dans une cellule Li-DW-DW-Li, pour un courant de $\pm 5 \mu\text{A}$ inversé toutes les 8 min.

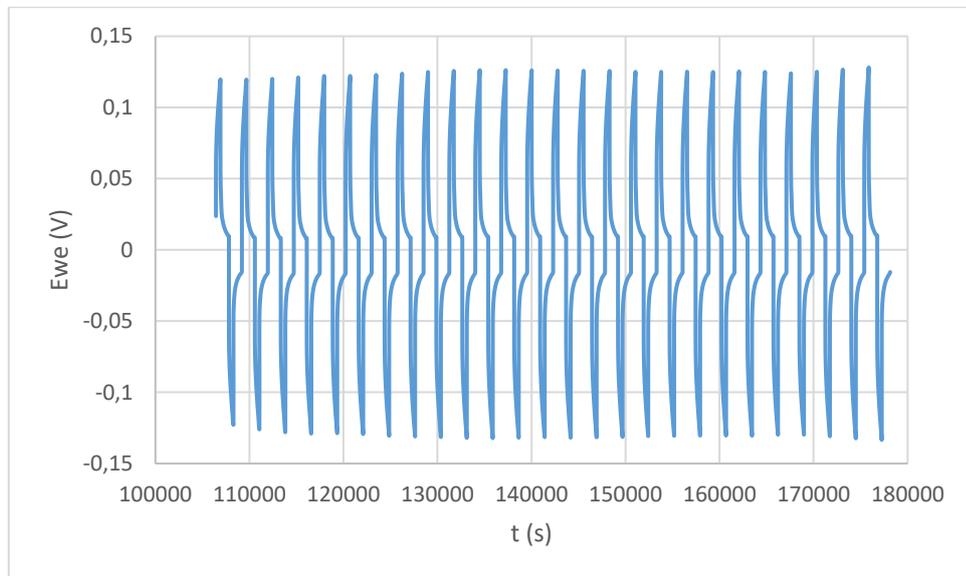


Figure 106. Courbes de cyclage obtenues dans une cellule Li-DW-DW-Li, pour un courant de $\pm 10 \mu\text{A}$ inversé toutes les 8 min.

Ces courbes de cyclage témoignent de la bonne stabilité de l'électrolyte dans le DW au contact du lithium. On ne trace donc pas ici l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles ni l'évolution de la tension en fonction de la capacité spécifique puisqu'on utilise deux électrodes de lithium métallique et pas d'autres matériaux de cathodes. Avec les valeurs connues de la tension U et du courant I on peut déterminer la résistance R du système complet (c'est-à-dire en prenant en compte les interfaces) avec la loi d'Ohm :

$$U = R.I \quad \text{Eq. 14}$$

On utilise les valeurs liées au courant le plus élevé possible. On obtient dans le cas des DW seuls une résistance $R = 12000 \Omega$ ce qui correspond à une conductivité de $\sigma = 1,0 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est bien entendu plus faible que la conductivité *bulk* mesurée jusqu'à présent

puisqu'on prend maintenant en compte les interfaces et notamment la couche de passivation qui se forme à la surface des électrodes.

Quand on ajoute la membrane de NTCs entre les deux couches de DW, on modifie également le système en ajoutant une interface DW/NTC. Les courbes de cyclage obtenues avec ce système sont présentées ci-dessous.

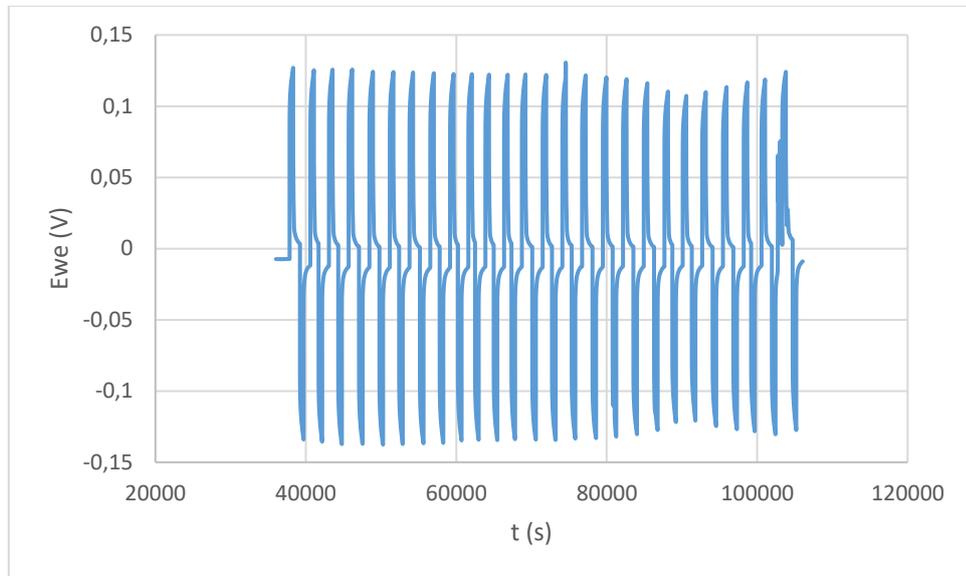


Figure 107. Courbes de cyclage obtenues dans une cellule Li-DW-NTC-DW-Li, pour un courant de $\pm 5 \mu\text{A}$ inversé toutes les 8 min.

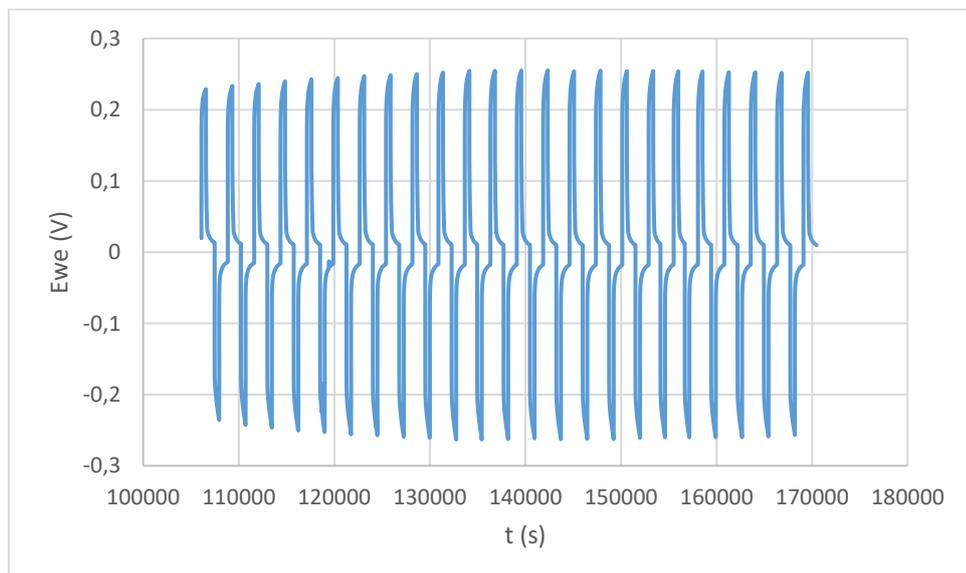


Figure 108. Courbes de cyclage obtenues dans une cellule Li-DW-NTC-DW-Li, pour un courant de $\pm 10 \mu\text{A}$ inversé toutes les 8 min.

Si à 5 μA on observe des oscillations dans le cyclage, ce dernier est beaucoup plus stable à 10 μA . Mais on ne parvient pas non plus à augmenter l'intensité puisqu'à 50 μA car le potentiel du système atteint les limites de 1,5V fixées au préalable. De la même manière on mesure la résistance totale dans le système : $R = 24000 \Omega$. Sans prendre en compte la porosité de la membrane, on obtient des valeurs de conductivité dans le système sensiblement identiques à celles obtenues avec les DW seuls. On obtient toujours une conductivité de $\sigma = 1,32 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Ces valeurs sont éloignées de la conductivité *bulk* mesurées avec l'EIS. Cette différence vient des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu à l'interface Li/électrolyte. En adaptant le choix de la cathode au liquide ionique utilisé comme électrolyte, on peut espérer améliorer cette interface. Cette interface est aussi sensible à la quantité d'électrolyte. Comme le DW est imbibé, il est intéressant de suivre l'évolution du système sans ce séparateur, une fois la couche de polymère isolant greffée et avec des quantités d'électrolytes bien plus faibles. Ces mesures importantes sont actuellement en cours, et doivent être analysées.

V. Conclusion

Nous avons mesuré la conductivité du OMIMTFSI avec 1M de LiTFSI en *bulk* ($3,3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Cette valeur *bulk* a ensuite été confrontée à la conductivité dans un séparateur commercial, le DW, et à la conductivité dans la membrane de NTC. Nous nous sommes assurés que la matrice de polymère qui maintient les tubes verticalement alignés ne jouait aucun rôle dans l'électrochimie du système. Deux méthodes ont été suivies pour mesurer la conductivité du LI à l'intérieur des NTC. Dans un premier temps, dans un sandwich DW-NTC-DW, à l'intérieur des tubes donc, la conductivité du liquide ionique est accrue d'un gain allant jusqu'à un ordre de grandeurs ($7,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Ce résultat est extrêmement encourageant. Dans un second temps avec le système tel qu'il a été imaginé, c'est-à-dire avec une couche de polymère greffée à la surface des tubes, on obtient le même gain avec le polymère issu de TNM11. La conductivité du OMIMTFSI est donc belle et bien supérieure en confinement.

La mesure des nombres de transport quant à elle n'a pas donné de résultats allant dans ce sens. Du fait du grand nombre de paires d'ions dans le matériau, le nombre de transport du lithium dans le système est très faible en *bulk* comme en confinement.

Enfin, les premières mesures de cyclage montrent une relative stabilité du système à faible courant. Ces mesures valident la preuve de concept du séparateur et doivent maintenant être optimisées afin de répondre aux standards des électrolytes *tout-solides*. D'après les modélisations en dynamique moléculaire observées dans l'introduction du manuscrit, les gains mesurés en confinement sont potentiellement dus à des modifications de structure de l'organisation du liquide ionique à l'échelle moléculaire. Pour tenter d'observer les bouleversements de la nanostructure des liquides ioniques en confinement, nous avons observé la membrane de NTCs à l'échelle nanométrique par diffusion de neutrons et en RMN à gradient de champs.

VI. Références

1. Keddad, M., Mottos, O. R. & Takenouti, H. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 257 (1981).
2. Keddad, M., Mattos, O. R. & Takenouti, H. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: II. Determination of the Reaction Model. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 266 (1981).
3. Cachet, C. *et al.* EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings. *Electrochimica Acta* **47**, 3409–3422 (2002).
4. Gomes, M. P. *et al.* On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **306**, 61–70 (2019).
5. Dervisevic, M., Alba, M., Prieto-Simon, B. & Voelcker, N. H. Skin in the diagnostics game: Wearable biosensor nano- and microsystems for medical diagnostics. *Nano Today* **30**, 100828 (2020).
6. He, S. *et al.* A Review on the Use of Impedimetric Sensors for the Inspection of Food Quality. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **17**, 5220 (2020).
7. Jalalvand, A. R., Haseli, A., Farzadfar, F. & Goicoechea, H. C. Fabrication of a novel biosensor for biosensing of bisphenol A and detection of its damage to DNA. *Talanta* **201**, 350–357 (2019).
8. Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047 (1979).
9. Atkins, D. *et al.* Understanding Battery Interfaces by Combined Characterization and Simulation Approaches: Challenges and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2102687 (2022).
10. Macdonald, J. R. & Johnson, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. in *Impedance Spectroscopy* 1–26 (John Wiley & Sons, Ltd, 2005). doi:10.1002/0471716243.ch1.
11. Jorcin, J.-B., Orazem, M. E., Pébère, N. & Tribollet, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **51**, 1473–1479 (2006).
12. P. Rosol, Z., J. German, N. & M. Gross, S. Solubility, ionic conductivity and viscosity of lithium salts in room temperature ionic liquids. *Green Chem.* **11**, 1453–1457 (2009).
13. Zhang, J., Xie, S., Wei, X., Xiang, Y. J. & Chen, C. H. Lithium insertion in naturally surface-oxidized copper. *J. Power Sources* **137**, 88–92 (2004).
14. Stefan, C. S., Lemordant, D., Claude-Montigny, B. & Violleau, D. Are ionic liquids based on pyrrolidinium imide able to wet separators and electrodes used for Li-ion batteries? *J. Power Sources* **189**, 1174–1178 (2009).
15. Meyer, M. Membranes électrolytes à porteurs de charge Li⁺. (Université Montpellier II, 2014).
16. Comminges, C., Barhdadi, R., Laurent, M. & Troupel, M. Determination of Viscosity, Ionic Conductivity, and Diffusion Coefficients in Some Binary Systems: Ionic Liquids + Molecular Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **51**, 680–685 (2006).
17. Souquet, J.-L., Duclot, M. & Levy, M. Salt-polymer complexes: strong or weak electrolytes? *Solid State Ion.* **85**, 149–157 (1996).
18. 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* **55**, 1774–1778 (2010).
19. Böttcher, R., Ispas, A. & Bund, A. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl–based Ionic Liquids – Diffusion and electrical conductivity. *Electrochimica Acta* **366**, 137370 (2021).

20. Vila, J. *et al.* Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilibria* **242**, 141–146 (2006).
21. Jarosik, A., Krajewski, S. R., Lewandowski, A. & Radzinski, P. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *J. Mol. Liq.* **123**, 43–50 (2006).
22. Mindemark, J., Lacey, M. J., Bowden, T. & Brandell, D. Beyond PEO—Alternative host materials for Li+-conducting solid polymer electrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **81**, 114–143 (2018).
23. Bruce, P. G., Evans, J. & Vincent, C. A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes. *Solid State Ion.* **28–30**, 918–922 (1988).
24. 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 measurements. *Solid State Ion.* **28–30**, 911–917 (1988).
25. Lesch, V., Li, Z., Bedrov, D., Borodin, O. & Heuer, A. The influence of cations on lithium ion coordination and transport in ionic liquid electrolytes: a MD simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 382–392 (2016).
26. 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. 269.
27. 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* **14**, 13158–13168 (2022).
28. Forsyth, M. *et al.* Novel Na⁺ Ion Diffusion Mechanism in Mixed Organic–Inorganic Ionic Liquid Electrolyte Leading to High Na⁺ Transference Number and Stable, High Rate Electrochemical Cycling of Sodium Cells. *J. Phys. Chem. C* **120**, 4276–4286 (2016).

Chapitre IV.

Dynamiques multi-échelle des LI *bulk* et en confinement

Table des Matières

CHAPITRE IV.	164
TABLE DES MATIERES	165
I. AUTODIFFUSION A L'ECHELLE MICROMETRIQUE	167
1. RMN EN GRADIENT DE CHAMP PULSE	167
2. MESURES <i>BULK</i>	168
3. MESURES EN CONFINEMENT.....	172
II. DYNAMIQUE MOLECULAIRE : APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE PAR QENS	175
1. LA DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS.....	175
2. QENS : DYNAMIQUE RAPIDE : Å / PS.....	178
3. QENS : DYNAMIQUE Å / 100 PS	180
4. NSE : DYNAMIQUE NM / NS.....	186
5. ETUDE EN TEMPERATURE	189
III. ETUDE MULTI-ECHELLE	192
1. OMIMTFSI 1M LITFSI <i>BULK</i>	192
2. OMIMTFSI 1M EN CONFINEMENT.....	196
IV. SIMULATIONS EN DYNAMIQUE MOLECULAIRE	197
V. CONCLUSION	201
VI. REFERENCES	202

Les mesures d'électrochimie ont montré que le confinement de liquides ioniques dans des nanotubes de carbone modifiait significativement leurs propriétés de transport. Cette observation fait écho aux travaux menés sur la mobilité de l'eau qui augmentent de plusieurs ordres de grandeurs sous confinement dans des NTC.¹ Dans la suite de ce travail, les changements dans la dynamique apportés par le confinement ont été observés en combinant plusieurs techniques spectrométriques complémentaires. Chaque technique permet de sonder la dynamique du système à une échelle précise de temps et d'espace.

En introduction, nous avons rappelé que les liquides ioniques bulks présentent une propriété étonnante pour des corps purs : la compétition entre interactions électrostatiques et de van der Waals induit une structuration spontanée et transitoire à l'échelle nanométrique. C'est la cas pour les deux systèmes LI à base imidazolium étudiés ici : BMIMTFSI et OMIMTFSI.^{2,3} En fonction de l'échelle d'espace et de temps sondée, les processus de diffusion à longue distance sont fortement impactés par cette nano-organisation. La compréhension fine de ses conséquences dynamiques implique l'utilisation de techniques spectroscopiques offrant différentes fenêtres dynamiques, spatiales et temporelles. C'est en particulier les cas en diffusion Quasi-Elastique de Neutron (QENS). Un atout de cette technique est - à travers l'observable qu'est le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ - de pouvoir sonder à la fois la dépendance spatiale et temporelle de processus dynamiques. Il s'agit d'un atout important dans le cas des processus de diffusion à longue distance à l'échelle moléculaire puisqu'on peut sonder la dépendance spatiale (Q : vecteur de diffusion) des temps de corrélation (ω : transfert d'énergie).

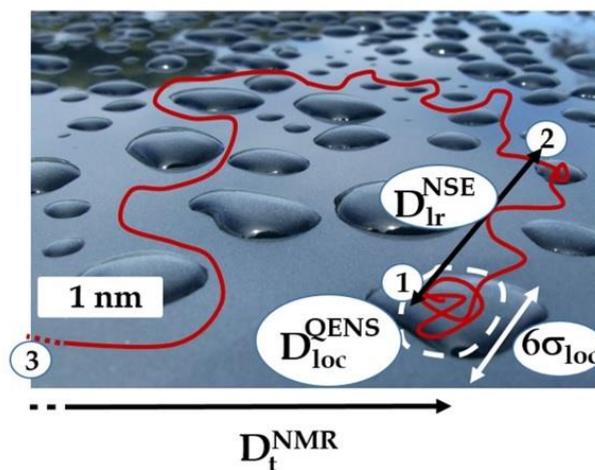


Figure 109. En Qens, par la technique de temps de vol (100 ps/10 nm), on accède au sein d'un agrégat de liquide ionique de taille caractéristique $6 \cdot \sigma_{loc}$, à un processus de diffusion localisé auquel on associe un coefficient de diffusion D_{loc}^{QENS} (10 ns, 10 nm). Entre deux domaines distincts, on détermine un coefficient de diffusion à longue distance D_{lr}^{NSE} qui peut être mesuré de manière complémentaire en spin-écho de neutrons (NSE). Enfin, à une plus grande échelle (ms / μ m), on accède par RMN à un coefficient de diffusion D_t^{NMR} un ordre de grandeur plus petit D_{lr}^{NSE} en raison d'une trajectoire tortueuse imposée par la présence des agrégats.⁴

I. Autodiffusion à l'échelle micrométrique

1. RMN en gradient de champ pulsé

A une échelle intermédiaire, de l'ordre du micromètre, la RMN à gradient de champ permet de sonder les mécanismes de diffusion au sein d'un matériau (solide, poreux, ...). Elle est particulièrement adaptée à l'étude d'espèces confinées dans des pores nanoscopiques.⁵ Un gradient de champ est superposé à une expérience RMN classique, ce qui permet de coder l'espace. La technique permet de mesurer le coefficient d'autodiffusion D_i de l'espèce i étudiée dès lors que l'amplitude et la durée du gradient de champ sont connues. L'avantage d'utiliser un gradient pulsé a été démontré en 1965 par Stejskal et Tanner.⁶ C'est eux qui ont présenté cette technique qui permet de déterminer un coefficient d'autodiffusion.

En RMN, chaque spin de noyau est associé à un moment magnétique. Placer ces spins dans un champ magnétique B_0 permet de les orienter selon la direction du champ magnétique. On parle dans ce cas-là d'aimantations. En appliquant un gradient de champ magnétique d'intensité G ($T.m^{-1}$) au champ B_0 on va ajouter une dépendance spatiale à la fréquence de Larmor ω de l'aimantation.

$$\omega(z) = \gamma(B_0 - Gz) \quad \text{Eq.1}$$

Ou γ est le rapport gyromagnétique ($rad.T^{-1}.s^{-1}$) de l'espèce (qui dépend des noyaux sondés)

z la position du spin

Les mesures en *bulk* réalisées à Grenoble et sur les systèmes confinés au Laboratoire de Physique des Solides (LPS), de l'université Paris-Saclay, utilisent la même séquence d'impulsions de l'écho stimulé et des gradients de champ. Cette séquence (NMR-PFG-STE) est illustrée sur la Figure 110. Elle repose sur deux gradients de champs et trois impulsions radiofréquences. A $t=0$, le champ magnétique est basculé à 90° . Ensuite un gradient de champ G d'une durée δ est appliqué, ce qui permet de coder la position des spins. Une deuxième impulsion radiofréquence bascule le champ magnétique d'un autre 90° le long de l'axe longitudinal. Après la durée de diffusion Δ , une nouvelle impulsion de 90° bascule l'aimantation 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.

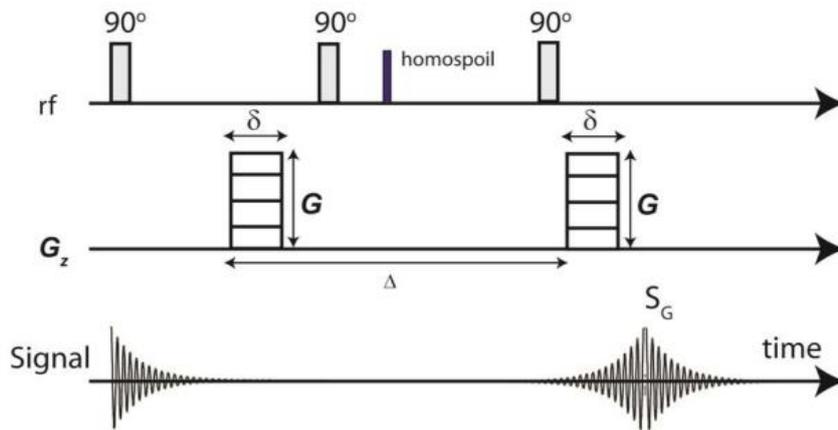


Figure 110. Séquence STE (issue des travaux de Law⁷). Le pulse « homospoil » permet d'éliminer la magnétisation résiduelle.

