NNT/NL : 0000AIXM0000/000ED000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 09 Janvier 2023 par

Koceila MAOUACINE

Matériaux hybrides poreux silice/polymère comme électrolytes pour batterie lithium-ion tout solide

Discipline
Sciences chimiques

École doctorale
E250 Sciences chimique

Laboratoire/Partenaires de recherche
Laboratoire Madirel

Composition du jury

Sophie CASSAIGNON Professeure, Sorbonne Université	Rapportrice
Lorenzo STIEVANO Professeur, Université de Montpellier	Rapporteur
Didier DEVAUX Chargé de recherche, CNRS, Grenoble	Examinateur
Elisabeth LOJOU Directrice de recherche, CNRS, Marseille	Présidente du jury
Virginie HORNEBECQ Maître de conférences Aix-Marseille Université	Directrice de thèse
Chrystelle LEBOUIN Maître de conférences Aix-Marseille Université	Co-directrice de thèse

Résumé

Actuellement, parmi les procédés de stockage d'énergie électrique, les batteries lithium-ion sont les plus performantes du marché mais peinent à répondre totalement aux exigences, notamment en matière de sécurité. La conception des batteries lithium-ionutilisant un électrolyte solide est l'une des voies les plus étudiées pour s'affranchir de ces limites. Dans ces travaux de thèse, nous proposons une nouvelle approche d'élaboration d'un électrolyte hybride poreux silice/polymère, contenant une fraction massique plus élevée de silice mésoporeuse que de polymère. Dans notre approche, le complexe polymère-sel de lithium est entièrement intégré dans la matrice de silice mésoporeuse qui offre un support mécanique à l'électrolyte. Deux morphologies de matériaux hybrides de silice ont été étudiées : sous forme de poudres compressées (pastilles) et sous forme de films minces. Les poudres ont été synthétisées par voie sol-gel classique tandis que les films minces ont été élaborés par la méthode sol-gel électro-assistée.

Dans la première partie du travail, une poudre de silice hybride a été synthétisée puis calcinée pour libérer la porosité. La silice mésoporeuse a, ensuite, été fonctionnalisée par une simple imprégnation en solution avec différents polymères de type PEG de faible poids moléculaire puis, par un sel de lithium, le LiTFSI. Les poudres hybrides ont été compressées sous forme de pastilles, présentant une porosité inter- et intraparticulaire. Les propriétés électrochimiques de ces électrolytes ont été étudiées en fonction de plusieurs paramètres : le remplissage des porosités inter- et intraparticulaires avec le complexe PEG-LiTFSI, la concentration en ions lithium et la masse molaire du PEG. Nous avons pu montrer que, les pastilles hybrides présentent des propriétés de conductivité ionique prometteuse lorsque les porosités inter- et intraparticulaires sont remplies par le complexe PEG-LiTFSI pour PEG de faible masse molaire (300-600 g/mol).

Dans la seconde partie, des films de silice mésoporeuse ont été déposés sur une électrode de carbone vitreux en utilisant une électrode à disque rotatif (RDE). De cette façon, des méso-canaux hexagonaux bien ordonnés et orientés verticalement avec un diamètre de 3 nm ont été obtenus après élimination de l'agent structurant. D'autres voies de synthèse ont été explorées, d'une part une autre configuration de cellule à convection, d'autre part, l'utilisation de nouveaux agents structurants. Après avoir caractérisé ces films du point des propriétés texturales et de la microstructure, ces derniers ont été fonctionnalisés par le complexe PEG-LiTFSI via un procédé d'imprégnation et l'étude préliminaire de leur conductivité ionique a été

réalisée. Nous avons pu montrer qu'il est nécessaire d'optimiser la texture des films (épaisseur et taille de pores) ainsi que la procédure de mesure de la conductivité ionique.

Mots clés : Silices poreuses, Matériaux Hybrides, Pastilles et Films, Electrolytes, Conductivité ionique, Batteries Lithium

Abstract

Currently, among the electrical energy storage processes, lithium-ion batteries are the most efficient on the market, however, they have trouble fulfilling the full demands, particularly in terms of safety. The design of lithium-ion batteries using a solid electrolyte is one of the most studied ways to overcome these limitations. In this thesis work, we propose a new approach to develop a porous silica/polymer hybrid electrolyte, containing a higher weight fraction of mesoporous silica than polymer. In our approach, the polymer-lithium salt complex is entirely imbedded inside the mesoporous silica matrix, offering mechanical support to the electrolyte. Two morphologies of silica hybrid materials were studied: as compressed powders (pellets) and as thin films. The powders were synthesized by the classical sol-gel method while the thin films were elaborated by the electro-assisted sol-gel method.