Cette expérience a été réalisée avec différentes valeurs de Δ , le signal I_G obtenu suit la loi de Stejskal et Tanner :

$$I_G = I_0 e^{-\gamma^2 \delta^2 G^2 D_{RMN} \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec I_0 l'amplitude du signal lorsque le gradient de champ est nul

D_{RMN} le coefficient d'autodiffusion à l'échelle de la RMN

L'utilisation de la séquence NMR-PFG-STE permet au système de relaxer avec le temps T_1 (relaxation longitudinale) durant le temps de diffusion, qui est généralement bien plus long que le temps T_2 (relaxation transversale) dans les systèmes visqueux ou confinés.

2. Mesures Bulk

Les données des liquides ioniques *bulk* ont été traitées avec ce modèle. L'exemple obtenu avec OMIMTFSI, 1M LiTFSI est décrit au travers des figures suivantes. La première étape consiste à mesurer le spectre des protons du liquide ionique.

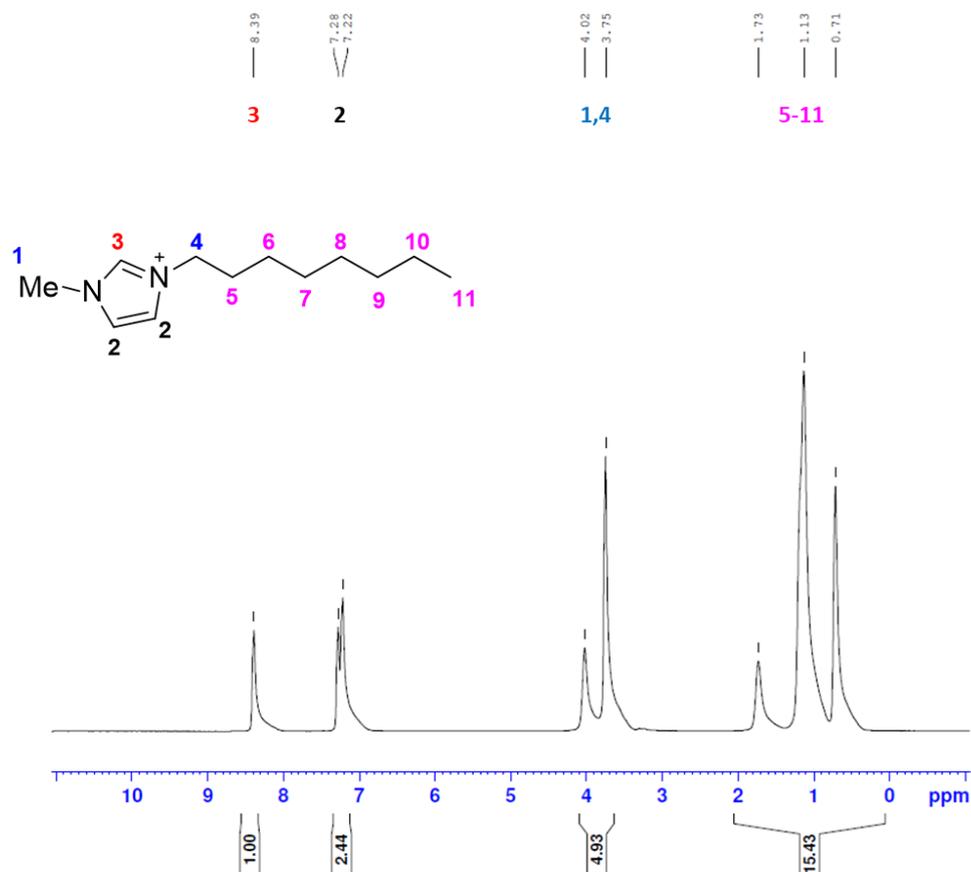


Figure 111. Spectre RMN ^1H obtenu avec le OMIMTFSI, 1M LiTFSI. Le LI est sondé pur, il n'y pas de calibration sur un solvant deutéré ce qui explique la largeur des pics. Le spectre est obtenu à $T = 303$ K.

Pour chaque signal on trace ensuite l'évolution logarithmique de l'intensité $\log(I)$ en fonction du gradient au carré G^2 à partir de 15 champs différents. Avec les paramètres de $\delta = 2$ ms, $\Delta = 500$ ms et $\gamma = 4,258 \cdot 10^3$ Hz/G fixés.

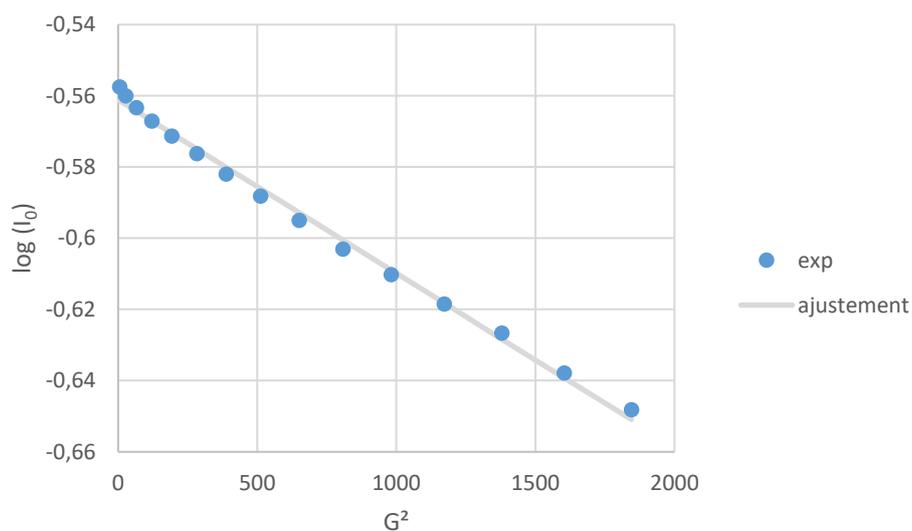


Figure 112. Pour le signal ^1H du OMIMTFSI, 1M LiTFSI, l'évolution de l'intensité est tracée en fonction de la valeur de l'impulsion G appliquée. La courbe d'ajustement en gris est obtenue à partir de l'équation de Stejskal et Tanner. On peut noter ici la valeur de $I_0 = 0,2747$.

La courbe d'ajustement numérique obtenue avec l'équation de Stejskal et Tanner permet d'obtenir la valeur du coefficient d'autodiffusion $D_{RMN} = 8.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le OMIMTFSI, 1M LiTFSI à 30 °C. A 50°C le coefficient de diffusion devient $D_{RMN} = 1,6.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. On a répété ces mesures de -20°C à 70°C puis on a changé de liquide ionique pour mesurer la diffusion dans BMIMTFSI, 1M LiTFSI. Les données de la diffusion en température des deux liquides ioniques sont tracées sur la Figure 113.

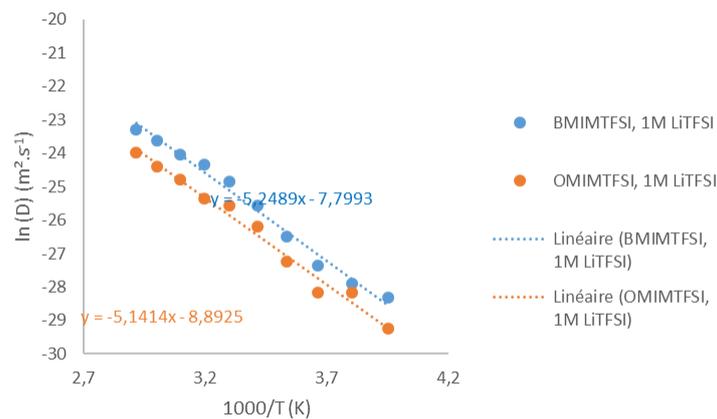


Figure 113. Evolution du D_{RMN} en fonction de la température pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI en bleu et BMIMTFSI, 1M LiTFSI en orange. Les équations des ajustements linéaires sont précisées sur le graphique et permettent de remonter à la valeur de l'énergie d'action liée à la diffusion à travers les liquides ioniques selon le modèle d'Arrhenius.

La diffusion dans BMIMTFSI, 1M LiTFSI est plus rapide que dans OMIMTFSI, 1M LiTFSI. A toute température, le cation BMIM diffuse mieux que le cation OMIM. Ces résultats font écho aux travaux de Martinelli *et al.* qui montrent également que dans des LI de types 1-alkyl-3-imidazolium, le coefficient d'autodiffusion diminue avec la taille de la chaîne alkyle.⁸ Les résultats qu'ils ont obtenus sont illustrés sur la Figure 114.

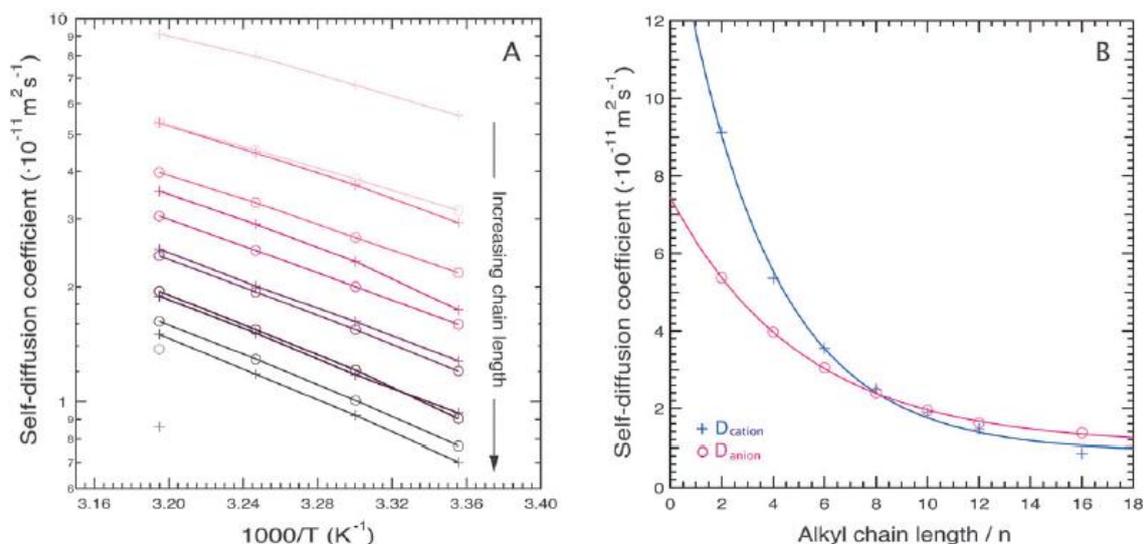


Figure 114. Coefficients d'autodiffusion du cation (symbole +) et de l'anion (symbole o) dans 1-alkyl-3imidazolium en fonction de la température et pour différentes tailles de chaîne alkyle (A) ; Coefficients d'autodiffusion à 40°C en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (B). D'après Martinelli et al. ⁸

Les LI qu'ils ont mesurés ne contenaient pas de sels de lithium. A 40°C, pour BMIM, ils obtiennent un $D_{RMN} = 5,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{RMN} = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour OMIM. A cette température, avec les sels de LiTFSI, nous obtenons $D_{RMN_BMIM} = 2,45 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{RMN_OMIM} = 8,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A l'échelle micrométrique donc, l'ajout de sels de lithium diminue d'un facteur 2 environ le coefficient d'autodiffusion des LI. Cette observation est cohérente avec l'augmentation de la viscosité observée macroscopiquement avec l'ajout de sels de lithium.

A partir des courbes représentant D en fonction de la température, on peut obtenir les valeurs de l'énergie d'activation dans les LI *bulk*. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant. Comme dans le cas de l'électrochimie, on compare les résultats obtenus en fonction de la température avec une loi d'Arrhenius (Figure 113) et avec VTF (Figure 115).

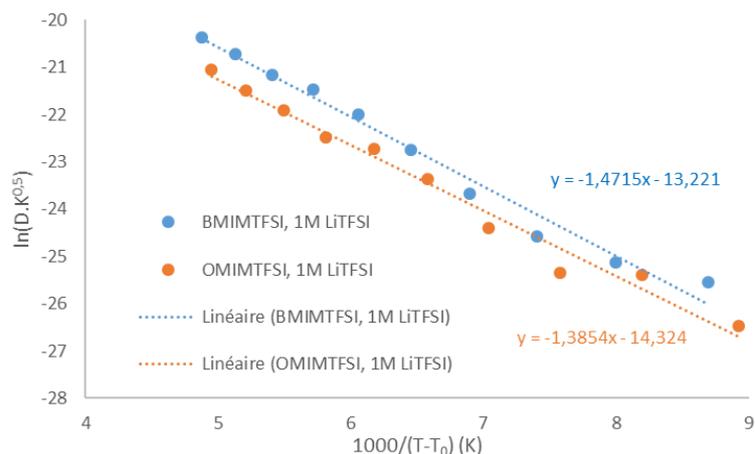


Figure 115. Evolution du D_{RMN} en fonction de la température pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI en bleu et BMIMTFSI, 1M LiTFSI en orange. Les équations des ajustements linéaires sont précisées sur la graphique et permettent de remonter à la valeur de l'énergie d'action liée à la diffusion à travers les liquides ioniques selon le modèle de VTF.

	Arrhenius	VTF
OMIMTFSI, 1M LiTFSI	442 meV	120 meV
BMIMTFSI, 1M LiTFSI	452 meV	127 meV

Tableau 14. Valeurs de l'énergie d'activation liée à la diffusion dans les LI.

Les résultats obtenus sont très similaires aux résultats obtenus en électrochimie. Il semble que la même échelle de diffusion soit sondée en RMN et en électrochimie.

3. Mesures en confinement

Dans le but de comparer les valeurs obtenues en *bulk* avec les effets du confinement, les membranes de NTC imbibées de LI ont été mesurées avec les mêmes séquences mais avec un appareil ayant des gradients de champs plus forts. Des membranes dont la matrice de polymère qui maintient les tubes est deutérée (PS-D), ont été utilisées. Deutérer la matrice de polymère permet d'annuler son signal sur les expériences ^1H RMN et concentrer les mesures sur les LI confinés. Toutefois, la quantité de matière dans les tubes reste très faible. Pour maximiser le rapport signal sur bruit, il est nécessaire de travailler avec des gradients de champ magnétique intenses. Le spectromètre RMN sur laquelle ont été mesurés les LI *bulk* ne permet pas de travailler avec des gradients de champ magnétique suffisamment forts. Les mesures en confinement ont donc été effectuées au laboratoire de Physique des Solides, à Paris, par Dr. P. Judeinstein.

La même séquence à écho de spin stimulés a été utilisée pour ces mesures. Les spectres obtenus avec OMIMTFSI, 1M LiTFSI à 300 K pour les trois noyaux ^1H , ^7Li et ^{19}F sont présentés sur la Figure 116. Nous avons systématiquement présenté le spectre correspondant au *bulk*, celui de l'électrolyte confiné et celui obtenu après une expérience NMR-PFG-STE optimisée afin d'illustrer la difficulté que représente l'interprétation des mesures.

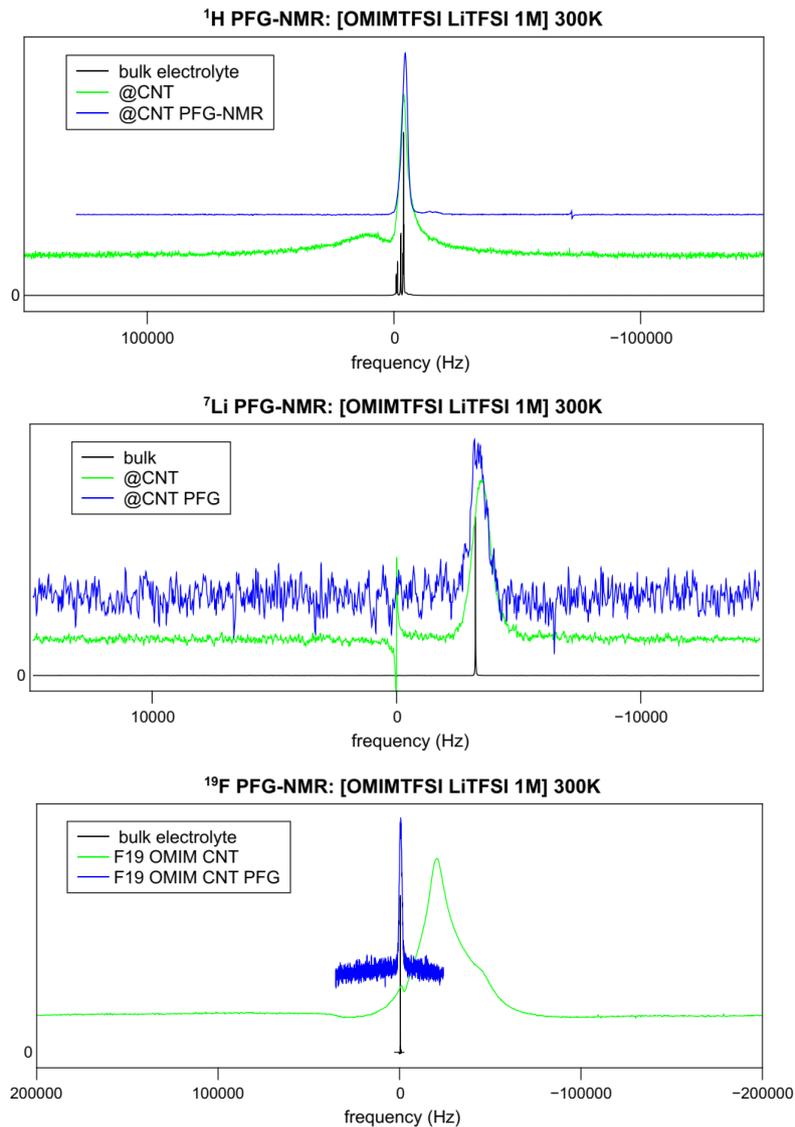


Figure 116. Spectres RMN obtenus pour les noyaux ^1H , ^7Li , ^{19}F pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI à 300K. La courbe noire correspond au Li bulk, la courbe verte correspond au signal confiné et la courbe bleue au signal confiné filtré par la mesure en gradient de champ.

Pour les trois noyaux, on observe des différences notables entre le spectre du *bulk* et celui en confinement. Dans tous les cas, les signaux s'élargissent notablement et le déplacement chimique est affecté. Dans le cas du ^{19}F , le signal très large correspond au téflon qui est dans la sonde.

Lorsqu'une séquence PFG-STE est appliquée sur le système confiné, on observe à nouveau de grandes différences. Le signal résultant est très faible par rapport au spectre de référence, et certaines composantes disparaissent. La faible intensité du signal est certainement corrélée aux temps de relaxation relativement courts des espèces. C'est par exemple ce que nous voyons sur le Tableau 15. Alors que les échantillons en *bulk* ne présentent qu'un seul temps de relaxation T_2 , les systèmes confinés présentent systématiquement deux temps de relaxation dont l'un extrêmement court (de l'ordre de quelques ms). Cette composante à la relaxation très rapide ne peut être détectée dans une expérience de PFG-STE. Ce cas de figure problématique est assez récurrent dans le cas de fluides confinés.⁹

Afin de tenter d'élucider ce point, des mesures ont été faites avec plusieurs valeurs de Δ . L'évolution de la diffusion en fonction de Δ est tracée sur la figure 11. La valeur du coefficient de diffusion mesurée varie notablement avec Δ , avec presque une décade de différence entre les temps courts (<40 ms) et les temps longs (>100ms). Ces résultats pourraient être corrélés à une signature de la structuration des liquides ioniques et à la diffusion des ions dans un système tortueux. Toutefois, des artefacts expérimentaux ne peuvent pas être exclus dans ces expériences aux limites de l'instrumentation et nécessiteraient des étalonnages et des expériences complémentaires.

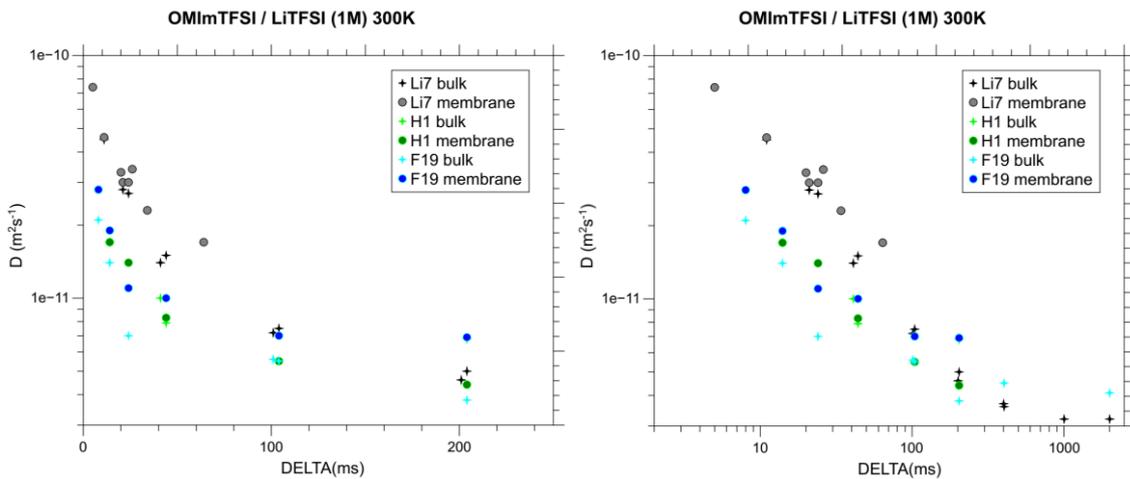


Figure 117. Evolution du coefficient d'autodiffusion en fonction du Δ pour les trois noyaux mesurés, en bulk et en confinement dans la membrane de NTC.

On peut comparer les valeurs de coefficients de diffusion aux différents Δ pour les noyaux du Li *bulk* et du Li confiné dans les NTC. Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau suivant. Les valeurs des temps de relaxation T_1 et T_2 pour chaque noyau sondé sont aussi renseignées.

	OMIM ⁺ <i>bulk</i>	OMIM ⁺ @ NTC	Li ⁺ <i>bulk</i>	Li ⁺ @ NTC	TFSI ⁻ <i>bulk</i>	TFSI ⁻ @ NTC
D (10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹) ($\Delta \geq 100$ ms)	0,7	0,4 – 0,5	0,4 – 0,75	/	0,4 – 0,6	0,4 – 0,7
D (10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹) ($\Delta \sim 40$ ms)	0,8 – 1,2	0,8 – 1,0	1 – 2	1 - 2	0,7 – 0,9	0,5 – 0,8
D (10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹) ($\Delta \sim 10$ ms)	1 - 2	~ 2	4 - 5	4 - 6	1 - 2	1 - 2
T_1 (ms)	795	562 (+ signal gauche < 1ms)	566	280	70	teflon sonde
T_2 (ms)	156	7,7 & 135	320 & 118	6 & 125	9 & 65	teflon sonde

Tableau 15. Pour chaque noyau du LI en bulk et en confinement dans les NTC, récapitulatif des valeurs de coefficients de diffusion et de temps de relaxation.