In the first part of the work, a hybrid silica powder was synthesized and then calcined to liberate the porosity. The mesoporous silica was then functionalized with different polymers of PEG of low molecular weight then by a simple solution impregnation. The hybrid powders were shaped as pellets, presenting inter- and intra-particle porosity. The electrochemical properties of these electrolytes were studied as a function of several parameters: the filling of the inter- and intraparticle porosities with the PEG-LiTFSI complex, the concentration of lithium ions and the molar mass of PEG. We were able to show that, the hybrid pellets present promising ionic conductivity properties when the inter- and intraparticle porosities are filled with the PEG-LiTFSI complex for PEG of low molar mass (300-600 g/mol).

In the second part, mesoporous silica films were deposited on a glassy carbon electrode using a rotating disc electrode (RDE). In this way, hexagonal well-ordered and vertically oriented meso-channels with a diameter of 3 nm were obtained after template elimination. Other ways of synthesis were explored, on the one hand another configuration of convection cell, on the other hand, the use of new structuring agents. After having characterized these films from the point of view of textural properties and microstructure, they were functionalized by the PEG-LiTFSI complex via an impregnation process and the preliminary study of their ionic conductivity was performed. We were able to show that it is necessary to optimize the texture of the films (thickness and pore size) as well as the procedure of ionic conductivity measurements.

Keywords: Porous silicas, Hybrid materials, Pellets and Films, Electrolytes, Ionic conductivity, Lithium battery

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein du laboratoire MADIREL (Matériaux Divisés, Interface, Réactivité, Electrochimie) à Marseille. Je souhaite, tout d'abord, remercier son directeur, Renaud Denoyel, pour m'avoir accueilli, et aussi pour son aide et les discussions scientifiques que nous avons pues avoir. Merci pour les commentaires constructifs concernant les mesures de tortuosité.

J'adresse mes sincères remerciements à mes directrices de thèse, Virginie Hornebecq et Chrystelle Lebouin, pour leurs précieux conseils, leur orientations professionnelles et leur soutien continu tout au long de la réalisation de cette thèse. Cette thèse n'aurait pas été possible sans vos encouragements continus et votre soutien régulier, notamment pendant la situation difficile due au COVID-19.

Je souhaite témoigner ma gratitude aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail. Un grand merci aux rapporteurs, Sophie CASSAIGNON et Lorenzo STIEVANO, pour la qualité et la précision de leurs remarques scientifiques. Je remercie également Elisabeth LOJOU, pour avoir accepté la présidence de ce jury et également pour ses précieux conseils. Merci à Didier DEVAUX d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Les personnes qui ont réalisé les différentes caractérisations, soit au sein de laboratoire MADIREL ou à l'extérieur. Je tiens à remercie Didier Devaux, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire LEPMI à Grenoble, merci pour ton aide pour la réalisation des mesures électrochimiques et les échanges scientifiques que nous avons eus. Merci aussi à toi, Ernest Ahiavi, pour ton aide et tes conseils. Je remercie Trang Phan de l'ICR à Marseille pour la synthèse et la caractérisation des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA. Je remercie également David grosso et Martin O'Byrne de l'IM2NP pour les mesures de porosimétrie ellipsométrique.

Je remercie tous les personnels du laboratoire MADIREL (une grande liste de noms …), pour leurs conseils et leur aide. Je remercie en particulier Amelie Demoulin et Marilyne Barbaroux pour leur présence à chaque fois que j'ai eu besoin d'aide, d'informations dans le coté administratif et sécurité dans le laboratoire.

Je remercie Hala Achahbar pour son encouragement durant les moments difficiles, son aide. Merci mes amis de loin et de proche.

Et bien évidemment, je tiens à remercier ma famille et en particulier mes parents, ma sœur, et mon frère Kamel, sans vous je n'en serai pas là… nous n'en serions pas là… la liste des points pour lesquels je souhaite vous remercier serait plus longue que ce manuscrit, donc tout simplement MERCI pour tout !

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE

1 **Généralités sur les silices mésoporeuses** 9
- 1.1 Historique des silices mésoporeuses 9
- 1.2 Procédé Sol-Gel 11
- 1.3 Synthèse des silices mésoporeuses 13
  - 1.3.1 Agent structurant 13
  - 1.3.2 Formation des micelles et des phase lyotropes 15
  - 1.3.3 Interactions entre l'agent structurant et la phase inorganique 16
  - 1.3.4 Mécanismes de formation des silices mésoporeuses 17
- 1.4 Films de silice mésoporeuse préparés via le procédé sol-gel 19
  - 1.4.1 Méthode dite EISA pour « Evaporation Induced Self Assembly » 19
  - 1.4.2 Méthode dite de Stöber 21
  - 1.4.3 Méthode dite EASA pour Electro-Assisted Self-Assembly. 23
- 1.5 Films de silice mésoporeuse préparés par la méthode EASA 25
  - 1.5.1 Structure 25
  - 1.5.2 Épaisseur 26
  - 1.5.3 Principale limitation de la méthode EASA 28
- 1.6 Silices mésoporeuses fonctionnalisées par un polymère 30

2 **Généralités sur les électrolytes polymères pour batteries au lithium** 31
- 2.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium et rôle de l'électrolyte 31
  - 2.1.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion. 32
  - 2.1.2 Les différents types d'électrolyte et leurs problématiques 33
- 2.2 A la découverte des électrolyte polymères solides 35
  - 2.2.1 Caractéristiques requises pour un électrolyte polymère solide SPE 36
  - 2.2.2 Pourquoi le POE comme électrolyte ? 39
  - 2.2.3 Mécanisme de conduction ionique dans les l'électrolytes polymères solide SPE à base de POE 40
- 2.3 État de l'art des SPEs à base de POE 40
  - 2.3.1 Les électrolytes composites CPEs 43
  - 2.3.2 Les CPEs à base de SiO_2 45
  - 2.3.3 Vers des électrolytes « polymer-in-ceramic » 49

3 **Approche de l'étude** 50

4 **Références** 51

CHAPITRE II : PASTILLES A BASE DE POUDRES DE SILICES MÉSOPOREUSES HYBRIDES COMME ELECTROLYTES : ÉLABORATION, CARACTÉRISATIONS ET PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE

1 **Poudres hybrides à base de silice mésoporeuse, de polymère et de sel de lithium** 62

1.1 Poudres hybrides à base de silice mésoporeuse de type SBA-15, de polymère et de sel de lithium 63

1.1.1 Protocole de synthèse de la silice de type SBA-15 63

1.1.2 Caractérisation de la microstructure et des propriétés texturales de la silice de type SBA-15 64

1.1.3 Préparation de la silice de type SBA-15 hybride 67

1.2 Nouvelle méthode de synthèse d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par le PEG 75

1.2.1 Protocole de synthèse 76

1.2.2 Elimination de l'agent structurant par traitement thermique 76

1.2.3 Élimination sélective du bloc PLA par extraction chimique 79

2 **Préparation des électrolytes hybrides : élaboration et caractérisation des pastilles** 81

2.1 Mise en forme des électrolytes hybrides sous forme de pastilles 81

2.2 Caractérisation de la microstructure des pastilles 81

2.3 Caractérisations des propriétés texturales des pastilles 82

2.4 Composition finale des pastilles 89

3 **Étude de la conductivité ionique des électrolytes hybrides sous forme de pastilles** 89

3.1 Influence du remplissage de la porosité inter-particulaire sur les propriétés de conductivité ionique 90

3.2 Influence de la concentration en ions lithium sur les propriétés de conductivité ionique 92

3.3 Influence de la masse molaire du PEG sur les propriétés de conductivité ionique 93

3.4 Approche de conductivité-tortuosité de la pastille « modèle théorique » 97

3.5 Fenêtre de stabilité électrochimique 99

4 **Conclusion** 100

5 **Références** 101

CHAPITRE III : FILMS MINCES DE SILICE MESOPOREUSE HYBRIDES COMME ÉLECTROLYTES : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE

1 **Synthèse** 105

2 **Vérification de la pertinence de l'utilisation de l'électrode à disque tournant** 110