La grande similitude des valeurs de diffusion mesurées dans le *bulk* et le système confiné, couplées aux problèmes évoqués, ne nous permettent pas de conclure raisonnablement sur l'apport du confinement à la diffusion des LI ni sur le fait que l'on pourrait ici mesurer seulement le liquide à la surface de la membrane.

A l'échelle de la RMN (ms, μm) on ne peut donc pas mesurer de différence majeure entre le LI *bulk* et le LI confiné. Mais nous avons étudié le système à une autre échelle, sur des temps caractéristiques plus courts (ns) et sur des distances également plus petites (nm).

II. Dynamique moléculaire : approche phénoménologique par QENS

1. La diffusion quasi-élastique des neutrons

La diffusion de neutrons permet d'étudier la dynamique d'un échantillon à des temps caractéristiques de l'ordre des ps – ns à l'échelle moléculaires (0,1 – 10 nm). Nous avons utilisé plusieurs techniques complémentaires de diffusion des neutrons pour tenter d'appréhender le comportement d'électrolytes à base de liquides ioniques à l'échelle moléculaire. En diffusion de neutrons, on analyse les échanges d'énergie intervenant entre les neutrons incidents et l'échantillon. L'énergie, E , d'un neutron de vecteur d'onde \vec{k} est :

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m_n} \quad \text{Eq. 3}$$

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

m_n la masse d'un neutron

Lorsqu'un neutron interagit avec l'échantillon, il peut se produire un transfert d'énergie avec l'échantillon (le neutron gagne ou perd de l'énergie *i.e.*, il est accéléré ou ralenti), et, ou, de moment (le neutron est alors diffusé *i.e.* dévié de sa trajectoire initiale (Figure 118). Lorsqu'un échange d'énergie intervient on parle de diffusion inélastique, dans le cas contraire on parle de diffusion élastique.

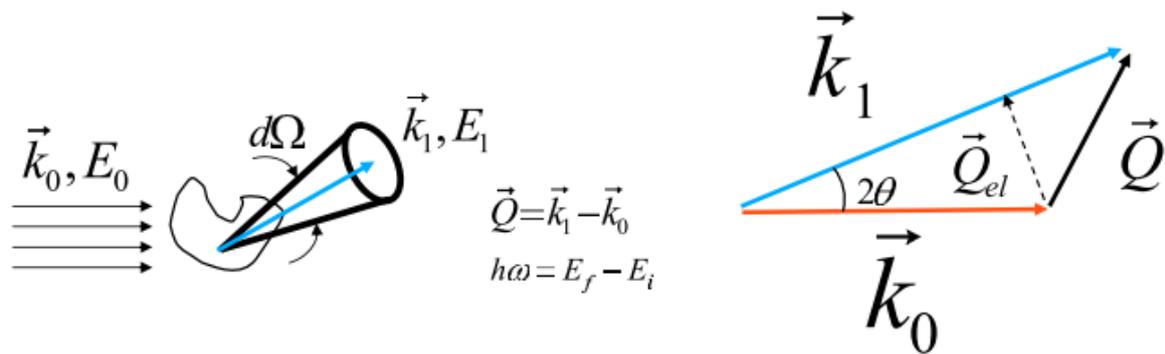


Figure 118. Principe d'une expérience de diffusion de neutrons. Sous l'effet de l'interaction avec l'échantillon, les neutrons incidents subissent une modification de vecteur d'onde k et d'énergie E . $\vec{Q}_{el} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \cdot \vec{u}$ (où \vec{u} désigne un vecteur unitaire) est le vecteur de diffusion élastique. Il correspond à un processus de diffusion sans échange d'énergie ($\hbar\omega = 0$). Dans le cas général d'une interaction inélastique ($\hbar\omega \neq 0$), Q est une fonction de l'angle de diffusion θ et de ω .¹⁰

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, on mesure le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$, où Q est le transfert de moment, et ω le transfert d'énergie. Le processus de diffusion des neutrons est le résultat d'une interaction nucléaire dépendante de la nature du noyau diffusant et de son état de spin. Pour un élément donné il existe donc une longueur de diffusion cohérente, une incohérente et une section de diffusion d'absorption. L'intensité diffusée peut être décomposé en deux termes distincts : un terme cohérent, structuré en Q , et un terme incohérent qui lui est indépendant de Q correspondant au facteur de structure dynamique cohérent et incohérent, respectivement.

Pour comprendre l'origine de $S(Q, \omega)$, plaçons nous dans une assemblée de particules. Dans l'espace réel, il existe une fonction appelée fonction de corrélation $G(r, t)$ qui, pour une particule P donnée, à l'origine de l'espace et du temps $r = 0$ et $t = 0$, donne la probabilité de trouver une particule P' à une distance r et à un temps t . La fonction $S(Q, \omega)$ est obtenue dans l'espace réciproque (l'espace du détecteur) par double transformée de Fourier de la fonction G sur r et sur t . On obtient ainsi :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad \text{Eq. 4}$$

$G(r, t)$ peut être décomposé en deux contributions distinctes, les fonctions d'autocorrélations $G_s(r, t)$ et de corrélation de paire $G(d, t)$.

L'intensité cohérente reliée à $G(r, t)$ permet d'accéder aux informations collectives du système, ce qui permet de déterminer sa structure. A contrario, l'intensité incohérente est liée à l'autocorrélation et porte une information individuelle. C'est cette contribution qui nous intéresse pour les mesures QENS. Dans notre cas, les NTC n'ont pas de signal incohérent. La section efficace du deutérium est bien inférieure à celle de l'hydrogène (2 barn pour ^2H contre 80 barn pour ^1H).¹¹ En deutérant un composé on peut donc minimiser sa contribution. Pour minimiser la contribution de la membrane et se focaliser sur la contribution du liquide ionique confiné dans les tubes, nous avons utilisé une membrane de polystyrène deutéré (PS-D). Les liquides ioniques sont, eux, toujours hydrogénés.

Sur un spectre QENS typique (comme présenté Figure 119) on observe l'intensité diffusée en fonction du transfert d'énergie à une valeurs de Q . Le pic centré sur 0 correspond au signal élastique (pas d'échange d'énergie avec les neutrons). Il résulte de l'interaction avec les atomes immobiles, ou plus lent que résolution du spectromètre. De part et d'autre du pic élastique se trouve le signal quasi-élastique provenant des neutrons ayant échangé une quantité d'énergie correspondante aux processus de relaxation ou de diffusion dans l'échantillon. Plus le signal quasi-élastique est large, plus la dynamique de l'échantillon est rapide. La demi-largeur à mi-hauteur ($HWHM$), Γ , et l'intensité intégrée, I_{qel} , du signal quasi-élastique sont des paramètres clés. Ils permettent de déterminer la nature d'un mouvement (localisé ou diffusif) en fonction de leur évolution avec Q : Γ constante et I_{qel} croissante pour un mouvement localisé, Γ dispersif et I_{qel} constant pour un mouvement diffusif.

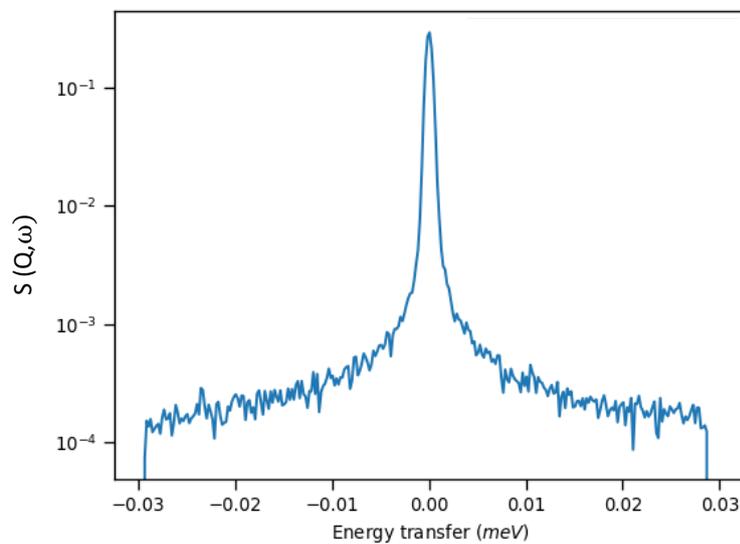


Figure 119. Spectre QENS typique obtenu pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI ($Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ ici) à 320 K. On lit une intensité diffusée en fonction du transfert d'énergie ω . On observe un pic élastique centré sur 0 et le signal quasi-élastique autour de ce pic.

Les échantillons sont placés dans des cellules d'aluminium (matériau transparent aux neutrons) scellées par un joint en indium. Nous avons utilisé deux types de cellules. Une première, qui permet de mesurer les LI *bulk*, est une cellule annulaire composée de deux cylindres concentriques. Le liquide est cloisonné entre les parois des deux cylindres sur une hauteur d'environ 4 cm, et un espace inter-annulaire de 200 μm . La deuxième cellule est plate et permet d'empiler des membranes de NTC (imbibées sous vide avec les LI) dans des fentes parallèles. Cette cellule permet de mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'orientation des nanotubes dans le faisceau incident et donc accéder à la diffusion longitudinale le long des tubes ou radiale (comme illustré sur la Figure 120).

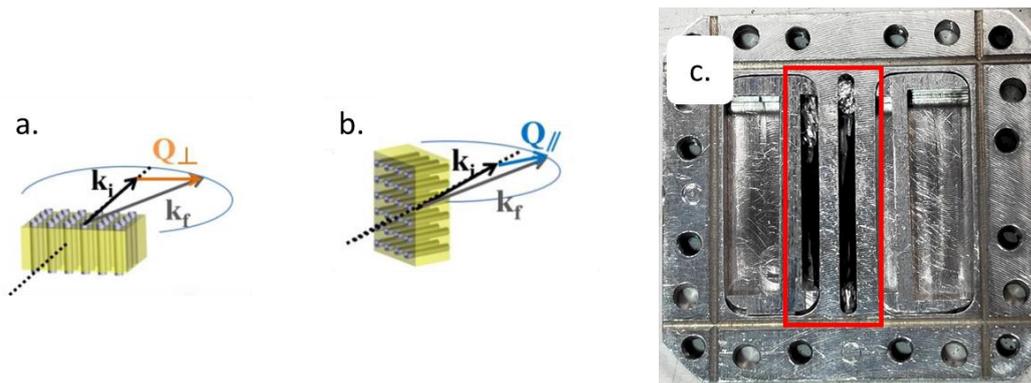


Figure 120. a. Les tubes sont perpendiculaires au faisceau de neutrons incident, on mesure la diffusion radiale ; b. Les tubes sont parallèles au faisceau de neutrons incident, on mesure la diffusion longitudinale ; c. L'orientation des tubes est contrôlée dans la cellule utilisée pour les mesures où les membranes empilées sont visibles dans l'encadré rouge. Pour la suite des mesures, aucune différence n'a été observée entre les deux orientations des tubes.

2. QENS : dynamique rapide : Å / ps

Nous avons sondé la dynamique des LI sur SHARP, un spectromètre à temps de vol à l'ILL (CRG français géré par le LLB, Saclay). Sa résolution de 70 μeV et permet de mesurer des processus dynamiques de l'ordre de la ps. Un schéma du spectromètre est présenté sur la figure suivante.

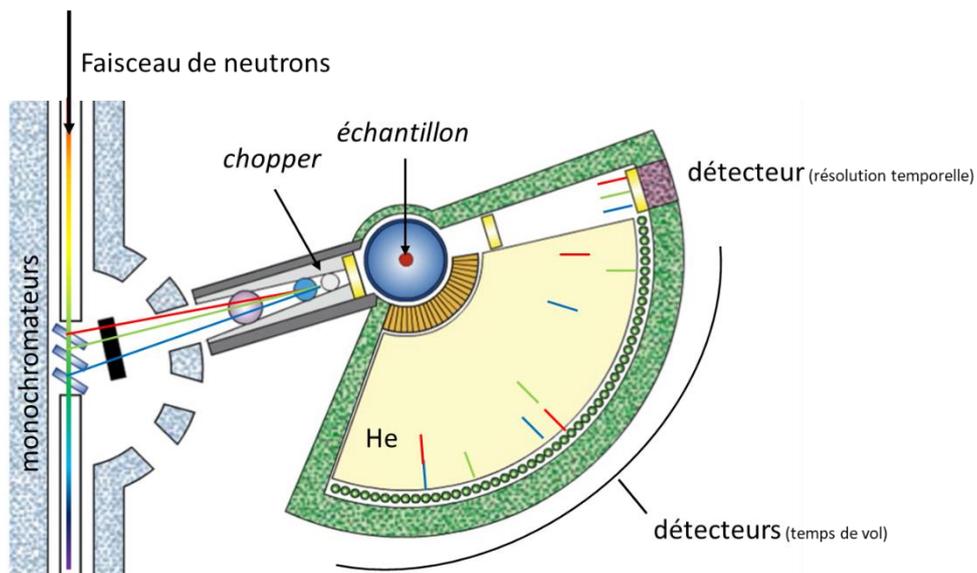


Figure 121. Schéma du fonctionnement de SHARP. Un faisceau de neutrons produit par le réacteur nucléaire de l'ILL est monochromaté et haché en bouffées. Ces bouffées de neutrons monochromatiques échangent ou non de l'énergie avec l'échantillon et sont ensuite captés par une banane de détecteurs. L'intervalle de temps du parcours des neutrons entre l'échantillon et leur arrivée effective sur le détecteur est appelée temps-de-vol.⁹

⁹ <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/sharp/description/instrument-layout>

La Figure 122 compare les spectres de OMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* et confiné dans les NTC. La largeur des signaux semble très proche, ce qui pourrait correspondre à une dynamique rapide similaire entre le LI *bulk* et le LI confiné.

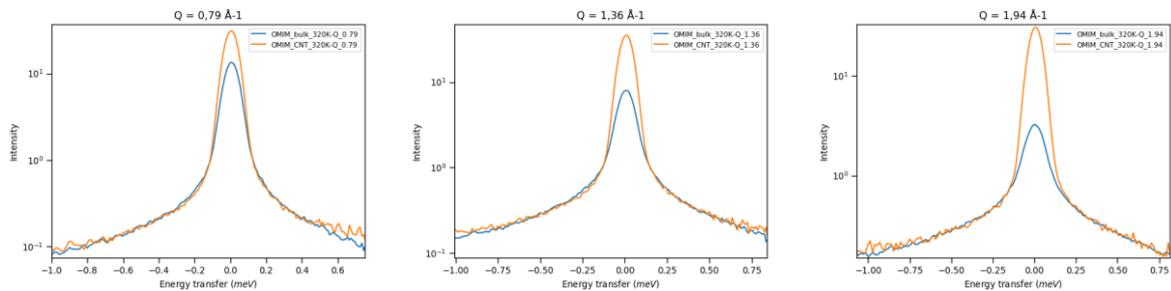


Figure 122. Comparaison des signaux QENS obtenus sur SHARP en *bulk* (courbe bleue) et en confinement (courbe orange) pour trois valeurs de Q . L'intensité du signal élastique des données en confinement est normalisée sur l'intensité du signal *bulk*.

Les tubes sont piégés dans une matrice de PS-D qui a une contribution élastique très importante. Dans un deuxième temps nous avons donc comparé les signaux obtenus en *bulk* et en confinement en soustrayant la contribution élastique du PS-D. La comparaison entre les données du LI *bulk* et confiné auquel on a soustrait la contribution du PS-D est présentée sur la Figure 123.

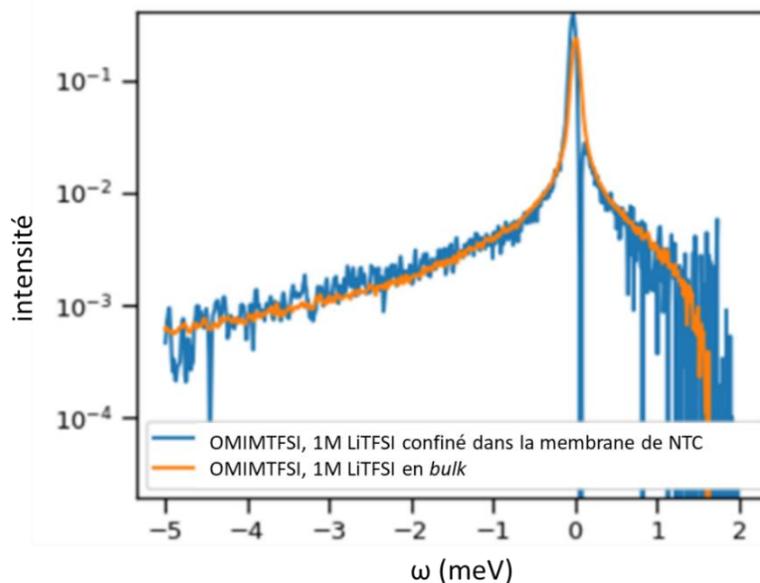


Figure 123. Superposition des courbes QENS obtenues sur SHARP pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI en *bulk* (orange) et confiné (bleu) dans la membrane de NTC, à $Q = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$. La contribution du PS-D (élastique) est soustraite pour faciliter la comparaison et l'intensité des spectres est normalisée.

Les données obtenues avec BMIMTFSI, 1M LiTFSI conduisent à la même observation. La dynamique rapide sondée à l'échelle de SHARP semble identique en *bulk* et en confinement.

3. QENS : dynamique Å / 100 ps

Pour sonder des temps caractéristiques plus longs de l'ordre de 10 ps à 1 ns, une série de mesures a été effectuée sur le spectromètre à géométrie inversée IN16B de l'ILL. IN16B possède une très bonne résolution ($\sim 0,75 \mu\text{eV}$) et la gamme d'énergie accessible de $\pm 30 \mu\text{eV}$. Le principe de fonctionnement du spectromètre est montré Figure 124.

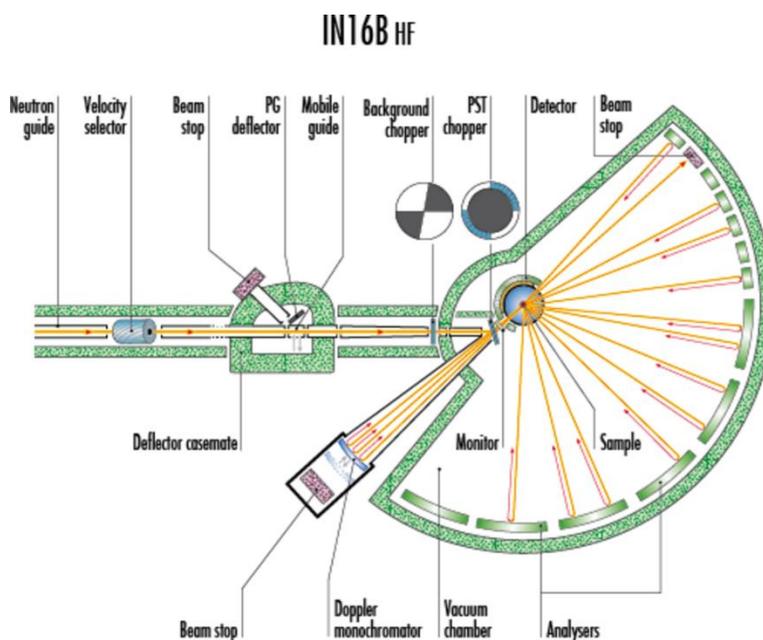


Figure 124. Schéma détaillé du spectromètre à géométrie inversée IN16B.¹² Le faisceau de neutrons (en jaune) est conduit jusqu'à l'appareil par un guide de neutron. Sur le trajet, seuls les neutrons de longueur d'onde $\lambda = 6 \text{ \AA}$ sont sélectionnés par un sélecteur. Le faisceau est ensuite découpé en pulses par plusieurs hachoirs (choppers en anglais). Les pulses de neutrons sont alors envoyés vers un monochromateur. Equipé d'un miroir, le monochromateur renvoie les neutrons - dont l'énergie et la longueur d'onde sont déterminées - vers l'échantillon. Au contact de l'échantillon, les neutrons sont diffusés dans toutes les directions. Seuls ceux avec une énergie finale précisément choisie sont réfléchis par les cristaux analyseurs et renvoyés vers le détecteur.

Nous avons réalisé les expériences QENS sur IN16B avec deux liquides ioniques différents dans lesquels on a préalablement solubilisé 1M de sels de lithium. Nous avons donc pu comparer OMIMTFSI, 1M LiTFSI en *bulk* et en confinement dans les NTC ainsi que BMIMTFSI, 1M LiTFSI, également dans les deux cas de figure *bulk* et confiné. Les spectres suivant ont été mesurés à 320 K.

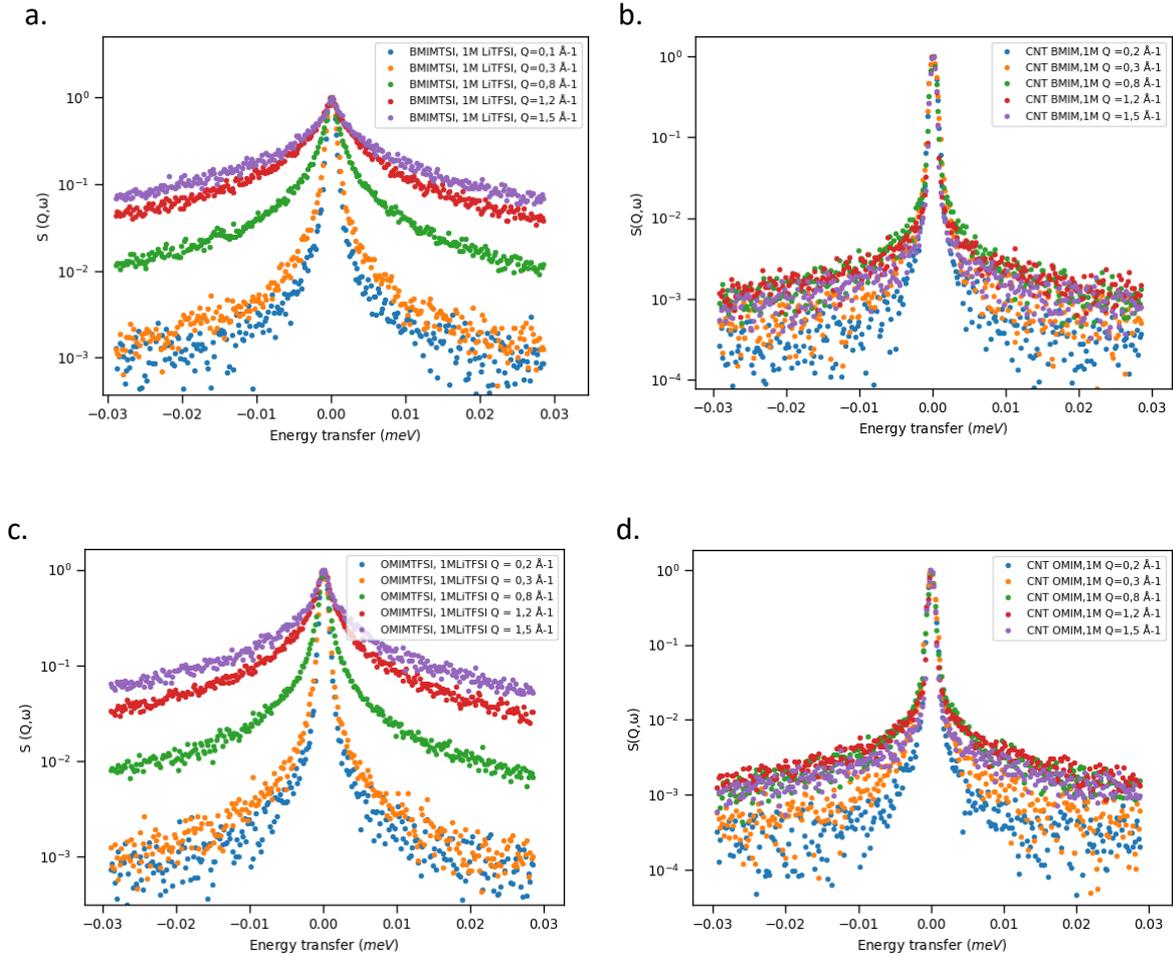


Figure 125. Spectres QENS (IN16B) normés au pic à 1 obtenus pour différentes valeurs de Q avec a. le BMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* ; b. le BMIMTFSI 1M LiTFSI confiné dans les NTC ; c. le OMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* ; d. le OMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné dans les NTC. On constate une évolution de Γ avec Q pour chaque système qui correspond à un phénomène diffusif.

Avec les spectres observés sur la Figure 125, on constate que la dynamique dans le BMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* semble être de nature diffusif. On observe également cette tendance pour le OMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* ainsi que pour les liquides ioniques confinés dans les NTC. L'intensité du signal est plus faible et plus bruitée dans le cas des LI confinés car la quantité d'échantillon dans le faisceau de neutron est nettement plus faible. Il existe plusieurs types de diffusion comme la diffusion fickienne ou la diffusion par sauts. Le modèle le plus simple est décrit par la loi de Fick dont les bases ont été établies en 1855.¹³ La fonction de corrélation G qui dépend de r et de t peut s'écrire :

$$G(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{\sigma(t)}\right)^2} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec $\sigma(t)^2 = D_s t$ où D_s est le coefficient d'autodiffusion.

On l'a dit, $S(Q, \omega)$ est la double transformée de Fourier de G sur r et sur t . Par cette opération, on obtient alors une fonction lorentzienne (eq 6). On peut donc déterminer le coefficient de diffusion à partir de la largeur de $S(Q, \omega)$: $\Gamma = DQ^2$.

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_s Q^2}{(D_s Q^2)^2 + \omega^2} \quad \text{Eq. 6}$$

On utilise, dans un premier temps, un modèle simpliste pour ajuster numériquement les données obtenues sur IN16B composé d'une lorentzienne, d'un bruit de fond plat (correspondant aux mouvements de diffusion rapide observés sur SHARP apparaissant comme plat sur la fenêtre dynamique étroite d'IN16B) et d'un pic élastique (pour prendre en compte la contribution de la matrice polymère et les mouvements « lents ») :

$$S(Q, \omega) = [P(Q) \cdot \delta(\omega) + A(Q) \cdot L(Q, \omega)] \otimes R(Q, \omega) + B(Q) \quad \text{Eq. 7}$$

Avec L une lorentzienne

R la fonction de résolution de l'appareil mesuré avec du vanadium

B le bruit de fond

$P(Q)$ la contribution élastique de la membrane vide

$A(Q)$ l'intensité quasi-élastique

Un exemple d'ajustement numérique des données expérimentales est décrit sur la Figure 126.

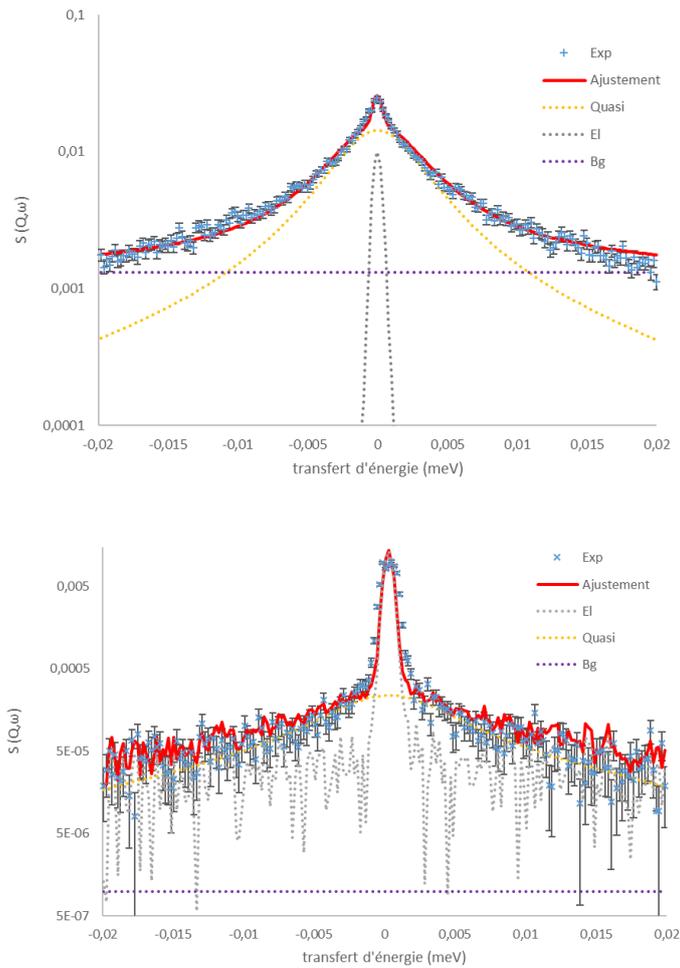


Figure 126. Spectre QENS (IN16B) de OMIM TFSI, 1M LiTFSI en bulk (en haut) et confiné (en bas) dans la membrane de NTC à 320 K pour $Q = 1,03 \text{ \AA}^{-1}$ (en bleu). L'ajustement numérique global des données (en rouge) est obtenu en sommant les différentes contributions du signal élastique (en gris), du signal quasi-élastique lorentzien (en orange) et du bruit de fond (ou background en anglais, en violet)

La Figure 127 montre l'évolution de Γ en fonction de Q^2 pour les LI *bulk* et confinés. On peut déterminer le coefficient de diffusion en ajustant ces données avec une droite passant par 0 (D est le coefficient directeur).

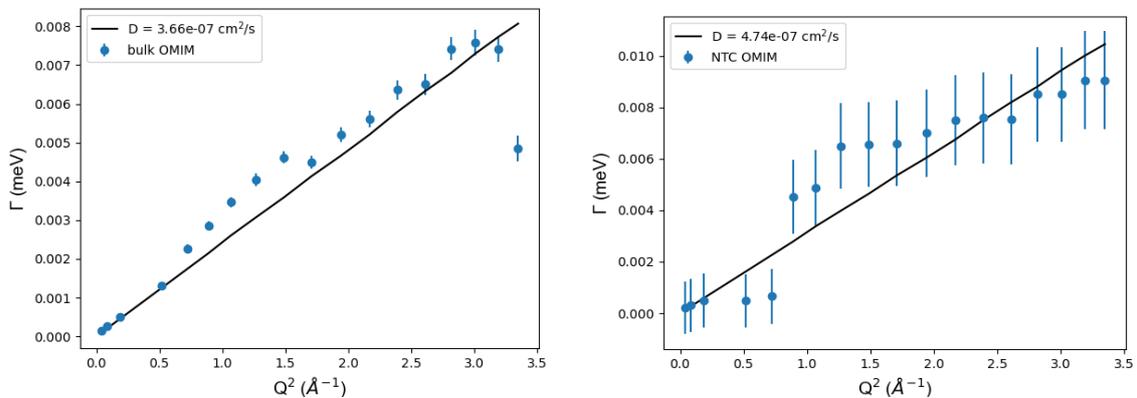


Figure 127. Évolution de la HWHM du signal quasi-élastique Γ en fonction de Q^2 dans le cas du OMIMTFSI, 1M LiTFSI bulk (à gauche, sur 6 valeurs de Q différentes) et confiné (à droite, sur 18 valeurs de Q). Les données ajustées avec un modèle de diffusion fickienne permettent d'obtenir deux coefficients D_r , différents : $3,66 \pm 0,17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas du bulk et $4,7 \pm 0,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en confinement nanométrique, soit un gain d'environ 1,3.

La valeur *bulk* du coefficient de diffusion mesurée à l'échelle de temps et d'espace d'IN16B est augmentée d'un facteur 1,3 en confinement. En suivant ici le modèle de la loi de Fick on peut donc conclure à une diffusion plus rapide dans les NTC.

On peut également utiliser un modèle de diffusion par saut pour prendre en compte la déviation de la loi de Fick pour les grandes valeurs de Q . Cette méthode a été définie par Singwi et Sjölander.¹⁴ On s'intéresse uniquement à un processus de saut aléatoire.

$$\Gamma = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2 \cdot \tau} \quad \text{Eq. 8}$$

Où τ est le temps de résidence entre deux sauts ($\Gamma = \hbar/\tau$)

Le même jeu de données (que celui utilisé sur la Figure 127 précédente) est ajusté numériquement sur la Figure 128 suivante pour déterminer ces valeurs caractéristiques.

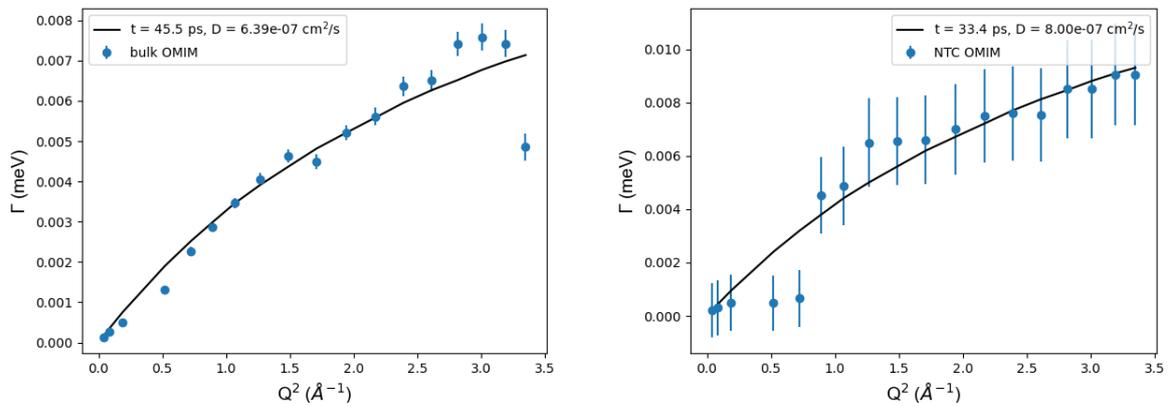


Figure 128. Évolution de la HWHM du signal quasi-élastique Γ en fonction de Q^2 dans le cas du OMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* (à gauche, sur 6 valeurs de Q différentes) et confiné (à droite, sur 18 valeurs de Q). Les données ajustées permettent d'obtenir deux coefficients D_{lr} différents : $6,39 \times 10^{-7} \pm 1,06 \times 10^{-7}$ cm².s⁻¹ dans le cas du *bulk* et $7,99 \times 10^{-7} \pm 1,4 \times 10^{-7}$ cm².s⁻¹ en confinement nanométrique, soit un gain d'environ 2,5 ainsi que deux temps de résidences $\tau_{lr-bulk} = 46$ ps et $\tau_{lr-NTC} = 33$ ps très similaires.

Le temps de résidence est légèrement raccourci en passant du LI *bulk* au LI confiné. Également, le coefficient de diffusion est amélioré du même facteur 1,3 mesuré précédemment en confinement. La courbe d'ajustement semble être plus adaptée dans le cas de sauts aléatoires que dans le cas d'une diffusion fickienne. Toutefois, on peut se demander si un modèle de diffusion par saut est bien adapté à la diffusion d'une molécule de LI. On observe une accélération de la dynamique en confinement dans les deux cas.

Des observations assez similaires sont à noter en comparant BMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* et confiné. Les résultats ajustés numériquement avec la même méthode sont présentés sur la Figure 129 suivante. Le Tableau 16 récapitule les différentes valeurs obtenues pour les deux LI.

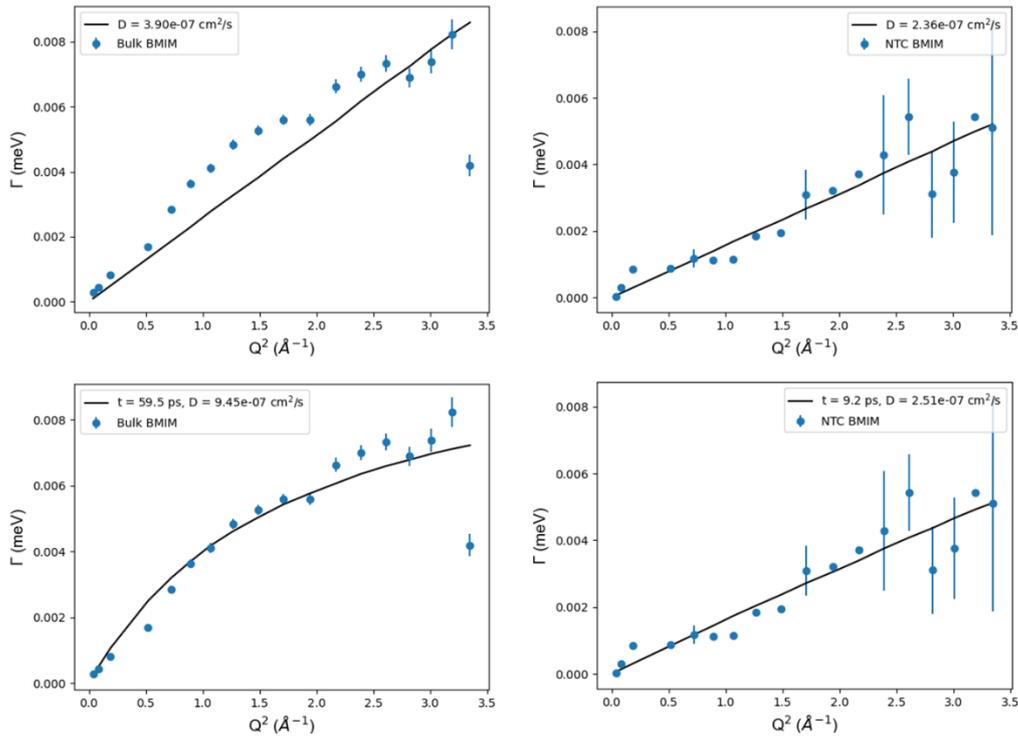


Figure 129. Évolution de la HWHM du signal quasi-élastique Γ en fonction de Q^2 dans le cas a. du BMIMTFSI, 1M LiTFSI bulk en suivant une diffusion fickienne ; b. du BMIMTFSI, 1M LiTFSI bulk (sur 6 valeurs de Q différentes) en suivant une diffusion par saut ; c. du BMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné (sur 18 valeurs de Q différentes) en suivant une diffusion fickienne ; d. du BMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné (sur 18 valeurs de Q différentes) en suivant une diffusion par saut. On peut comparer les valeurs du coefficient de diffusion D_{ir} pour chaque méthode en bulk et en confinement ainsi que l'évolution des temps de résidence entre les sauts.

Les coefficients de diffusion obtenus sont cette fois plus lents en confinement mais dans le cas d'une diffusion par saut on obtient un temps de résidence plus court. Il est donc difficile d'établir une tendance.

Cette analyse reste limitée pour plusieurs raisons. La dynamique rapide est considérée comme étant non détectable sur IN16B, ce qui est assez cohérent avec la largeur du signal quasi-élastique observé sur SHARP. En revanche, le niveau de bruit de fond (qui est en réalité une dynamique rapide) influencer grandement la largeur de la lorentzienne et peut aisément être surestimée. Nous avons également utilisé un pic élastique qui n'a pas forcément de sens physique en *bulk* (il peut s'agir en fait d'une lorentzienne plus étroite que la résolution correspondant à des processus diffusifs dans les μ s) et qui est très intense en confiné. Enfin le signal quasi-élastique est très peu intense en confiné dû à la faible quantité d'échantillon dans le faisceau.

	BMIMTFSI, 1MLiTFSI (<i>bulk</i>)	BMIMTFSI, 1MLiTFSI (confiné)	OMIMTFSI, 1MLiTFSI (<i>bulk</i>)	OMIMTFSI, 1MLiTFSI (confiné)
D_{Fick} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$3,9 \cdot 10^{-7}$ $\pm 2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,36 \cdot 10^{-7}$ $\pm 1,09 \cdot 10^{-8}$	$3,66 \cdot 10^{-7}$ $\pm 1,7 \cdot 10^{-8}$	$4,74 \cdot 10^{-7}$ $\pm 2,28 \cdot 10^{-8}$
$D_{\text{NTC}}/D_{\text{bulk}}$		0,6		1,3
D_{saut} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$9,44 \cdot 10^{-7}$ $\pm 2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$ $\pm 4,9 \cdot 10^{-8}$	$6,39 \cdot 10^{-7}$ $\pm 1,06 \cdot 10^{-7}$	$7,99 \cdot 10^{-7}$ $\pm 1,41 \cdot 10^{-7}$
$D_{\text{NTC}}/D_{\text{bulk}}$		0,26		1,25
τ (ps)	59,5 $\pm 10,8$	9,2 $\pm 29,2$	45,5 $\pm 10,9$	33,4 $\pm 9,2$
$\tau_{\text{NTC}}/\tau_{\text{bulk}}$		0,15		0,73

Tableau 16. Valeurs caractéristiques obtenues pour l'ajustement des données issues des mesures QENS sur IN16B de deux liquides ioniques *bulk* et confinés dans la membrane de NTC.

4. NSE : dynamique nm / ns

La technique fonctionne sur les mêmes principes généraux que la RMN en champ pulsé discuté précédemment. La technique de spectrométrie à écho de spin a été développée en 1972 par Ferenc Mezei.¹⁵ Dans un tel spectromètre, un faisceau de neutrons de vitesse v traverse une distance l où est appliquée un champ B . la phase Φ d'un neutron de ce faisceau est alors donnée par :

$$\Phi = \frac{\gamma B l m \lambda}{h} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec γ le facteur gyromagnétique du neutron ($2916 \text{ Hz} \cdot \text{G}^{-1}$)

m la masse d'un neutron ($1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

λ la longueur d'onde associée à la vitesse v

h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

Lorsqu'on place un échantillon au milieu de l'appareil et de deux champs magnétiques identiques mais aux directions opposées, la phase du faisceau de neutrons devient proportionnelle à la différence de longueur d'onde des neutrons d'un côté et de l'autre de l'échantillon. Si les neutrons n'échangent pas d'énergie avec l'échantillon alors la phase est nulle. Dans le cas contraire la phase sera déterminée par la formule suivante :

$$\Phi = \frac{\gamma B l m^2 \lambda^3 \omega}{2\pi h^2} = \omega \cdot \tau_{SE} \quad \text{Eq. 10}$$

Avec ω la fréquence angulaire de rotation de spin

τ_{SE} le temps de spin-echo qui donne la résolution de la mesure

Les détecteurs mesurent la polarisation P du faisceau qui est lié à l'intensité ($P \sim I(Q,t)$).

$$P = \langle \cos(\Phi) \rangle = \int \cos(\omega \cdot \tau_{SE}) f(\omega) d\omega \quad \text{Eq. 11}$$

Avec $f(\omega)$ la fonction de distribution des transferts d'énergie.

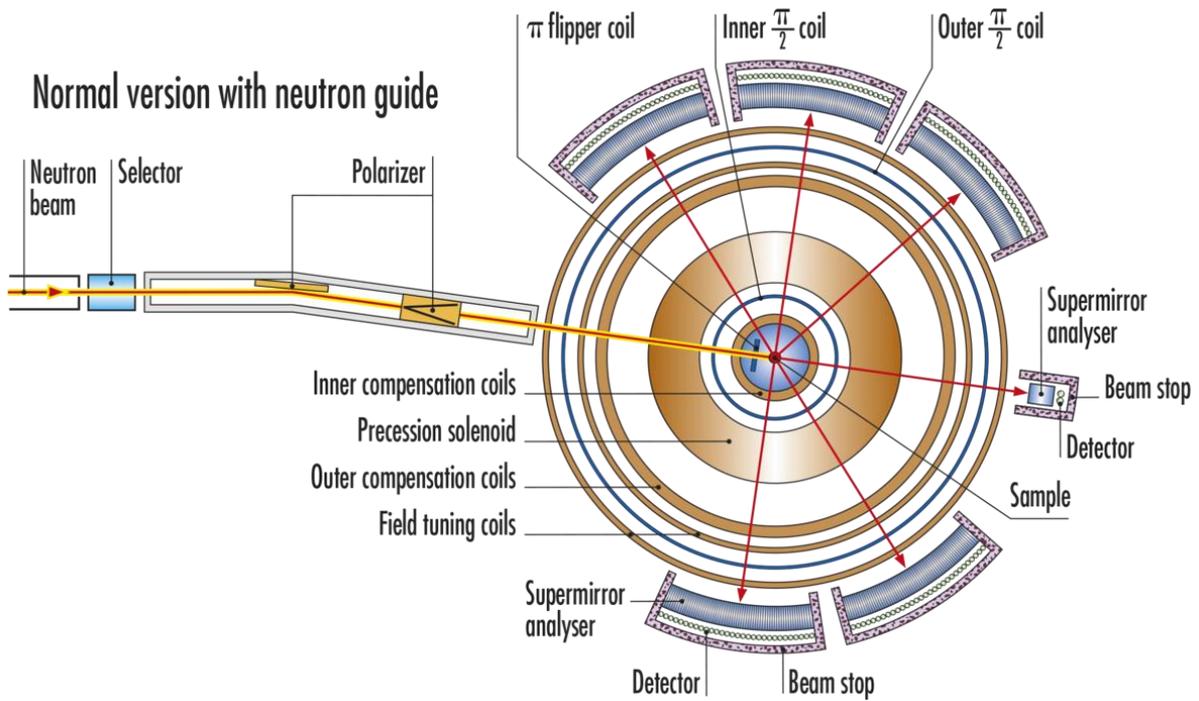


Figure 130. Schéma de fonctionnement de WASP. Le faisceau de neutron traverse un sélecteur puis est polarisé. A la manière de ce qui existe en RMN, des bobines circulaires entourent l'échantillon. Le faisceau échange de l'énergie avec l'échantillon et la différence de polarisation entre les neutrons incidents et les neutrons transmis est mesurée avec des détecteurs situés tout autour du champ de solénoïde.