2.1 Caractérisation électrochimique du dépôt et de la perméabilité du film 110

2.2 Caractérisation de la microstructure du film 112

3 **Influence du temps de dépôt sur l'épaisseur de film** 113

3.1 Caractérisation électrochimique des dépôts et de la perméabilité des films 113

3.2 Caractérisation de la microstructure des films 115

3.3 Caractérisation de l'épaisseur des films 116

3.4 Caractérisation des propriétés texturales 117

4 **Films hybrides silice-PEG-LiTFSI comme électrolytes solides** 120

4.1 Fonctionnalisation des FSM par le complexe PEG-LiTFSI 120

4.2 Mesures préliminaires de la conductivité 122

5 **Nouvelles approches expérimentales pour le développement de la synthèse des films de silice poreuse par la méthode EASA** 124

5.1 Synthèse, caractérisation et utilisation de nouveaux agents structurants pour la préparation des films 124

5.1.1 Synthèse et caractérisation des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA 126

5.1.2 Synthèse et caractérisation de la silice poreuse sous forme de poudre élaborée à l'aide des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA 127

5.1.3 Synthèse et caractérisation de films poreux élaborés à l'aide des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA 129

5.2 Développement d'une cellule à flux 130

5.2.1 Description du montage expérimental 133

5.2.2 Mesures électrochimiques de test 135

5.2.3 Dépôt dans la cellule à flux : étude préliminaire 136

6 **Conclusion** 140

7 **Références** 141

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 143

ANNEXES 147

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec le développement technologique et les nouvelles avancées industrielles, la demande énergétique est de plus en plus forte. Cette demande est principalement satisfaite par les ressources fossiles (le pétrole et le gaz naturel) et l'énergie nucléaire. Cependant, ces ressources sont épuisables et elles sont la principale cause de la pollution de l'environnement, notamment la production de gaz à effet de serre dans les cas des énergies fossiles [1], [2]. L'énergie est donc le grand enjeu du XXIème siècle car les différentes sources de production de l'énergie doivent pallier la réduction des ressources fossiles et avoir une moindre empreinte environnementale. C'est ainsi que la demande d'énergie durable et propre a progressivement augmenté, favorisant le développement de sources d'énergie d'origine naturelle, notamment l'énergie solaire, éolienne ou hydraulique. Cependant, ces ressources renouvelables produisent de l'électricité de manière intermittente, ce qui complique la gestion du réseau électrique. Le stockage de cette énergie est donc devenu de plus en plus nécessaire pour satisfaire les besoins énergétiques d'une façon continue [3].

Parmi les divers systèmes de stockage d'énergie, les batteries rechargeables sont les dispositifs les plus pratiques, en raison de leur capacité à fournir rapidement de l'électricité et d'être un moyen simple et pratique de rendre l'électricité portable. Elles assurent également l'indépendance énergétique vis-à-vis des réseaux publics pour diverses applications critiques et parfois d'urgence. Actuellement, parmi les batteries existantes, l'une des technologies les plus performantes du marché est celle des batteries lithium-ion [4]. Ces batteries ont de multiples avantages par rapport aux autres systèmes de batteries, tels qu'une densité d'énergie volumétrique et gravimétrique élevée, une tension de travail élevée, une longue durée de vie et un faible taux d'autodécharge [5], [6]. Depuis leur première commercialisation en 1991 par Sony [7], le développement des batteries lithium-ion a été très important avec la forte demande pour les appareils portables, pour les véhicules électriques et pour des applications de stockage d'énergie de réseau. Aujourd'hui, nous pouvons voir des batteries au lithium partout, dans les téléphones portables, les robots et les véhicules électriques. Le prix Nobel de Chimie en 2019 a récompensé trois spécialistes des batteries au lithium, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino [8].

Une batterie est un système électrochimique qui stocke de l'énergie sous forme chimique lors de la charge et la restitue sous forme électrique lors de la décharge. Il repose sur un système

électrochimique réversible qui se caractérise par l'association d'un oxydant et d'un réducteur échangeant des électrons durant la charge ou la décharge. Une batterie lithium-ion est constituée d'une électrode positive (site de réduction lors de la décharge) constitué d'un matériau d'insertion du lithium tel que $LiCoO_2$, d'une électrode négative (site d'oxydation lors de la décharge) constitué d'un matériau d'insertion du lithium tel que la graphite et d'un électrolyte qui assure le transport ionique entre les deux électrodes et les sépare [9]. Dans l'état actuel, la densité d'énergie des batteries lithium-ion commerciales atteint 260 Wh kg^{-1} [6]. L'utilisation d'anodes en lithium-métal, au lieu d'anodes à insertion (graphite), pourrait permettre de dépasser les limites de densité énergétique des batteries lithium-ion conventionnelles [10].