Nous avons mesuré Omim1M *bulk* confiné dans les membranes NTC sur le spectromètre à écho de spin WASP (de l'anglais Wide Angle Spin Echo). Les fonctions de diffusion intermédiaire, $I(Q,t)$, sont représentées en Figure 131.

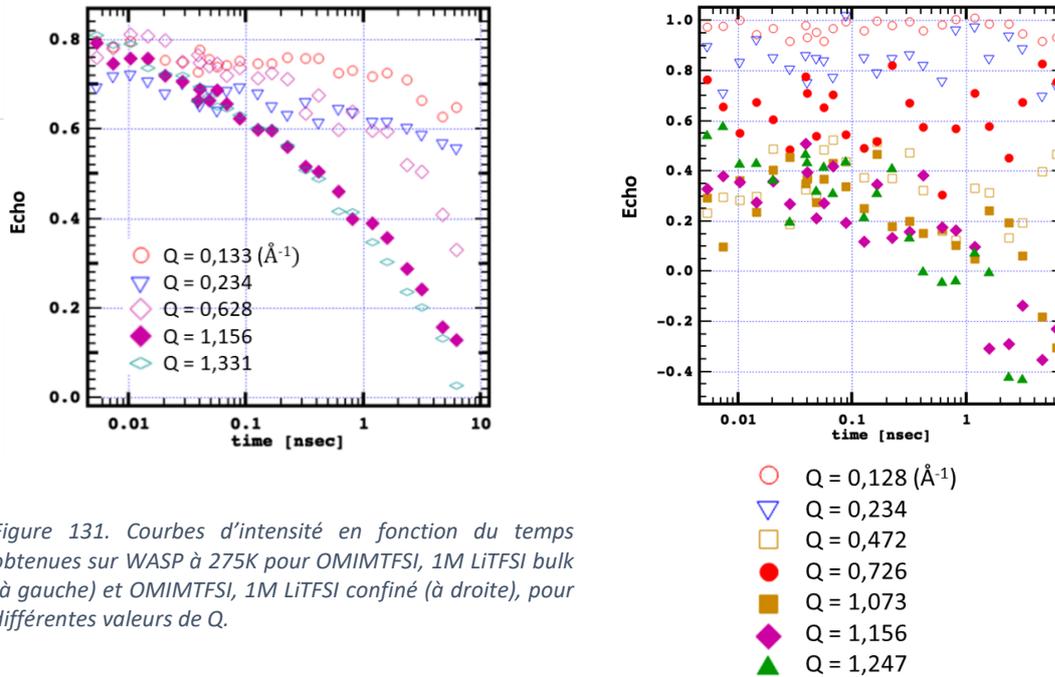


Figure 131. Courbes d'intensité en fonction du temps obtenues sur WASP à 275K pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI bulk (à gauche) et OMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné (à droite), pour différentes valeurs de Q .

La comparaison des LI sur la Figure 131, montre aussi qu'il est particulièrement difficile de mesurer la polarisation dans le cas du LI confiné. Ceci est probablement attribuable à la compétition entre diffusion cohérente et incohérente de l'échantillon. Les mesures des NTC perpendiculairement et parallèlement au faisceau de neutrons ont également été effectuées. On n'observe pas de différence à l'échelle de WASP. Il faudrait pouvoir accéder à de plus petits Q pour se focaliser sur la diffusion à longue distance. Les courbes obtenues sur WASP sont présentées sur la Figure 132.

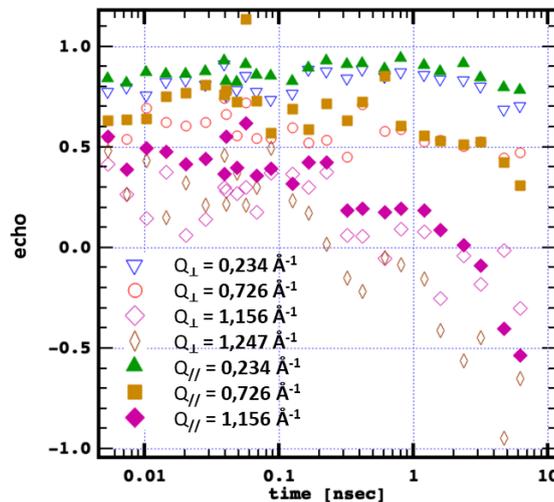


Figure 132. Comparaison données des NTC perpendiculaires et parallèles au faisceau de neutrons. Les symboles vides correspondent au signal des tubes perpendiculaires et les symboles pleins au signal parallèle. Les valeurs de l'intensité négative sont obtenues après la soustraction du bruit de fond. Le signal des tubes remplis a une intensité faible.

5. Etude en température

Sur IN16B, il est possible de fixer une valeur de transfert d'énergie et d'observer l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température. Une telle mesure est appelée *Inelastic Fixed Window Scan* ou IFWS.

La Figure 24 présente les IFWS obtenues pour les liquides ioniques *bulk* et confinés dans les NTC.

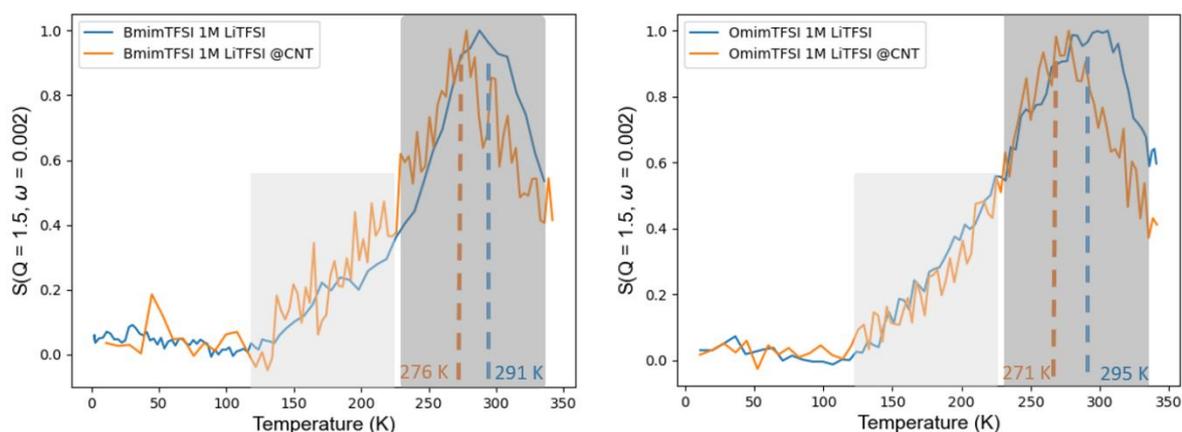


Figure 133. Intensités ($Q=1,5\text{\AA}^{-1}$, $\omega = 0,002$ meV) mesurées sur IN16B pour BMIMTFSI, 1M LiTFSI (bulk et confiné), à gauche, et OMIMTFSI, 1M LiTFSI (bulk et confiné), à droite. Les deux zones grisées mettent en valeur les deux dynamiques centrées respectivement sur 175 K et 280 K. Les données sont normalisées pour la comparaison.

A basse température, la dynamique du système est « gelée ». Aucun échange d'énergie n'a lieu entre les neutrons et l'échantillon et le signal est purement élastique. A mesure que la température de l'échantillon augmente, sa dynamique s'active. Les neutrons et l'échantillon commencent à échanger de l'énergie, ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité inélastique mesurée. A partir d'une certaine température, la dynamique du système atteint un maximum. Au-delà de ce point, la dynamique de l'échantillon est trop rapide à l'échelle de temps mesurée par le spectromètre. Le signal sort de la fenêtre de résolution de l'appareil et n'est plus mesuré, et l'intensité décroît.

Deux signaux larges (légèrement superposés), centrés autour de 175 K et 280 K, sont observés pour les deux LI, en *bulk* et en confinement. La dépendance en Q des signaux est tracée sur la Figure 134 (pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI) et sur la Figure 135 (BMIMTFSI, 1M LiTFSI). A 175 K, le signal mesuré ne dépend pas de Q et il est attribué à l'activation de la rotation des méthyles et l'activation des chaînes latérales alkyles attachés au cœur imidazolium du cation. Ce signal, parasite dans le cadre de notre étude, ne sera pas plus amplement détaillé dans le traitement des données. Le signal à 280 K est dispersif (dépend de Q) et ce pour tous les cas testés ce qui révèle un comportement diffusif. De manière intéressante, le processus dynamique s'active à une température plus basse (15 ou 20K) dans le cas des LI confinés qu'en bulk. Ce phénomène est une preuve tangible des modifications de la dynamique des LI à l'échelle nanométrique, se traduisant par une mobilité plus rapide en confinement. Pour aller plus loin dans

l'interprétation des données, les courbes d'IFWS ont été ajustées numériquement avec la fonction suivante (on suppose que les processus dynamiques peuvent être décrits par une fonction lorentzienne) : ^{16,17}

$$S(Q, T, \Delta E) = A \cdot \frac{\Gamma_1(T)}{\Gamma_1^2(T) + \Delta E^2} + B \cdot \frac{\Gamma_2(T)}{\Gamma_2^2(T) + \Delta E^2} + C \quad \text{Eq. 12}$$

Avec A et B deux facteurs d'échelles

C bruit de fond plat

ΔE l'énergie fixée ($2\mu\text{eV}$)

Les courbes obtenues ont été traitées en supposant que les processus dynamiques suivent un comportement de type Arrhenius et que le signal centré sur 280 K est une diffusion fickienne ($\Gamma_1 = DQ^2$).

$$D(T) = D_\infty \cdot e^{-\frac{E_{A1}}{RT}} \text{ et } \Gamma_2(T) = \Gamma_\infty e^{-\frac{E_{A2}}{RT}} \quad \text{Eq. 13}$$

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

Notons qu'un modèle de diffusion par saut pourrait être utilisé pour Γ_1 mais le modèle fickien permet de minimiser le nombre de paramètres d'ajustement déjà conséquent : D_∞ , E_{A1} , Γ_∞ , E_{A2} , A , B , C .¹⁸ Ce modèle a été utilisé pour ajuster les IFWS obtenues pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI *bulk* et confiné dans les NTC est donné sur la Figure 134 suivante. Mais également pour traiter le BMIMTFSI, 1M LiTFSI en *bulk* et en confinement (Figure 135)

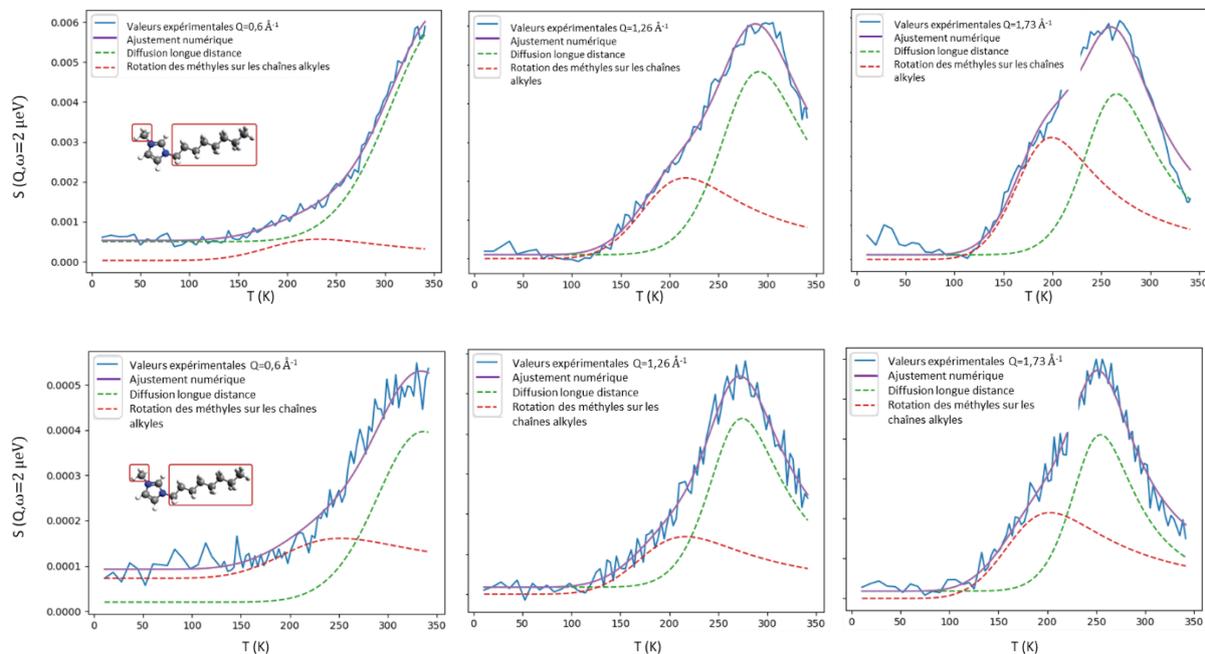


Figure 134. IFWS mesurés sur IN16B à 3 valeurs de Q : OMIM TFSI, 1M LiTFSI *bulk* (en haut) et confiné (en bas). Les données sont ajustées avec deux Lorentziennes (lignes pointillées). La lorentzienne rouge correspond aux rotations des méthyles sur la chaîne alkyle du LI. La lorentzienne verte correspond au mécanisme diffusif observé.

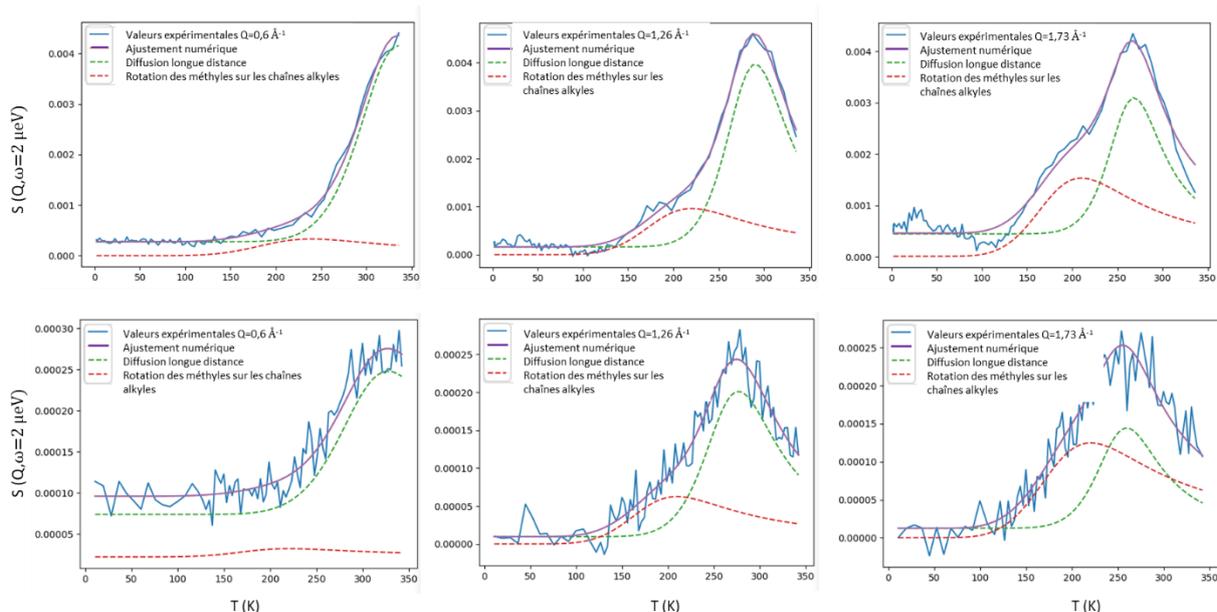


Figure 135. IFWS mesurés sur IN16B à 3 valeurs de Q : bMIM TFSI, 1M LiTFSI bulk (en haut) et confiné (en bas). Les données sont ajustées avec deux Lorentziennes (lignes pointillées). La lorentzienne rouge correspond aux rotations des méthyles sur la chaîne alkyle du LI. La lorentzienne verte correspond au mécanisme diffusif observé.

Les résultats du traitement des données sont condensés dans le Tableau 17 suivant.

Echantillon	D_{300K} (10^{-7}) cm^2/s	D_{NTC}/D_{bulk}	E_a	ΔT (K)
OMIM1M bulk	2,5		183 ± 3	
OMIM1M @NTC	$4,7 \pm 0,7$	$2 \pm 0,5$	180 ± 4	20 ± 10
BMIM1M bulk	$2,5 \pm 0,5$		190	
BMIM1M @NTC	$4 \pm 0,7$	1,6	185 ± 5	15 ± 7

Tableau 17. Résumé des résultats obtenus en IFWS pour BMIMTFSI, 1M LiTFSI (en bulk et en confinement) et pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI (en bulk et en confinement).

Comme on le voit sur le Tableau 17, à 300K, le confinement accélère la diffusion pour OMIM et BMIM par rapport au bulk. L'effet est légèrement plus prononcé pour OMIM. Ce résultat est cohérent avec une dynamique qui s'active à plus basse température en confinement.

Une analyse qualitative du signal quasi-élastique semble montrer une dynamique rapide relativement proche en *bulk* et confiné dans la membrane de NTC. A l'échelle de la ns les IFWS montrent une activation de la dynamique à plus faible température en confinement et une augmentation du coefficient de diffusion. L'analyse mono-lorentzienne ne permet pas d'extraire une tendance claire sur l'impact du confinement. Elle montre surtout les limites d'une analyse simple d'un système présentant une dynamique multi-échelle. Dans un système similaire (pyridinium confiné dans des nanopores carbonés), Busch *et al.* observent également par IFWS une activation de la dynamique du LI à des températures plus faibles en confinement

mais une dynamique rapide (en QENS) d'autant plus lente que la taille des pores diminue. Une telle différence est cohérente avec les propriétés spécifiques qu'on attribue au NTC, à savoir une grande longueur de glissement à la paroi et peu ou pas d'interaction d'un fluide confiné avec les parois internes des tubes.

III. Etude Multi-échelle

L'approche phénoménologique permet de comparer qualitativement la dynamique des LI en *bulk* et en confinement. Nous avons également vu en quoi cette approche peut entraîner des biais dans les conclusions tirées. La méthodologie détaillée dans les parties suivantes permet d'ajuster avec un seul modèle les données quasi-élastiques obtenues aux différentes résolutions (SHARP, IN16B, WASP) pour des temps caractéristiques allant de 0,1 ps à 10 ns et en prenant en compte le coefficient d'autodiffusion mesuré par PFG-NMR.

1. OMIMTFSI 1M LiTFSI *Bulk*

Il a été montré récemment que la nanostructuration des LI induit des propriétés de transport dépendantes de l'échelle.²⁰ La dynamique du cation requiert donc une analyse multi-échelle de la ps à la ms, développée par Ferdeghini *et al.*¹⁹ Ce modèle décrit la dynamique des chaînes alkyles et la diffusion multi-échelle des cations confinés c'est-à-dire la diffusion dans les agrégats, entre les agrégats à l'échelle locale et l'autodiffusion à l'échelle micrométrique.

L'équation suivante a donc été utilisée pour ajuster toutes les données :

$$I(Q, t)^{cation} = I_1(Q)e^{-\frac{t}{\tau_{NMR}(Q)}} + I_2(Q)e^{-\frac{t}{\tau_{lr}(Q)}} + I_3(Q)e^{-\frac{t}{\tau_{loc}(Q)}} + I_4(Q)e^{-\frac{t}{\tau_{SC}(Q)}} \quad Eq. 14$$

Avec $\tau_{loc} = \frac{\hbar}{\Gamma_{loc}}$; $\tau_{SC} = \frac{\hbar}{\Gamma_{SC}}$; $\tau_{lr} = \hbar(D_{lr}Q^2)^{-1}$ et $\tau_{NMR} = \hbar(D_{NMR}Q^2)^{-1}$

L'analyse de plusieurs résolutions avec un seul modèle nécessite d'ajuster chaque résolution individuellement avec l'équation 14 et d'effectuer des "aller-retour" entre les différentes résolutions pour vérifier la concordance des résultats. La méthodologie suivie est décrite ci-dessous et est synthétisée en 4 étapes.

Premièrement, la valeur de D_{lr} a été estimée d'après les courbes d'IN16B à partir de l'ajustement obtenu avec un bruit de fond, un pic élastique et une lorentzienne. Seul l'ordre de grandeur a été conservé par rapport aux résultats de la partie II et $D_{lr} = 1.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ a été utilisé avec une HWHM comprise entre 1 et 15 μeV , bien en dessous de la résolution de SHARP (70 μeV).

Deuxièmement, les données de SHARP ont été ajustées avec 3 composantes lorentziennes (Figure 136). La plus fine est imposée à partir de la valeur de D_{lr} . La plus large ne varie pas

avec Q et sa HWHM est $\Gamma_{SC} = 1,5$ meV. La dernière lorentzienne permet d'extraire D_{loc} à partir d'une diffusion par saut. La valeur obtenue est comparée avec un modèle gaussien sur la Figure 137. L'utilisation du modèle gaussien permet de prendre en compte le plateau qui peut être observé à petits Q . Les ratios entre les intensités des signaux quasi-élastiques sont calculés et extraits pour pouvoir contraindre le traitement des données sur les autres appareils. En effet, les intensités relatives des ajustements numériques doivent être similaires, indépendamment du spectromètre utilisé.