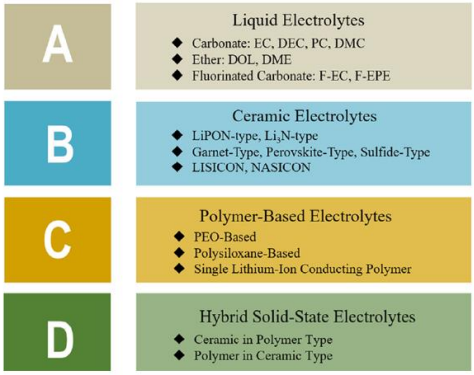
Dans les batteries lithium-ion commerciales actuelles, les électrolytes sont composés d'une membrane poreuse (séparateur) imprégnée par une solution liquide à base d'un solvant organique et d'un sel de lithium, agissant comme un milieu conducteur d'ions (Li^+) [11]. Cependant, les solvants organiques sont inflammables et peuvent subir une décomposition lorsqu'ils sont utilisés avec une électrode à haute tension. Ils sont également une source de fuites, ce qui pose des problèmes de sécurité. De plus, ils ne sont pas adaptés au développement de la technologie Li-métal car au cours du cyclage électrochimique, le dépôt du lithium sur l'électrode négative en lithium n'est pas uniforme et a tendance à former des dendrites. Ces dendrites peuvent pénétrer à travers le séparateur jusqu'à l'électrode positive et provoquer un court-circuit interne, qui peut aller jusqu'à l'explosion de la batterie [12]. Des efforts importants ont donc été consacrés au remplacement des électrolytes liquides par des électrolytes solides à base de polymères (SPEs pour Solid Polymer Electrolytes) [13], car ils peuvent être des systèmes plus sûrs, ultra-minces et flexibles. En 1973, Wright *et al.* ont découvert que le poly(oxyde d'éthylène) (POE) était capable de dissocier des sels des métaux alcalins pour former des complexes, ce qui lui confère des propriétés de conductivité ionique [14]. Par la suite en 1978, Armand *et al.* ont proposé d'utiliser le mélange POE/ sels de lithium comme électrolyte solide pour les batteries lithium-métal [15], [16]. Plusieurs polymères ont été ensuite testés comme SPEs notamment ceux qui possèdent des fonctions polaires : éthers, esters tels que poly(oxyde de propylène) (PPO) [17], poly(diméthylènesiloxane) (PDMS) [18], poly(acrylonitrile) (PAN) [19], poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)[20]. Dans les électrolytes polymères, la conductivité ionique est principalement assurée par le mouvement segmentaire des chaînes polymères dans la région amorphe. Leur conductivité est donc fortement dépendante de la quantité de phase amorphe. Les propriétés mécaniques de l'électrolyte sont limitées par la température de fusion du polymère et ne permettent plus, au-

delà d'une certaine température d'éviter la formation de dendrites. Il y a donc un compromis à trouver pour optimiser le transport ionique et les propriétés mécaniques. Parmi, tous les polymères étudiés, le POE (ou PEG, en fonction de sa masse molaire) reste le meilleur candidat, en raison notamment de son excellente capacité à former des complexes avec des sels de métaux alcalins (constance diélectrique élevée $\varepsilon = 8$) et de son caractère semi-cristallin à température ambiante. Cependant, la conductivité ionique des SPE à base de POE souffre d'une faible valeur à température ambiante (10^{-7}.S.cm^{-1}) [21]. Ils sont ainsi utilisés à une température dépassant son point de fusion aux alentours de 65 °C [22], conduisant à une dégradation des propriétés mécaniques.

Afin de pallier les limitations des SPEs, plusieurs stratégies ont été envisagées notamment via la synthèse de réseaux de polymères réticulés et de copolymères [23], [24] ou via l'ajout, dans la matrice polymère, soit de charges inorganiques à conduction ionique ($Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ [25], NASICON $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ [26], $Li_{10}GeP_2S_{12}$ [27]) ou d'oxydes inorganiques inertes SiO_2 [28], [29], Al_2O_3 [30], ZrO_2 [31], TiO_2 [32]). Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur la deuxième stratégie, connue sous le nom d'électrolytes polymères composites (CPEs pour Composites Polymer Electrolytes) [33].

Depuis les premiers travaux sur les CPEs publiés en 1982 par Weston *et al.* [34], [35], de nombreuses études ont été consacrées à l'influence de l'incorporation de diverses charges inertes dans la matrice polymère. En effet, leurs effets bénéfiques sur la conductivité, sur les propriétés mécaniques ou sur la stabilité thermique ont été décrits dans la littérature [36]. L'ajout des charges en silice, en particulier les silices mésoporeuses (SMPs), a attiré une grande attention des chercheurs dans ce domaine [37] en raison de leurs propriétés intéressantes, telles que leur structure poreuse ordonnée, leur surface spécifique élevée, leur stabilité chimique [28], et également la possibilité de facilement les fonctionnaliser [38]. L'utilisation de SMPs en tant que charges dans les CPEs a montré des effets bénéfiques sur les propriétés des électrolytes tel que l'augmentation de la conductivité ionique et l'amélioration des propriétés mécaniques [39]. Cependant, dans ces CPEs, la ségrégation et l'agglomération des charges est observée (en particulier pour des teneurs en charge supérieures à 10 % en masse), ce qui conduit à des séparations de phases. Ce phénomène provoque non seulement une décroissance de la conductivité ionique mais également une dégradation des propriétés mécaniques. Comme le montre la Figure 1, d'autres types d'électrolytes ont été développés : les électrolytes céramiques, qui sont des céramiques conductrices des ions lithium et des électrolytes combinant une grande fraction (en masse ou en volume) en céramique (conductrice ou inerte) et une petite fraction en polymère qui sont appelés des électrolytes solides hybrides. Comparativement aux

trois autres types d'électrolytes, ces derniers présentent le meilleur compromis pour les quatre caractéristiques principales : la conductivité ionique, la compatibilité interfaciale (compatibilité avec les matériaux d'électrodes), la stabilité électrochimique (plage de potentiel dans laquelle l'électrolyte n'est pas électrochimiquement actif) et les propriétés mécaniques. C'est dans le contexte des électrolytes hybrides solides que notre étude se positionne.



Comparative characteristic of different types of SSEs. A: Liquid Electrolytes; B: Ceramic Electrolytes; C: Polymer-Based Electrolytes; D: Hybrid SSE.

SSEs	Ionic conductivity	Interfacial compatibility	Electrochemical Stability	Mechanical strength
A	Excellent	High	Medium	Low
B	High	Low	Medium	Excellent
C	Low	Excellent	High	Medium
D	High	High	High	High

Figure 1: Présentation des différents types électrolytes pour batteries lithium-ions et leur performances vis-à-vis des quatre caractéristiques principales [40].

Le principal objectif de ces travaux de thèse est de proposer une nouvelle approche d'élaboration d'un électrolyte solide hybride à base de silice poreuse et de polymère, contenant une fraction massique plus élevée de silice que de polymère. Dans notre approche, le complexe formé par le poly(éthylène glycol) et le sel de LiTFSI est entièrement intégré dans la matrice de silice mésoporeuse qui offre un support mécanique à l'électrolyte. Deux morphologies de matériaux hybrides ont été étudiées : sous forme de pastilles (poudres compressées) et sous forme de films minces. Les poudres ont été synthétisées par voie sol-gel classique tandis que les films minces ont été élaborés par la méthode sol-gel assistée par l'électrochimie, nommée EASA [41].

Ce manuscrit de thèse est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre sera consacré à la bibliographie en présentant, dans un premier temps, les généralités sur les silices mésoporeuses (poudres et films). Puis, nous développerons les généralités sur les électrolytes polymères pour batteries au lithium et nous détaillerons l'utilisation de la silice dans électrolytes composites. Finalement, nous présenterons le contexte de l'étude.