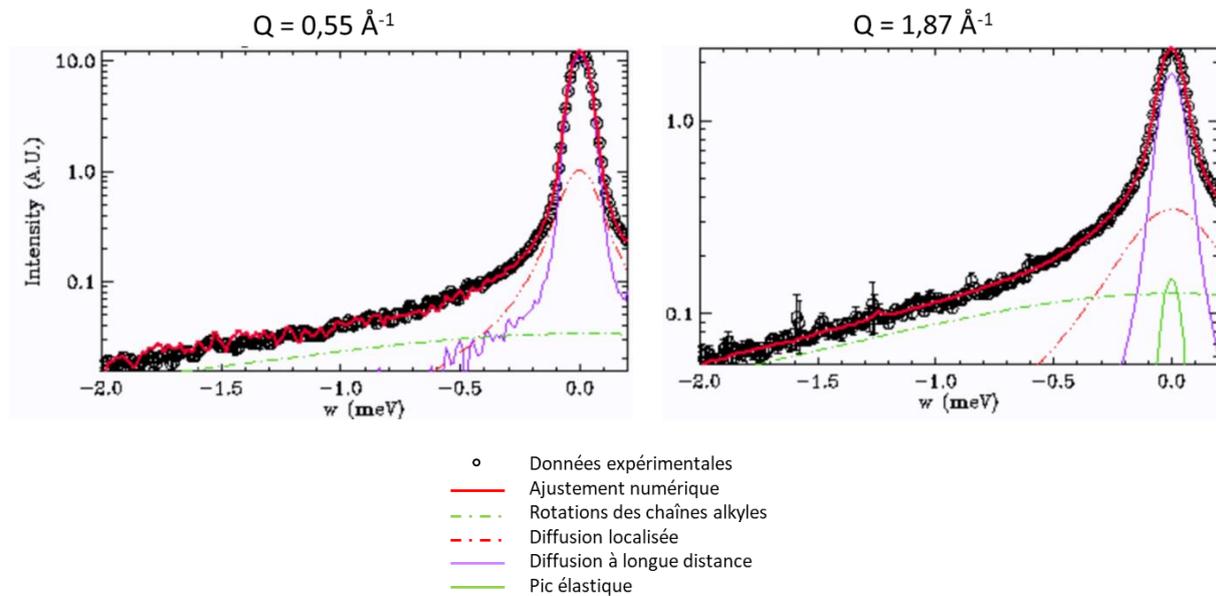


Figure 136. Exemples à deux Q différents ($0,55 \text{ \AA}^{-1}$ et $1,87 \text{ \AA}^{-1}$) du traitement des courbes QENS obtenues sur SHARP avec la contribution de la diffusion longue distance fixée d'après les estimations sur IN16B (en violet), la diffusion dans les agrégats (pointillés rouges) et la rotation des chaînes alkyles (pointillés verts).

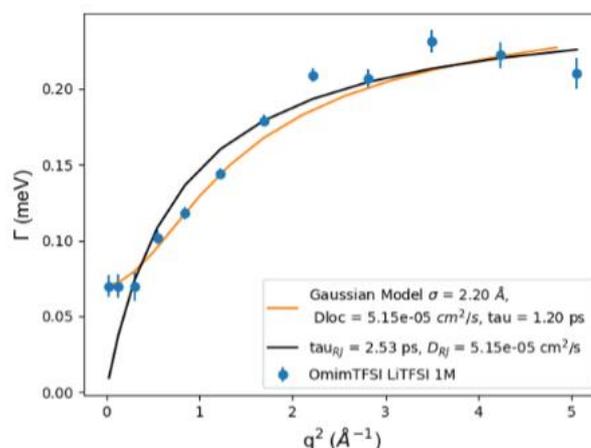


Figure 137. Evolution de la HWHM de la lorentzienne correspondant à la diffusion localisée dans des agrégats (en noir) et HWHM d'une diffusion confinée décrite par un modèle gaussien (en orange). Les valeurs de $D_{loc} = 5,15 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $\tau = 1,2 \text{ ps}$ sont utilisées par la suite.

Q (\AA^{-1})	0,5	0,73	0,97	1,3
$(I_{\text{RMN}}+I_{\text{lr}})/I_{\text{loc}}$	5	3,1	2,3	1,8
$I_{\text{SC}}/I_{\text{loc}}$	0,6	0,7	0,8	1,3

Tableau 18. Tableau récapitulatif des ratios de l'intensité des signaux des différents composants de la diffusion mesurée sur SHARP pour quatre Q à travers la fenêtre de mesure.

Troisièmement, les données de SHARP combinées avec celles obtenues sur WASP sont traitées avec 4 lorentziennes en imposant D_{NMR} , D_{loc} et Γ_{SC} . Les intégrales sont contraintes par celles obtenues sur SHARP. La valeur de D_{lr} est ainsi ajustée et les ratios entre I_{NMR} et I_{lr} sont également extraits. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 19. Les valeurs obtenues concordent avec celles obtenues sur SHARP. Une transformée de Fourier est réalisée sur les données de SHARP pour les combiner à celles de WASP (Figure 138). Un facteur f (compris entre 0,8 et 1,15) est appliqué pour chaque Q afin de prolonger le signal obtenu sur SHARP.

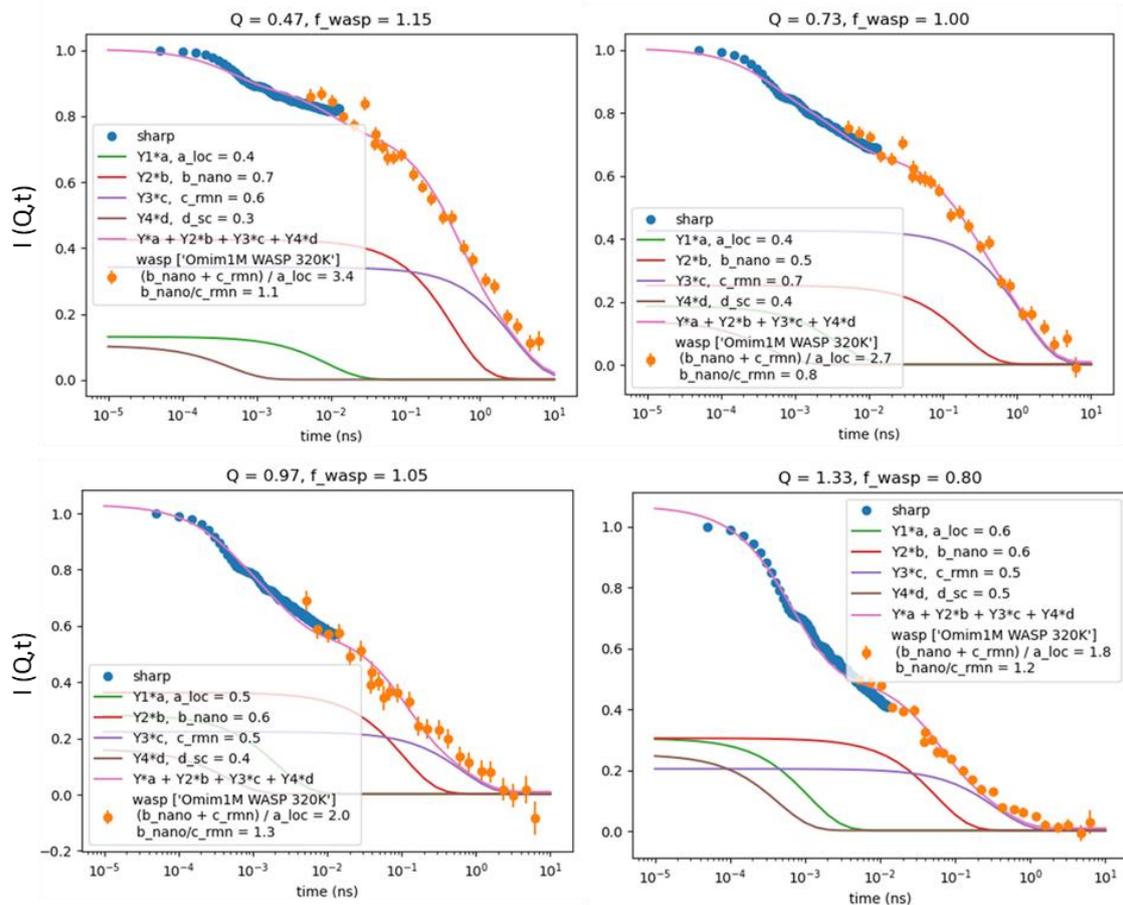


Figure 138. Sur cette figure, on peut voir quatre courbes obtenues à 4 Q différents et compilant les données obtenues sur SHARP (en bleu) et sur WASP (en orange). Pour chacune des fenêtres, la valeur de Q et la pondération f du signal de WASP sont renseignées. L'ajustement numérique de l'ensemble des données (en rose) est obtenu en sommant les quatre composants données dans l'équation 14. Y1 en vert correspond au D_{loc} déterminé sur SHARP, Y2 en rouge correspond au D_{lr} estimé sur IN16B et confirmé à présent par ce traitement, Y3 en violet correspond au D_{RMN} estimé en PFG et Y4 correspond aux rotations des chaînes alkyles et dépend donc de Γ_{SC} .

	Q (Å ⁻¹)	0,5	0,73	0,97	1,3
SHARP	(I _{RMN} +I _{lr})/I _{loc}	5	3,1	2,3	1,8
	I _{SC} /I _{loc}	0,6	0,7	0,8	1,3
WASP	(I _{RMN} +I _{lr})/I _{loc}	3,4	2,7	2,0	1,8
	I _{SC} /I _{loc}	0,9	0,9	0,8	0,9
	I _{lr} /I _{RMN}	1,1	0,8	1,3	1,2

Tableau 19. Tableau récapitulatif des ratios de l'intensité des signaux des différents composants de la diffusion mesurée sur SHARP et sur WASP pour quatre Q à travers la fenêtre de mesure. On voit ici que ces ratios sont assez constants d'un appareil à l'autre ce qui conforte la méthodologie utilisée.

Quatrièmement, les données obtenues sur IN16B sont à nouveau traitées avec trois lorentziennes (les mouvements des chaînes alkyles et la diffusion localisée sont combinées en une seule composante qui apparaît comme un bruit de fond plat dans la fenêtre d'énergie sondée). Tous les coefficients de diffusion sont imposés et le ratio entre D_{lr} et D_{RMN} est fixé sur les valeurs obtenues de WASP.

- $\Gamma_{SC} = 1,5 \pm 0.3$ meV
- $D_{loc} = 5,0 \pm 0.5 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹
- $D_{lr} = 1,0 \pm 0.3 \times 10^{-6}$ cm².s⁻¹
- $D_{RMN} = 1,6 \pm 0.3 \times 10^{-7}$ cm².s⁻¹

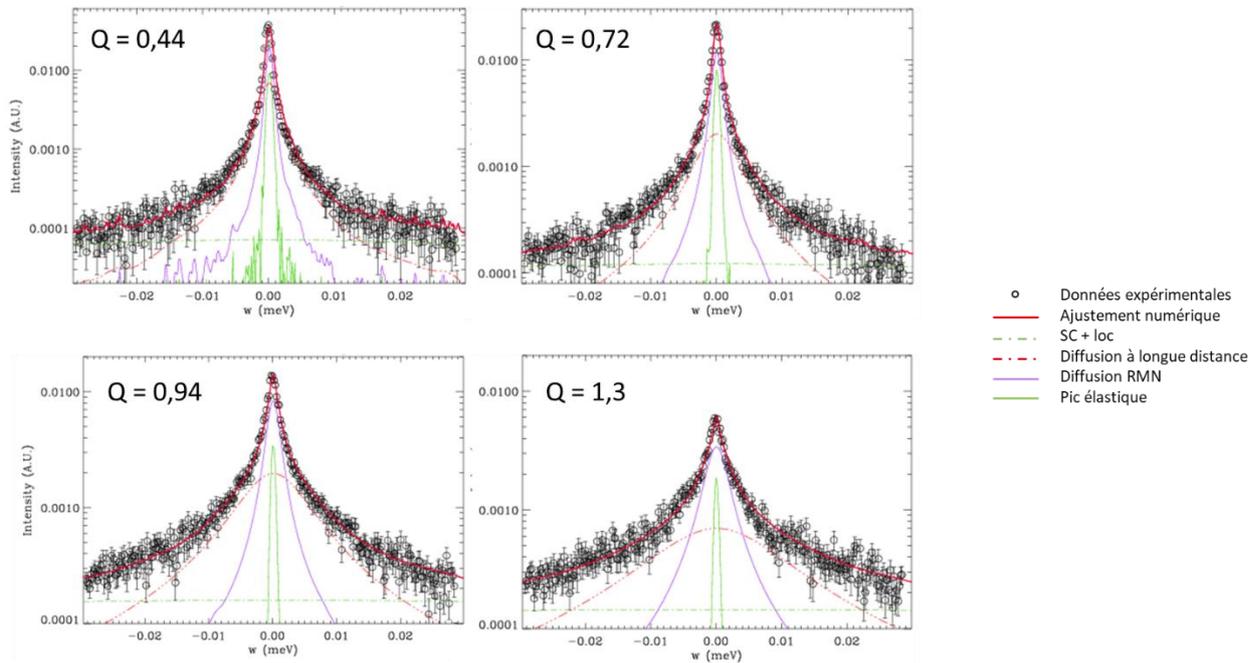


Figure 139. Courbes QENS obtenues sur IN16B et ajustées numériquement avec les valeurs des rotations de chaînes alkyles et de la diffusion locale (les deux phénomènes sont très rapides dans la résolution du spectromètre et sont donc groupés sur ces mesures) en vert pointillé, la diffusion à longue distance en rouge pointillé et la diffusion RMN en mauve. Le pic élastique en vert plein correspond à la contribution de la cellule vide.

Les intensités des différents signaux sont ici encore une fois contrôlées. Le tableau suivant permet de comparer les ratios de ces intensités sur IN16B par rapport aux résultats précédemment observés.

	Q (Å ⁻¹)	0,5	0,73	0,97	1,3
SHARP	(I _{RMN} +I _{Ir})/I _{loc}	5	3,1	2,3	1,8
	I _{SC} /I _{loc}	0,6	0,7	0,8	1,3
WASP	(I _{RMN} +I _{Ir})/I _{loc}	3,4	2,7	2,0	1,8
	I _{SC} /I _{loc}	0,9	0,9	0,8	0,9
	I _{Ir} /I _{RMN}	1,1	0,8	1,3	1,2
IN16B	I _{RMN} +I _{Ir} /I _{loc}	6,4	2,6	2,3	2

Tableau 20. Tableau récapitulatif des ratios de l'intensité des signaux des différents composants de la diffusion mesurée sur SHARP, sur WASP et sur IN16B pour quatre Q à travers la fenêtre de mesure. On voit ici que ces ratios sont cohérents d'un appareil à l'autre ce qui conforte la méthodologie utilisée.

Avec cette approche multi-échelle du liquide ionique OMIMTFSI contenant 1M de sels de lithium, nous avons pu valider un modèle de traitement de données reposant sur la complémentarité des échelles sondées sur les différents spectromètres. Dans la littérature, Jafta *et al.* ont mesuré deux phénomènes de diffusion dans le diméthyl imidazolium TFSI (DMIMTFSI) en présence ou non de sels de LiTFSI.²¹ D'après les auteurs, ces phénomènes sont liés à une « diffusion locale » et à une « diffusion transversale ». Dans notre cas, ces diffusions ont été séparées en quatre facteurs. Toutefois les valeurs des coefficients de diffusion qu'ils obtiennent pour leur LI (dont la chaîne alkyle est plus courte que OMIMTFSI) entrent dans le même ordre de grandeur que les valeurs mesurées sur le OMIMTFSI.

Notre but est de comparer la diffusion dans les liquides ioniques *bulk* par rapport à la diffusion dans les liquides ioniques confinés dans la membrane de NTC. Maintenant que la caractérisation des phénomènes de diffusion dans le liquide ionique *bulk* est achevée, nous nous intéressons donc à la diffusion en confinement.

2. OMIMTFSI 1M en confinement

Une procédure différente a été utilisée dans le cas des LI confinés. En effet, du fait de la très forte compétition entre signal incohérent et signal cohérent, il n'est pas possible d'obtenir de données satisfaisantes sur WASP où on ne mesure pas ou peu de polarisation en confinement. Cependant, les résultats de SHARP et d'IN16B sont eux exploitables. Comme il a été mentionné plus tôt, aucun effet du confinement n'a été observé à l'échelle moléculaire. Ainsi, les données de SHARP ne sont pas traitées en confinement et on fixe les paramètres obtenus pour le *bulk* dans le traitement des données d'IN16B (Figure 140).

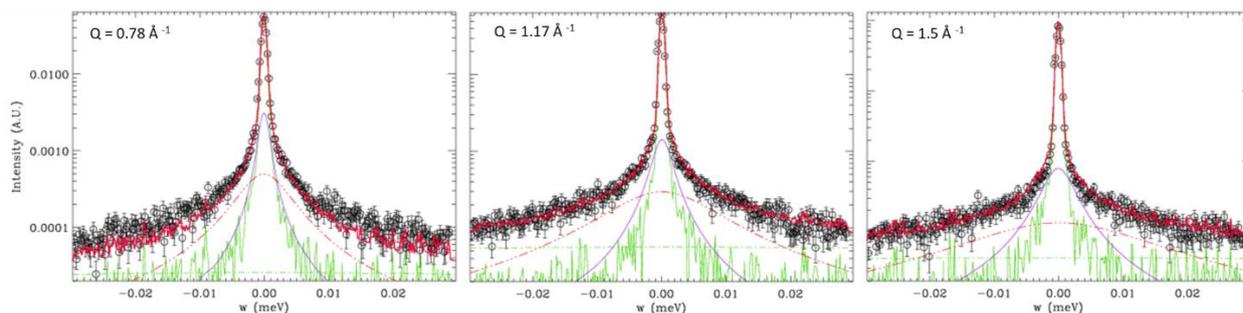


Figure 140. Courbes QENS obtenues pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné dans la membrane de NTC sur IN16B. Le signal est ajusté numériquement (courbe rouge) avec trois lorentziennes. La courbe verte pointillée est liée à la diffusion locale ($D_{loc} + s_c$), la courbe rouge pointillée est liée au D_{lr} et la courbe mauve au D_{RMN} . Le pic vert (plein) représente le signal élastique intense du PS-d. Les valeurs des coefficients de diffusion sont imposées et l'ajustement numérique est fidèle à la courbe expérimentale.

Nous avons vu précédemment qu'il est difficile d'extraire par PFG-NMR le coefficient d'autodiffusion en confinement. Une hypothèse forte est donc faite ici en utilisant le même coefficient d'autodiffusion qu'en *bulk*. Les ratios entre les différentes composantes sont également imposés à partir des valeurs obtenues en *bulk*. Γ_{lr} est laissé libre. On trouve ainsi $D_{lr} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ soit 1,5 fois plus qu'en *bulk* et on retrouve le ratio obtenu avec les IFWS.

Considérant le nombre d'hypothèses faites, ces ajustements montrent qu'il y a une légère augmentation de la dynamique en situation de confinement dans les NTC. Il est toutefois difficile d'affirmer si cette augmentation a lieu à l'échelle du nm/ns ou à l'échelle de la RMN ($\mu\text{m} / \text{ms}$).

IV. Simulations en Dynamique Moléculaire

En parallèle, afin d'apporter une image complémentaire aux études expérimentales, une étude de dynamique moléculaire a été réalisée par P. Judeinstein (LLB, Saclay) et B. Coasne (LiPHY, Grenoble). Dans une étude préalable combinant expériences et simulation et réalisée sur le système BMIMBF₄/LiBF₄, ils ont montré la concordance et la complémentarité de ces deux approches.²³ Ils ont également montré que la même approche s'appliquait aux système BMIMTFSI/LiTFSI (en cours de publication).

Ils ont donc utilisé la même démarche méthodologique pour étudier le confinement de l'électrolyte BMIMTFSI, 1M LiTFSI confiné dans un nanotube. Les modélisations ont été réalisées avec les champs de force de la littérature et un nanotube de carbone rigide ayant uniquement des interactions électrostatiques avec le fluide (paramètres Lennard Jones $\epsilon = 0,055642 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\sigma = 3,40 \text{ \AA}$).^{24,25} Les dimensions des boîtes, et les compositions du fluide confiné sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Les simulations ont été réalisées à 500K de manière à obtenir un régime d'équilibre et des dynamiques Fickiennes pour des durées de trajectoire raisonnables. Les trajectoires ont été calculées pour des durées de 25 à 50ns, avec un pas de 1fs. Les détails sont similaires à ceux de la littérature (Judeinstein *et al.*).²³

Ne connaissant pas la densité de fluide confinés dans les CNT, nous avons donc cherché à étudier l'influence du taux de remplissage sur les propriétés structurales et dynamiques dans ces nanotubes, en modélisant des tubes pour lesquels la densité de remplissage est 100%, 90%, 80% et 50% de celle du bulk.

taille de la boîte : (3.97nm) ³		nanotube : diamètre = 4nm ; longueur = 7.64nm			
	<i>bulk</i>	@NTC (100%)	@NTC (90%)	@NTC (80%)	@NTC (50%)
composition (Li/BMIm/TFSI)	29/95/124	39/134/173 3720 NTC	35/121/156 3720 NTC	31/107/138 3720 NTC	20/67/87 3720 NTC
densité	1,28	1,16-1,36	1,05-1,23	0,93-1,09	0,58-0,68
D_{Li^+} (m ² .s ⁻¹)	2,0 10 ⁻¹⁰	1,3 10 ⁻¹¹	2,5 10 ⁻¹⁰	4,4 10 ⁻¹⁰	4,0 10 ⁻¹⁰
D_{BMIm^c} (m ² .s ⁻¹)	9,1 10 ⁻¹⁰	2,8 10 ⁻¹⁰	5,7 10 ⁻¹⁰	9,1 10 ⁻¹⁰	7,5 10 ⁻¹⁰
D_{TFSI^c} (m ² .s ⁻¹)	4,1 10 ⁻¹⁰	1,7 10 ⁻¹⁰	4,1 10 ⁻¹⁰	5,6 10 ⁻¹⁰	5,5 10 ⁻¹⁰
T_{Li}	0,04	0,007	0,06	0,07	0,08

Tableau 21. Tableau comparatif de la densité des Li, des coefficients de diffusion liés aux différents composants de la modélisation et du nombre de transport du lithium en bulk et en fonction du remplissage des tubes.

La Figure 141 présente une image de la section d'un nanotube rempli à 100 %. Une organisation du fluide selon des couches concentriques (structure en « poireau ») est observée. Il apparaît également que les ions lithium ont plutôt tendance à se positionner au centre du tube. Ces observations sont confirmées en calculant la distribution électronique des différents composants de l'électrolyte. Les distributions sont normalisées, sinon la contribution du lithium serait trop faible pour être observée. Elle permet de préciser l'organisation en couches, avec une couche de BMIM, puis une couche de TFSI et enfin une couche de Li par rapport à la surface du nanotube. Il y a donc une première couche très bien organisée, puis l'organisation diminue dans le centre du nanotube.

r D est la composante du coefficient de diffusion selon l'axe z , y compris pour l'électrolyte bulk et $r^2 = 2Dt$

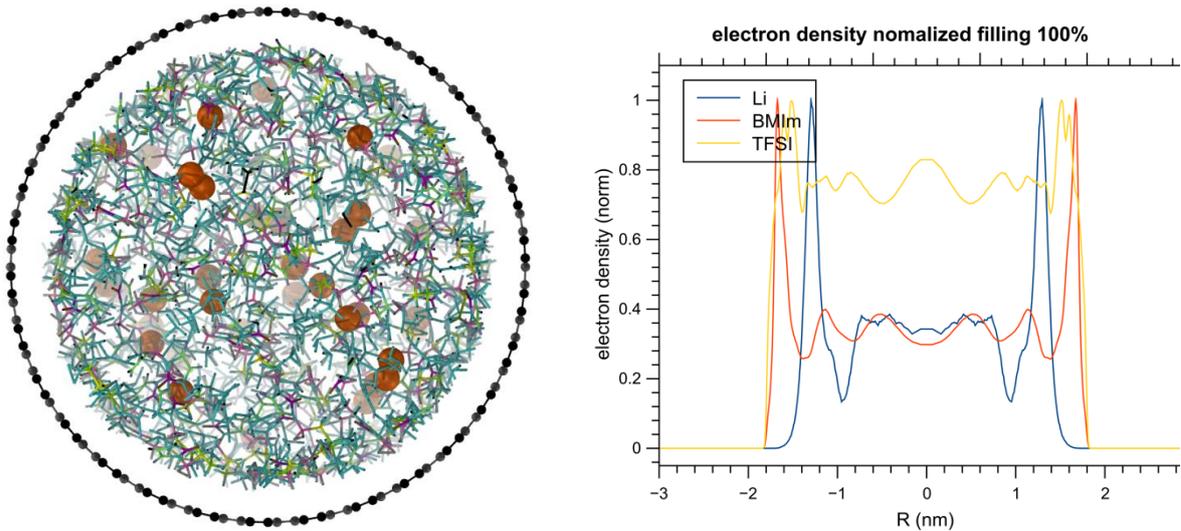
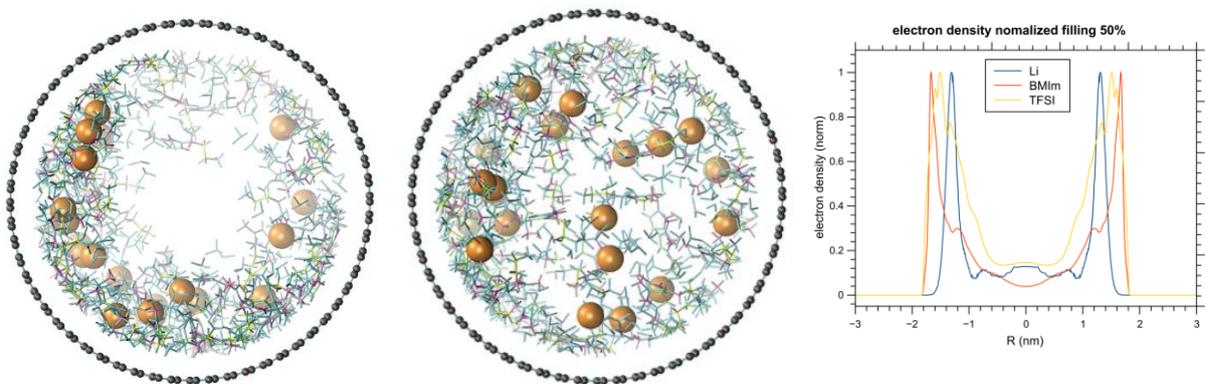


Figure 141. Vue de la section d'un nanotube rempli à 100 % avec BMIMTFSI, 1M LiTFSI et distributions radiales (normalisées) de la densité électronique.

V.

Figure 142 présente les propriétés structurales d'un nanotube rempli à 50 %. Le fluide peu se distribuer selon deux configurations, soit densément sur la surface du nanotube, soit de façon plus homogène sur toute la section. La transition entre ces deux états est observée de façon cyclique. La distribution de densité électronique a été obtenue en moyennant une trajectoire de 50ns de façon à éviter ce phénomène cyclique. Elle montre une forte organisation en couche et un remplissage moyen faible au centre du tube. L'étude est toujours en cours.



VI.

Figure 142. Vue de la section d'un nanotube rempli à 50 % à deux instants différents de la trajectoire et distribution radiale de la densité électronique moyennée sur 25ns.

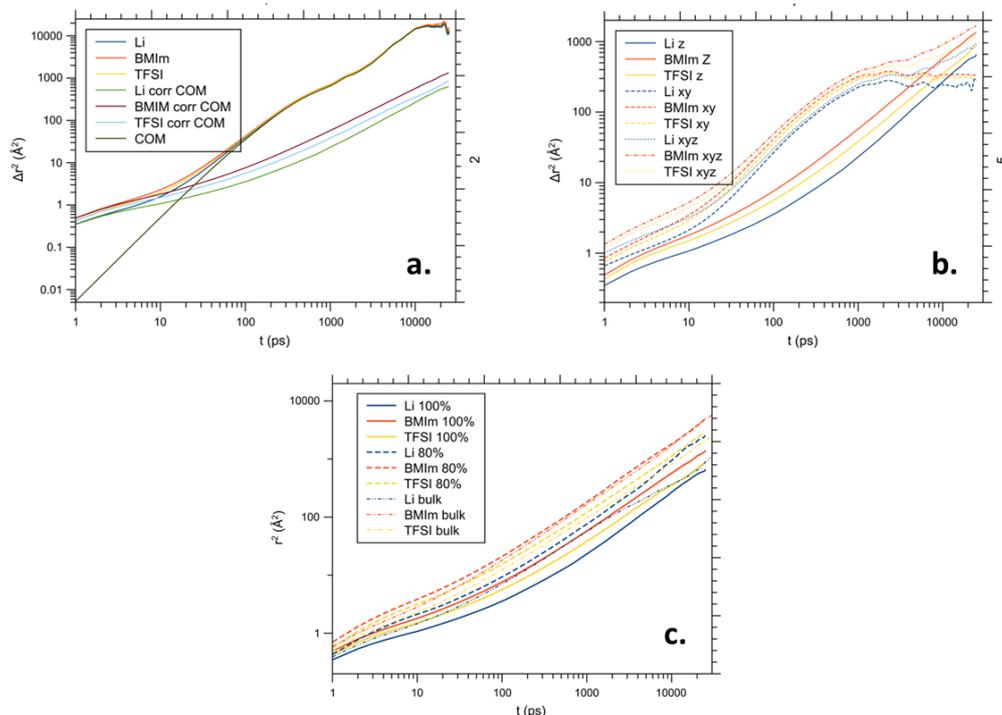


Figure 143. Déplacements quadratiques moyens a. avant et après soustraction du déplacement du centre de masse ; b. après soustraction du centre de masse, selon les directions xyz, xy et z ; c. après soustraction du centre de masse en fonction du taux de remplissage.

La Figure 143 a présente l'évolution du déplacement quadratique moyen (msd) avec la trajectoire. Ces courbes présentent une évolution sur-diffusive ($\text{msd} = t^\alpha$ avec $\alpha \gg 1$). De manière à obtenir un coefficient d'auto-diffusion, nous devons soustraire le déplacement du centre de masse. Cette correction correspond à un effet physique lié à la taille finie du système simulé et sa géométrie spécifique.

La Figure 143 b présente les composantes isotropes et anisotropes des mécanismes de diffusion des divers éléments du fluide confiné. En particulier, le comportement radial (dans le plan xy) et le comportement le long du tube (axe z) sont très différents. Dans le plan, nous mesurons une mobilité confinée par le diamètre du tube, alors qu'une diffusion Fickienne est observée le long du tube. Ceci semble indiquer que les ions peuvent se déplacer et sonder toute la section du tube. Mais aux temps longs, c'est évidemment la diffusion le long de l'axe du tube qui est prédominante.

La Figure 143 c présente l'évolution des msd pour les trajectoires de nanotubes avec différents taux de remplissage. Ces résultats sont comparés à ceux du bulk. On observe que pour tous les taux de remplissage, le coefficient de diffusion du lithium est plus faible que celui de l'anion TFSI⁻ qui est encore plus faible que celui du cation BMIM⁺. Ce résultat est général dans tous les liquides ioniques et reflète la forte interaction entre le cation Li⁺ et l'anion TFSI⁻.

Le Tableau 21 présente les valeurs des coefficients de diffusion des différents ions pour les différents systèmes. On observe que pour un taux de remplissage de 100 %, les coefficients de diffusion de tous les ions sont plus faibles que dans le bulk. On observe également que les coefficients de diffusion augmentent lorsque la densité du liquide ionique est diminuée, avec la valeur la plus importante mesurée pour 80 %. La valeur du nombre de transport T_{Li} est

également fortement affectée par la densité du fluide dans le nanotube, elle est calculée comme suit.

$$T_{Li} = \frac{n_{Li}D_{Li}}{(n_{Li}D_{Li} + n_{TFSI}D_{TFSI} + n_{BMIM}D_{BMIM})} \quad Eq. VII.$$

Avec n_i la quantité de matière de l'espèce i

D_i le coefficient d'auto diffusion associé à l'espèce i

Cela semble indiquer un changement de la sphère de coordination du Li^+ avec la densité du liquide ionique (stabilité et durée de vie des paires d'ions, nombre moyens d'anions autour du Li^+ , ...).

V. Conclusion

A l'issue de ces travaux, il est important de retenir trois points principaux. Premièrement, la modélisation en dynamique moléculaire permet de simuler l'organisation en cylindre concentrique des liquides ioniques confinés dans des NTC de 4nm de diamètre. Grâce ces simulations, il est possible d'obtenir une estimation des coefficients de diffusion et du nombre de transport du lithium dans les tubes. Ces calculs montrent une tendance du confinement à améliorer les propriétés de transport dans les LI.

A l'échelle moléculaire (ps, nm), nous avons sondé la dynamique du LI *bulk* sur trois spectromètres QENS et sa diffusion mésoscopique a été mesurée en par RMN à gradient de champ pulsé. La dynamique des LI de la ps à la ms peut être décrite par quatre composantes. A l'échelle de la molécule, on peut détecter les rotations des chaînes alkyles. Les LI diffusent très rapidement à l'échelle locale dans les agrégats. Cette diffusion est symbolisée par le D_{loc} . Entre deux agrégats, on retrouve la diffusion à l'échelle nanométrique, plus lente, D_{lr} . A l'échelle micrométrique, on trouve D_{RMN} , le coefficient d'autodiffusion, encore plus lent à cause de la nanostructuration des LI.

Avec ces mesures, on constate une accélération de la diffusion à longue distance, liée à de la conductivité ionique, des LI en confinement. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus en température en IFWS. La dynamique dans l'échantillon confiné s'active à des températures plus faibles (de 10 à 20°C) que dans le LI *bulk*. Les coefficients de diffusion extraits de ces résultats montrent un gain de plus de 2 en confinement. A la suite de cette étude multi-échelle, on peut conclure au fait que le confinement nanométrique permet effectivement d'améliorer la diffusion dans les liquides ioniques.

VI. Références

1. Kolesnikov, A. I. *et al.* Anomalous Soft Dynamics of Water in a Nanotube: A Revelation of Nanoscale Confinement. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 035503 (2004).
2. Itza Vazquez-Salazar, L., Selle, M., Vries, A. H. de, J. Marrink, S. & T. Souza, P. C. Martini coarse-grained models of imidazolium-based ionic liquids: from nanostructural organization to liquid–liquid extraction. *Green Chem.* **22**, 7376–7386 (2020).
3. Canongia Lopes, J. N. A. & Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330–3335 (2006).
4. Berrod, Q. *et al.* Ionic Liquids: evidence of the viscosity scale-dependence. *Sci. Rep.* **7**, 2241 (2017).
5. Kärger, J. & Vasenkov, S. Quantitation of diffusion in zeolite catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* **85**, 195–206 (2005).
6. Stejskal, E. O. & Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **42**, 288–292 (1965).
7. Law, S. J. The Characterisation of Microemulsions Using NMR Measurements of Diffusion. 246.
8. Martinelli, A., Maréchal, M., Östlund, Å. & Cambedouzou, J. Insights into the interplay between molecular structure and diffusional motion in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids : a combined PFG NMR and X-ray scattering study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5510–5517 (2013).
9. Lange, F. *et al.* Large-Scale Diffusion of Entangled Polymers along Nanochannels. *ACS Macro Lett.* **4**, 561–565 (2015).
10. Zanotti, J.-M. Vibrations et relaxations dans les molécules biologiques. Apports de la diffusion incohérente inélastique de neutrons. *J. Phys. IV Proc.* **130**, 87–113 (2005).
11. Lairez, D. Bonnes pratiques de la diffusion de neutrons aux petits angles. *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.* **11**, 43–69 (2010).
12. Instrument layout - ILL Neutrons for Society. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/in16b/description/instrument-layout>.
13. Fick, A. Ueber Diffusion. *Ann. Phys.* **170**, 59–86 (1855).
14. Singwi, K. S. & Sjölander, A. Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering. *Phys. Rev.* **119**, 863–871 (1960).
15. Mezei, F. Neutron spin echo: A new concept in polarized thermal neutron techniques. *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.* **255**, 146–160 (1972).
16. Busch, M. *et al.* Ionic liquid dynamics in nanoporous carbon: A pore-size- and temperature-dependent neutron spectroscopy study on supercapacitor materials. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 055401 (2020).
17. 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. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **669**, 7–13 (2012).
18. Embs, J. P., Burankova, T., Reichert, E. & Hempelmann, R. Cation Dynamics in the Pyridinium Based Ionic Liquid 1-N-Butylpyridinium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl) As Seen by Quasielastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* **116**, 13265–13271 (2012).
19. Ferdeghini, F. *et al.* Nanostructuring of ionic liquids: impact on the cation mobility. A multi-scale study. *Nanoscale* **9**, 1901–1908 (2017).
20. Berrod, Q. *et al.* Enhanced ionic liquid mobility induced by confinement in 1D CNT membranes. *Nanoscale* **8**, 7845–7848 (2016).
21. Jafta, C. J. *et al.* Ion Dynamics in Ionic-Liquid-Based Li-Ion Electrolytes Investigated by Neutron Scattering and Dielectric Spectroscopy. *ChemSusChem* **11**, 3512–3523 (2018).
22. Judeinstein, P., Zeghal, M., Constantin, D., Iojoiu, C. & Coasne, B. Interplay of Structure and Dynamics in Lithium/Ionic Liquid Electrolytes: Experiment and Molecular Simulation. *J. Phys. Chem. B* **125**, 1618–1631 (2021).

23. Horinek, D., Mamatkulov, S. I. & Netz, R. R. Rational design of ion force fields based on thermodynamic solvation properties. *J. Chem. Phys.* **130**, 124507 (2009).
24. Canongia Lopes, J. N., Deschamps, J. & Pádua, A. A. H. Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B* **108**, 11250–11250 (2004).
25. Wu, X., Liu, Z., Huang, S. & Wang, W. Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF₄] and acetonitrile by a refined force field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2771–2779 (2005).

Conclusion et perspectives

Les LI ont des propriétés particulièrement intéressantes pour être utilisés comme électrolytes. Ils montrent de bonnes stabilités thermiques, chimiques et électrochimiques. Ils ne sont pas volatils et ne sont pas inflammables. Dans une utilisation en batterie, ces propriétés sont particulièrement importantes pour la sécurité du système et de l'utilisateur. Si, pour l'instant, les carbonates leurs sont préférés dans les batteries commerciales, c'est à cause de la nano-organisation des LI. A l'échelle moléculaire, les LI sont nano-structurés en domaines de natures distinctes. Des domaines alkyles et des domaines ioniques ajoutent de la tortuosité dans la diffusion à travers les LI ce qui impacte négativement la conductivité. Les valeurs de conductivité faibles dans les LI sont donc un frein à leur utilisation plus systématique dans les électrolytes de batterie.

La membrane de NTC remplie de LI est pensée comme un séparateur solides pour batteries lithium-métal. Grâce à leur grande stabilité, les LI confinés dans les NTC garantissent la sécurité de la batterie. L'objectif est ici d'atteindre des conductivités élevées propres aux espèces liquides tout en empêchant la croissance de dendrites à partir de l'anode de lithium avec les propriétés mécaniques de la membrane de NTC. La conductivité a dans un premier temps été comparée entre le LI *bulk* et le LI confiné dans les tubes.

Pour étudier le confinement nanométrique, nous avons synthétisé une membrane de NTC verticalement alignés par HFCVD. Les NTC obtenus par un procédé de type *base growth* font 4 nm de diamètre et 100 μm de long. Le catalyseur à base de fer qui recouvre le support de croissance reste sur le support durant la croissance et n'est plus présent dans les NTC une fois qu'ils sont décollés du support. Pour les décoller tout en conservant leur alignement vertical, nous avons utilisé plusieurs matrices de polymères. Pour les expériences de RMN et de neutrons, une matrice de PS-deutééré a été utilisée. Les quantités de matière à l'intérieur des tubes étant très faibles, la deutération permet d'annuler le signal du polymère pour augmenter l'intensité du signal du LI confiné dans les tubes. Pour les étapes nécessitant un traitement chimique, nous avons utilisé deux matrices différentes de polyméthacrylates photoréticulés et de résine époxy. Les deux membranes polymères/NTC obtenues résistent à des traitements chimiques mais seules les membranes époxy ont été testées en électrochimie. La synthèse de membranes résistant aux traitements chimiques a permis de fonctionnaliser les tubes et de greffer des chaînes de poly(LI) à leur surface. Les NTC étant d'excellents conducteurs électroniques, cette couche de polymère permet d'éviter des contacts directs entre les électrodes et la membrane et donc de prévenir d'éventuels courts-circuits. Au préalable, les poly(LI) ont été caractérisés par RMN et par SEC. Les chaînes greffées sont de courts polymères de $M_n \approx 5000 \text{ g.mol}^{-1}$. Nous n'avons étudié qu'une famille de polymères parmi les nombreux conducteurs ioniques qui existe. Le remplissage des tubes avec BMIMTFSI, 1M LiTFSI et OMIMTFSI, 1M LiTFSI a été ensuite contrôlé par imagerie neutronique. Les images obtenues ont permis de caractériser le remplissage de la membrane sous vide. Le LI traverse les tubes mais ne pénètrent pas dans la matrice de polymère. On peut donc affirmer que les tubes sont remplis et il devient possible d'étudier la dynamique des LI choisis en confinement.

Les mesures de conductivité ont été suivies par EIS dans une cellule swagelok. Les mesures *bulk* sont en accord avec les résultats déjà mesurés de la littérature. On obtient des conductivités à 25°C $\sigma_{BMIM_bulk} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{OMIM_bulk} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ avec une concentration de 1M de LiTFSI solubilisé dans les LI. Pour mesurer la conductivité à l'intérieur des tubes, nous avons utilisé deux méthodes. La première utilise une membrane non-greffée. Elle est piégée entre deux séparateurs commerciaux et la résistance totale (R_{tot}) du système a été mesurée. Le système complet est préalablement imbibé de OMITFSI, 1M LiTFSI. Ensuite la membrane est retirée du sandwich et les séparateurs commerciaux sont mesurés seuls (R_{sep}). Nous avons alors émis l'hypothèse que le système était une série de résistances dont les différentes contributions pouvaient être séparées. On a alors soustrait la résistance des séparateurs à la résistance totale pour obtenir la résistance dans les tubes $R_{@NTC} = R_{tot} - R_{sep}$. L'incertitude sur les valeurs obtenues est grande mais une tendance générale a pu être dégagée. En particulier, nous avons obtenu une augmentation spectaculaire de la conductivité dans les tubes atteignant $\sigma_{@NTC} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ au maximum (à température ambiante). Toutefois, la mesure d'EIS dépend de plusieurs facteurs comme la température, la pression de fermeture de la cellule, le taux d'imbibition de la membrane et des séparateurs, les interfaces électrochimiques ... Tous ces paramètres rendent la répétabilité des mesures difficiles. Le gain de conductivité observé dans les tubes avec cette méthode doit donc être nuancé. Nous avons conclu à un gain de 13 ± 7 de la conductivité de OMIMTFSI, 1M LiTFSI en confinement. La seconde méthode utilise les membranes greffées de poly(IL). On observe avec ces mesures directes un gain de conductivité identique de plus de 14 ± 9 en retirant les valeurs extrêmes. Le confinement nanométrique unidimensionnel est donc un moyen d'augmenter drastiquement la conductivité des LI. Pour réduire les incertitudes sur la mesure, il serait intéressant d'étudier la conductivité des LI dans un pore unique (un schéma de la cellule électrochimique utilisée dans le cadre du projet Leonard qui étudie les pores uniques est présenté sur la Figure 144.

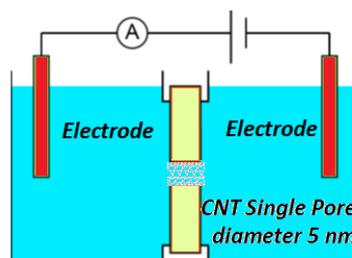


Figure 144. Cellule électrochimique utilisée dans le cadre du projet Leonard sur l'étude d'un pore unique de NTC. Deux compartiments d'électrolytes sont séparés par une membrane dont un seul nanotube est ouvert. Il est alors possible de mesurer la conductivité dans un seul tube, sans effet de moyenne.

La taille nanométrique du pore permet de négliger les effets d'interfaces et les variations de pression. Des résultats préliminaires donne un gain de 16 ± 9 dans un nombre réduit de NTC, cohérent avec les gains obtenus par EIS.

Les premières études de cyclages avec le séparateur NTC/LI sont prometteurs. Les cyclages effectués entre deux électrodes de Li montrent que le système est stable électrochimiquement. De manière très prometteuse, ce travail représente donc une première

preuve de concept quant à l'utilisation de NTC verticalement alignés comme séparateur de batterie tout solide à base de LI.