Le chapitre 2 traite de la préparation d'électrolytes hybrides sous forme de pastilles préparées à partir d'une poudre de silice mésoporeuse fonctionnalisée. Dans un premier temps, sont

présentées la synthèse et la caractérisation de la poudre de silice mésoporeuse fonctionnalisée par imprégnation par différents polymères de type PEG puis, par un sel de lithium, le LiTFSI. Nous présenterons également une autre méthode de fonctionnalisation de la silice mésoporeuse par le PEG, basée sur l'utilisation de copolymères à blocs bifonctionnels de type PEG-b-PLA. Puis, la mise en forme des poudres hybrides sous la forme de pastilles et la caractérisation de leur propriétés texturales (porosités inter- et intraparticulaires) seront développées. Enfin, l'évolution des propriétés de conductivité ionique de ces électrolytes en fonction du remplissage des porosités inter- et intraparticulaires avec le complexe PEG-LiTFSI, de la concentration en ions lithium et de la masse molaire du PEG seront présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des films minces hybrides poreux comme électrolytes. Nous présenterons dans un premier temps le dépôt de films de silice mésoporeuse par la méthode sol-gel assistée par électrochimie, sur une électrode de carbone vitreux en utilisant une électrode à disque tournant. Puis, nous développerons les résultats obtenus lors de la caractérisation des propriétés texturales et de la microstructure de ces films. Après avoir décrit la fonctionnalisation des films par le complexe PEG-LiTFSI via un procédé d'imprégnation, l'étude préliminaire des propriétés de conductivité ionique sera présentée. Enfin, nous présenterons des études préliminaires concernant le développement de cette méthode de synthèse : l'utilisation de nouveaux agents structurants et la réalisation d'une cellule à flux.

Une conclusion générale et des perspectives de ce travail clôturerons le manuscrit. A la fin de ce manuscrit, une partie « Annexes » est présentée dans laquelle les différentes techniques expérimentales utilisées seront décrites.

Réferences

[1] "Greenhouse Gas (GHG) Emissions and Removals | US EPA." https://www.epa.gov/ghgemissions (accessed Oct. 26, 2022).

[2] "Global Greenhouse Gas Emissions Data | US EPA." https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data (accessed Oct. 26, 2022).

[3] M. Yekini Suberu, M. Wazir Mustafa, and N. Bashir, "Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 35, pp. 499–514, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.RSER.2014.04.009.

[4] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 511–536, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.APENERGY.2014.09.081.

[5] A. Manthiram, "A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry," *Nat. Commun. 2020 111*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0.

[6] X. Yu and A. Manthiram, "A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 34, pp. 282–300, Jan. 2021, doi:

10.1016/J.ENSM.2020.10.006.
[7] B. A. Johnson and R. E. White, “Characterization of commercially available lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 70, no. 1, pp. 48–54, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02659-1.
[8] “Prix Nobel de Chimie 2019 | CultureSciences-Chimie.” https://culturesciences.chimie.ens.fr/breves/prix-nobel-de-chimie-2019 (accessed Oct. 26, 2022).
[9] L. Zhang, H. Wang, X. Zhang, and Y. Tang, “A Review of Emerging Dual-Ion Batteries: Fundamentals and Recent Advances,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 20, p. 2010958, May 2021, doi: 10.1002/ADFM.202010958.
[10] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, and Q. Zhang, “Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10403–10473, Aug. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00115/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2017-00115D_0084.GIF.
[11] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, “Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 29, pp. 6817–6823, Jul. 2001, doi: 10.1021/JP010621U.
[12] M. Rosso *et al.*, “Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5334–5340, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.02.004.
[13] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, “A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 36–52, Jan. 25, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.04.030.
[14] D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, “Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide),” *Polymer (Guildf).*, vol. 14, no. 11, p. 589, Nov. 1973, doi: 10.1016/0032-3861(73)90146-8.
[15] M. Armand, “Polymer solid electrolytes - an overview,” *Solid State Ionics*, vol. 9–10, no. PART 2, pp. 745–754, Dec. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.
[16] D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, and G. Wang, “Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects,” *Chem*, vol. 5, no. 9, pp. 2326–2352, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2019.05.009.
[17] P. Jannasch, “Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide),” *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 21, pp. 8629–8635, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00373-1.
[18] C. H. Tsao and P. L. Kuo, “Poly(dimethylsiloxane) hybrid gel polymer electrolytes of a porous structure for lithium ion battery,” *J. Memb. Sci.*, vol. 489, pp. 36–42, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2015.03.087.
[19] K. M. Abraham, H. S. Choe, and D. M. Pasquariello, “Polyacrylonitrile electrolyte-based Li ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 16–17, pp. 2399–2412, May 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10168-2.
[20] S. Rajendran, R. Kannan, and O. Mahendran, “Ionic conductivity studies in poly(methylmethacrylate)–polyethlene oxide hybrid polymer electrolytes with lithium salts,” *J. Power Sources*, vol. 96, no. 2, pp. 406–410, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00573-5.
[21] E. Quartarone and P. Mustarelli, “Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2525–2540, Apr. 2011, doi: 10.1039/C0CS00081G.
[22] O. Borodin and G. D. Smith, “Mechanism of ion transport in amorphous poly(ethylene oxide)/ LiTFSI from molecular dynamics simulations,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 4, pp. 1620–1629, Feb. 2006, doi: 10.1021/MA052277V.
[23] R. Bouchet *et al.*, “Charge transport in nanostructured PS-PEO-PS triblock copolymer electrolytes,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 8, pp. 2659–2665, Apr. 2014, doi: 10.1021/MA500420W.
[24] X. Ollivrin, N. Farin, F. Alloin, J. F. Le Nest, and J. Y. Sanchez, “Physical properties of amorphous polyether networks,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 10–11, pp. 1257–1262, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10027-5.

[25] X. Zhang *et al.*, "Li6.4La3Zr1.4Ta0.6O12 Reinforced Polystyrene-Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide)-Polystyrene pentablock copolymer-based composite solid electrolytes for solid-state lithium metal batteries," *J. Power Sources*, vol. 542, p. 231797, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231797.

[26] C. Wang *et al.*, "Suppression of Lithium Dendrite Formation by Using LAGP-PEO (LiTFSI) Composite Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode Modified by PEO (LiTFSI) in All-Solid-State Lithium Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp. 13694–13702, Apr. 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.7B00336/SUPPL_FILE/AM7B00336_SI_001.PDF.

[27] Y. Zhao *et al.*, "A new solid polymer electrolyte incorporating Li10GeP2S12 into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 301, pp. 47–53, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.111.

[28] J. Zhou, P. S. Fedkiw, and S. A. Khan, "Interfacial Stability Between Lithium and Fumed Silica-Based Composite Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 9, p. A1121, Jul. 2002, doi: 10.1149/1.1496483/XML.

[29] L. Cao, T. Man, and M. Kruk, "Synthesis of ultra-large-pore SBA-15 silica with two-dimensional hexagonal structure using triisopropylbenzene as micelle expander," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1144–1153, Mar. 2009, doi: 10.1021/CM8012733.

[30] W. Wieczorek, J. R. Stevens, and Z. Florjańczyk, "Composite polyether based solid electrolytes. The Lewis acid-base approach," *Solid State Ionics*, vol. 85, no. 1–4, pp. 67–72, May 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00042-2.

[31] T. Wei *et al.*, "Anion-immobilized solid composite electrolytes based on metal-organic frameworks and superacid ZrO2 fillers for high-performance all solid-state lithium metal batteries," *Int. J. Miner. Metall. Mater. 2021 2810*, vol. 28, no. 10, pp. 1636–1646, Oct. 2021, doi: 10.1007/S12613-021-2289-Z.

[32] J. Zhou and P. S. Fedkiw, "Ionic conductivity of composite electrolytes based on oligo(ethylene oxide) and fumed oxides," *Solid State Ionics*, vol. 166, no. 3–4, pp. 275–293, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.11.017.

[33] X. Ji *et al.*, "Advanced inorganic/polymer hybrid electrolytes for all-solid-state lithium batteries," *J. Adv. Ceram. 2022 116*, vol. 11, no. 6, pp. 835–861, May 2022, doi: 10.1007/S40145-022-0580-8.

[34] J. E. Weston and B. C. H. Steele, "Effects of preparation method on properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 7, no. 1, pp. 81–88, Aug. 1982, doi: 10.1016/0167-2738(82)90073-X.

[35] J. E. Weston and B. C. H. Steele, "Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 7, no. 1, pp. 75–79, Aug. 1982, doi: 10.1016/0167-2738(82)90072-8.

[36] W. Tang *et al.*, "