Nous avons également caractérisé les différentes composantes de la dynamique dans les LI *bulk* et confinés avec des techniques complémentaires. Avec la PFG-RMN, trois spectromètres QENS/NSE (IN16B, SHARP / WASP) permettant de caractériser la dynamique à l'échelle moléculaire et nanométrique, nous avons mené une caractérisation multi-échelle du système. Les mesures de PFG-RMN permettent de mesurer le coefficient d'auto diffusion D_{RMN} dans les LI. D_{RMN} correspond à la diffusion à l'échelle microscopique dans les LI. Dans OMIMTFSI, 1M LiTFSI, $D_{RMN} = 8.10^{12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 30°C et $1,6.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 50°C. Dans BMIMTFSI, 1M LiTFSI la diffusion est plus rapide car le BMIMTFSI est moins visqueux. Les mesures de PFG-RMN avec des gradients de champs plus forts montrent des différences entre les spectres *bulk* et les spectres obtenus en confinement, toutefois les temps de relaxation T_2 des LI confinés sont trop rapides pour mesurer un coefficient de diffusion. Les valeurs obtenues ne permettent que de soupçonner une augmentation de la diffusion en confinement. De telles mesures pourraient être approfondies avec des mesures de *Stray Field Imaging* (Strafi) dont la résolution pourrait permettre de mesurer les temps de relaxation courts.

Une étude multi-échelle sur les LI *bulk* a ensuite été menée avec la diffusion neutronique. Ces résultats ont été comparés avec la diffusion des LI confinés dans les NTC. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus par des scan inélastiques sur IN16B. On constate que pour OMIMTFSI, 1M LiTFSI et BMIMTFSI, 1M LiTFSI, la dynamique s'active à plus basse température en confinement (20°C). Les coefficients de diffusion mesurés avec ces méthodes et correspondant au D_{lr} sont également amélioré d'un facteur 1,5 à 2 en confinement.

Des simulations numériques permettent d'attribuer ces gains dynamiques et conductivité par un bouleversement de la structure intermoléculaire sous confinement dans un NTC de 4 nm de diamètre. La structure en agrégats adoptée en bulk fait place à un arrangement des molécules de LI en cylindre concentriques. Les ions, contre-ions et ions lithium s'insèrent dans cette structure et sont localisé au sein de canaux entre les couches denses de LI. Une interprétation possible des gains de conductivité est que les ions lithium, évoluant dans ces canaux sur une structure plus stabilisé qu'en phase liquide, voient leur propriété de transport et donc la conductivité décuplée.

Notre travail sur le confinement unidimensionnel de LI dans une membrane de nanotubes de carbone verticalement alignés s'inscrit dans la lignée de ces travaux. Les résultats obtenus constituent une première preuve de concept quant à l'utilisation de cette membrane comme séparateur quasi solide de batterie lithium métal.

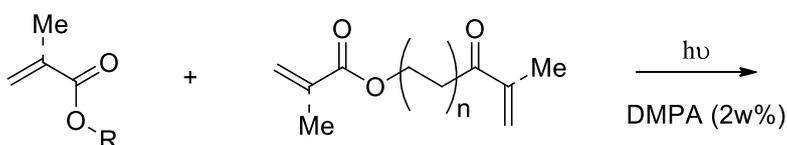
Annexe

Matériels

Les LI OMIMTFSI (>90%) et BMIMTFSI (>90%) ont été achetés auprès de Iolitec et sont utilisés comme tels. Le PS-D (350000 g.mol⁻¹) et le toluène-d8 ont été acheté auprès d'Eurisotope. Le CDCl₃ a été acheté auprès d'Acros Organic. Les PDMS Sylgard 182 et Sylgard 184 ont été acheté auprès de Dow. La résine époxy Araldite BY158 et son durcisseur Aradur 33225 BD ont été généreusement fournis par Huntsman. MAMA-SG1 (BlocBuilder™) a été généreusement fourni par Arkema. Les sels de LiTFSI (98%), le PS (350000 g.mol⁻¹), le butylacrylate (98%), le triméthylpropane triacrylate (600 ppm MEHQ), le butyl méthacrylate (99%), le poly(éthylène glycol) diacrylate (250 g.mol⁻¹, 100 ppm MEHQ), le 2-ethylhexyacrylate (>99%), le pyrène (98%), le pyrène méthanol (98%), le chlorure de méthacryloyle (97%, MEHQ), le chlorure de 2-chloroéthanesulfonyl (96%), l'imidazole (99%), le 4-bromo-1-butanol (85%), le chlorure d'acryloyle (97%, phenothiazine), l'acrylonitrile (99%, MEHQ), le 4-(chlorométhyl) styrène (90%), le 1-méthylimidazole (99%), la N-hydroxysuccinimide la solution d'ammoniac (25%) et l'éthylène diamine (99%) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich (Merck) et utilisés sans autre purification. Le DMPA (>98%), le bis(acryloyloxy) hexane (85%), le dodécyl méthacrylate (97%), l'1,6-hexanediol diméthacrylate (98%), trifluoromethanesulfonamide (>98%), 4-bromo-1-éthanol (>95%), l'éthyl 3-bromopropionate (>98%) et le bromure d'allyle (98%), ont été achetés auprès de TCI et utilisés sans autre purification. Le chlorure de thionyle (99%) a été acheté chez Fluka et utilisé comme tel. Tous les solvants et autres réactifs de qualité de synthèse ont été utilisés sans autre purification.

Protocoles expérimentaux

- Synthèse de la matrice de polymère photo-réticulée



Dans un tube à hémolyse, solubiliser 1w% de DMPA dans le monomère (acrylate ou méthacrylate) puis ajouter l'agent réticulant. Irradier avec lampe UV, 1 W.cm⁻², 2min.

- Synthèse du pyrène méthylméthacrylate

Dans un tricol de 50mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule à addition, introduire pyrenemethanol (0,1 g, 0,4 mmol), triéthylamie (NEt₃) (84 μL, 0,6 mmol) et 3mL de dichlorométhane (DCM). Agiter en refroidissant la solution à 0°C. Dégazer par bullage d'argon pendant 15min. Placer le chlorure de methacryloyle (170μL, 1,7 mmol) dilué dans 2mL de DCM

dans l'ampoule à addition. Ajouter la solution au goutte à goutte dans le ballon. Laisser réagir sous atm inerte à 0°C pendant 4h. Filtrer le sel formé. Extraire la solution avec NaHCO₃ saturée puis NaOH (0,1M). Corriger le pH avec HCl. Laver avec de l'eau déminéralisée. Sécher phase organique sur MgSO₄. Evaporer DCM à l'évaporateur rotatif puis sécher sous vide. Recristalliser dans éthanol pour purification. On obtient une poudre blanche. Rdt 30%

¹H RMN (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,1 (m, 9H), 6,11 (s, 1H), 5,88 (s, 2H), 5,52 (t, 1H), 1,93 (s, 3H).

- Synthèse du vinylTFSI de potassium

Dans un ballon à fond rond, diluer trifluoromethanesulfonylammonium (5 g, 0,033 mol) et NEt₃ (14 mL, 0,1 mol) dans l'acétonitrile (ACN, 50 mL) anhydre. Agiter sous argon et refroidir à 0°C. Ajouter le chlorure de 2-chloroethanesulfonyl (5,2 mL, 0,05 mol) au goutte à goutte en agitant et en gardant le MR à 0°C. Après addition complète, continuer la réaction sous argon pendant 2h à 0°C puis 18 h à RT. Filtrer. Laver le solide avec ACN. Concentrer sous vide. Dissoudre le résidu dans DCM et laver avec une solution saturée de NaHCO₃, de la saumure, puis sécher sur Na₂SO₄. Filtrer. Evaporer. Rdt E₁ : 89%. Pour obtenir la forme potassium, dissoudre l'intermédiaire ammonium obtenu dans ACN. Refroidir à 0°C. Ajouter K₂CO₃ (8,8 g, 0,064 mol) lentement. Agiter à 0°C pendant 30 min puis à RT, sous argon, pendant 18 h. Filtrer sur Büchner en lavant avec ACN puis à travers un filtre PTFE. Concentrer sous vide. Dissoudre le solide jaunâtre dans DCM. Filtrer et Laver avec DCM puis n-pentane glacial. Sécher sous vide. On obtient un solide blanc. Rdt E₂ : 67%

¹H RMN (400MHz, D₂O, δ ppm) : 6,91 (dd, J = 16,5 ; 10 Hz, 1H), 6,28 (d, J = 16,5 Hz, 1H), 6,07 (d, J = 10 Hz, 1H) ; ¹⁹F (376 MHz, D₂O, δ ppm) : -78,4.

- Synthèse de imidazolium-1-ethylTFSI de potassium

Dans un tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant, solubiliser vinylTFSI K (4,2g, 15mmol) et imidazole (9g, 132mmol) dans 100 mL de MeOH. Dégazer par bullage d'argon sous agitation pendant 20 min. Laisser réagir sous atm d'argon à 65°C pendant 8h, laisser revenir à T.A., évaporer sous vide. Reprendre le brut sec dans DCM et chauffer au reflux pendant 2h. Eliminer DCM. Reprendre le brut dans quelques mL de méthanol, et le diluer ensuite dans un bécher de DCM (10 mL pour 1 mL de méthanol) sous agitation. Laisser décanter. Filtrer sur Buchner et laver le solide avec 3x30 mL de DCM. Sécher sous vide. On obtient un solide blanc. Rdt : 99%

¹H RMN (400MHz, MeOD, δ ppm) : 7,71 (s, 1H), 7,19 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 4,5 (t, J=14 Hz, 2H), 3,58 (t, J=14Hz, 2H).

- Synthèse de bromopropylacrylate

Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant, solubiliser 4-bromopropyl-1-ol (1eq) dans 50mL de DCM. Ajouter NEt₃ (1,2eq). Dégazer par bullage d'argon pendant 15min. Refroidir à 0°C. Ajouter acryloyl chloride (1,2eq) au goutte à goutte (10min). Agiter à 0°C pendant 30 min puis laisser revenir à T.A. pendant la nuit. Terminer la réaction avec HCl (0,1M). Extraire avec

l'acétate d'éthyle. Sécher phases organiques sur MgSO₄. Filtrer. Concentrer sous vide. On obtient une huile légèrement jaune. Rdt : 60%.

¹H RMN (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6,4 (dd, J = 17,3 ; 1,5 Hz, 1H), 6,11 (dd, J = 17,3 ; 10 Hz, 1H), 5,83 (dd, J = 17,3 ; 1,5 Hz, 1H), 4,29 (t, J = 6 Hz, 2H), 3,47 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 2,22 (quint., J = 12,3 Hz, 2H).

- Synthèse de bromoethylacrylate

Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant, solubiliser 4-bromoethyl-1-ol (1eq) dans 50mL de DCM. Ajouter NEt₃ (1,2eq). Dégazer par bullage d'argon pendant 15min. Refroidir à 0°C. Ajouter acryloyl chloride (1,2eq) au goutte à goutte (10min). Agiter à 0°C pendant 30 min puis laisser revenir à T.A. pendant la nuit. Terminer la réaction avec HCl (0,1M). Extraire avec l'acétate d'éthyle. Sécher phases organiques sur MgSO₄. Filtrer. Concentrer sous vide. On obtient une huile incolore. Rdt : 80%.

¹H RMN (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6,43 (dd, J = 17,3 ; 1,5 Hz, 1H), 6,1 (dd, J = 17,3 ; 10 Hz, 1H), 5,87 (dd, J = 17,3 ; 1,5 Hz, 1H), 4,09 (t, J = 6 Hz, 2H), 3,12 (t, J = 6,6 Hz, 2H).

- Synthèse de TNM11

Dans un ballon de 205mL surmonté d'un réfrigérant, solubiliser bromopropylacrylate (5,1g, 3eq) et imidazoliumTFSI K (3,2g, 1eq) dans ACN (100 mL). Agiter et chauffer au reflux (80°C) 8h. Evaporer à température modérée (30°C). Solubiliser le brut sec dans quelques gouttes d'acétone. Filtrer avec filtre seringue PTFE pour enlever les sels de KBr. Précipiter dans toluène. Sécher sous vide. On obtient une huile jaune. Rdt : 99%.

¹H RMN (400MHz, MeOD, δ ppm) : 9,02 (s, 1H), 7,67 (dt, J = 18,74 ; 1,8 Hz, 2H), 6,38 (dd, J = 17,3 ; 1,5 Hz, 1H), 6,15 (dd, J = 17,3 ; 10,4 Hz, 1H), 5,9 (dd, J = 10,38 ; 1,57 Hz, 1H), 4,7 (t, J = 6 Hz, 2H), 4,33 (t, J = 6 Hz, 2H), 4,23 (t, J = 6 Hz, 2H), 3,67 (t, J = 6 Hz, 2H), 2,27 (quint., J = 12 Hz, 2H). ¹⁹F (376 MHz, MeOD, δ ppm) : -78,4. ¹³C (75 MHz, MeOD, δ ppm) : 166 (s), 137,2 (s), 130,6 (s), 128,5 (s), 127,8 (s), 122,7 (s), 122,5 (s), 60,8 (s), 53,4 (s), 44,85 (s), 29 (d, J = 39 Hz), 22,8 (s).

- Synthèse 3-imidazole propanenitrile

Dans un tricol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, solubiliser imidazole (7g, 0,1 mol) et acrylonitrile (9,1 mL, 0,14 mol) dans MeOH (25 mL). Dégazer par bulage d'argon (20min) sous agitation. Chauffer à reflux pendant 8h sous atm. d'argon. Sécher sous vide. Liquide incolore. Rdt : 98 %.

¹H RMN (400MHz, MeOD, δ ppm) : 7,68 (s, 1H), 7,23 (s, 1H), 6,92 (s, 1H), 4,26 (t, J = 5,9 Hz, 2H), 3,03 (t, J = 6 Hz, 2H).

- Synthèse de ethyl 3-imidazole propanoate

Dans un ballon, solubiliser l'imidazole (1 eq) dans DCM. Agiter à T.A. pendant 30 min en ajoutant KOH (1,5 eq), K₂CO₃ (1 eq), TBAB (0,02 eq). Ajouter ensuite 3-bromopropionate d'éthyle au goutte à goutte. Chauffer le MR à reflux du DCM pendant 7h. Filtrer. Laver avec

3x20 mL de DCM. Le filtrat est purifié avec NaCl et séché sur Na₂SO₄. Une pate marron est obtenue. Rdt : 60%.

¹H RMN (400MHz, MeOD, δ ppm) : 9,02(s, 1H), 7,71 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 7,57 (d, J = 3,31 Hz, 1H), 4,57 (t, J = 5,9 Hz, 2H), 3,63 (q, J = 6Hz, 2H), 2,98 (t, J = 6 Hz, 2H), 1,98 (t, J = 7,04 Hz, 3H).

- Synthèse monomères TNM61, TNM16, TNM71

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, solubiliser bromoethylacrylate (1eq) et R-3-imidazole (1eq) dans ACN. Chauffer à reflux 8h. Concentrer brut réactionnel sous vide. Faire précipiter dans Et₂O. On obtient une huile jaune voir marron. Rdt : 52 % (TNM61), 99% (TNM71), 40% (TNM16).

¹H RMN (TNM61) (400MHz, MeOD, δ ppm) : 9 (s, 1H), 7,6 (dd, J = 15 Hz, 2H), 6,4 (dd, J = 17,3 ; 1,4 Hz, 1 H), 6,1 (dd, J = 17,3 ; 10,4 Hz, 1H), 5,93 (dd, J = 10,45 ; 1,4 Hz, 1H), 4,4-4,6 (m, 6H), 4,1 (q, J = 7 Hz, 2H), 2,99 (t, J = 2,5 Hz, 2H), 1,23 (t, J = 7 Hz, 3H). (TNM71) 7,68 (dd, J = 36 ; 2 Hz, 2H), 6,42 (dd, J = 17,3 Hz, 1H), 6,2 (dd, J = 17 ; 10,4 Hz, 1H), 5,9 (dd, J = 10,4 ; 1,4Hz, 1H), 4,5-4,5 (m, 2H), 3,99 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 3,36 (s, 3H). (TNM16) 9,1 (s, 1H), 7,76 (dd, J = 15 Hz, 2H), 6,4 (dd, J = 17,3 ; 1,5 Hz, 1H), 6,18 (qq, J = 17 ; 10,3 Hz, 1H), 5,93 (dd, J = 10,4 ; 1,5 Hz, 1H), 4,52 (t, J = 7 Hz, 2 H), 4, 42 (t, J = 7,1 Hz, 2H), 4,2 (t, J = 11,9 Hz, 2H), 2,95 (t, J = 12,4, 2H).

- Synthèse monomère TNM57, TNM118

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, mélanger chlorure de 4-vinylbenzene (1eq) avec R-3-imidazole (2,6 eq) dans THF. Chauffer à reflux pendant 8h. Le produit précipite. Laver avec THF. Reprendre solide avec EtOH, évaporer. On obtient une patte jaune. Rdt. 99%.

¹H RMN (TNM118) (400MHz, MeOD, δ ppm) : 7,3-7,6 (m, 4H), 6,75 (dd, J=17,6 ; 10,9 Hz, 1H), 5,8 (d, 17,6 Hz, 1H), 5,4 (s, 2H), 5,28 (d, J = 10,9 Hz, 1H), 3,9 (s, 2H).

- Synthèse MAMA-NHS

Dans un ballon à 0°C, mélanger MAMASG1 (1eq) et N-hydroxysuccinimide(1,2eq) dans THF sous argon pendant 15 min. Faire buller NN'-diclohexylcarbodiimide dans THF sous argon pendant 15 min. Ajouter DCC dans MR et agiter à 0°C pendant 1h 30. Filtrer le précipiter. Concentrer le filtrat sous vide (20%) et placer le au congélateur (-20°C) pendant 2h. Filtrer. Précipiter dans pentane. Laver solide à l'eau pour éliminer NHS. Sécher sous vide. On obtient une poudre blanche. Rdt : 60%. Caractérisation RMN fidèle à la littérature.¹

- Imbibition de la membrane de NTC

Les membranes ouvertes sont obtenues après abrasion mécanique (matrice PS ou epoxy). Placer membrane dans ballon tricol sous vide pendant 5 min. A travers un septum, ajouter LI sur la membrane. Laisser sous vide pendant 1h. Le ballon est ensuite déplacé en boîte à gant pour en extraire la membrane imbibée.

- Fonctionnalisation traitement acide

Mesurer masse de la membrane à $t=0$. Dans un ballon, immerger membrane dans un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1/3). Placer ballon dans bain à ultrason pendant 1h. Rincer membrane avec de l'eau, avec NaOH (0,1M) puis à nouveau avec de l'eau jusqu'à pH neutre. Sécher ensuite membrane dans une étuve (50°C) sous vide jusqu'à retrouver masse initiale.

- Fonctionnalisation chlorure d'acyle

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, immerger la membrane dans 5mL de SOCl_2 et 250 μL de DMF. Chauffer à reflux avec des grains de pierre ponce dans le ballon. Eviter agitation. Extraire membrane et rincer abondamment avec THF. Sécher sous vide.

- Fonctionnalisation solution ammoniac

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, immerger la membrane dans 5mL de solution d'ammoniac. Chauffer à reflux pendant 96h. Extraire membrane. Rincer avec abondamment avec eau et THF. Sécher dans étuve (50°C) sous vide.

- Fonctionnalisation éthylène diamine

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, solubilisé 1mL d'éthylène diamine dans 5 mL de toluène. Chauffer à reflux pendant 4h. Laver abondamment avec eau et THF. Sécher dans étuve (50°C) sous vide.

- Fonctionnalisation amorceur MAMA-NHS

Dans un ballon à 0°C , solubiliser MAMA-NHS (0,2g) dans THF en agitant. Ralentir agitation et immerger membrane. Laisser réagir 2 h sous 10°C . Laver abondamment au THF. Sécher sous vide.

- Greffage chaînes de polymères.

Dans un réacteur scellé, solubiliser polymère (100 mg) dans DMF (3mL). Immerger la membrane et scellé réacteur. Chauffer à 65°C en agitant légèrement pendant 4h. Extraire membrane et rincer avec DMF. Sécher sous vide.

Caractérisations

- RMN

Les mesures de caractérisations RMN des synthèses (chapitre II) ont été enregistrées sur un spectromètre Brüker Avance 400. Les mesures de RMN en gradient de champ (*bulk*) ont été enregistrées sur un spectromètre Brüker avec une fréquence de 400MHz pour ^1H et avec $\Delta =$

500 ms, $\delta = 4\text{ms}$, 15 valeurs de gradient (50 G/cm). A Orsay, les données ont été enregistrées avec plusieurs valeurs de Δ et le gradient de champ accessible atteint 1000 G/cm. Les spectres ^1H ont été obtenus avec une fréquence de résonance des noyaux de 400 MHz.

- DSC

La DSC utilisée pour les mesures de la résine époxy est une DSC 131 Setaram. Deux cycles de chauffage/refroidissement à 10K/min ont été mesurés entre -50°C et 200°C . La DSC utilisée pour les mesures des liquides ioniques avec et sans lithium est une TA instrument DSC Q100. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de chauffe de 10K/min entre 120 K et 310 K.

- ATG

L'ATG est réalisée sur un PerkinElmer 8000 à une vitesse de balayage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 à 800°C sous atmosphère d'azote.

- IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée sur un PerkinElmer Spectrum Two utilisant le mode ATR. Les spectres ont été collectés sur une plage allant de $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, 32 scans ont été collectés et accumulés.

- Plasma

Les fonctionnalisations de la membrane avec un plasma ont été réalisées dans un réacteur Nextral RIE550 avec la recette « PLO2-2MN » (100 sccm O_2 , 100 mTorr, 100 W). Le plasma est accordé à la main et le traitement dure 30 s par face.

- MEB

Le MEB utilisé est un LEO Gemini 1530 permettant de balayer une gamme d'énergie comprise entre 2 keV et 30 keV.

- Laser

Le laser utilisé pour l'ablation des poly(méthacrylates) est un excimère Lambda Physik LPX200 (pulse 30ns, $\lambda = 248\text{ nm}$).

- Electrochimie

Les mesures d'électrochimie ont été acquises avec un VMP300 BioLogic. Les mesures d'EIS ont été obtenues sur des plages de fréquences comprises entre 7 MHz et $100\ \mu\text{Hz}$, avec un sinus d'amplitude 30mV. Les mesures de GCPL ont été obtenues avec des courants de $5\ \mu\text{A}$ et $10\ \mu\text{A}$.

Références

1. Vinas, J. *et al.* SG1-based alkoxyamine bearing a N-succinimidyl ester: A versatile tool for advanced polymer synthesis. *Polymer* **49**, 3639–3647 (2008).

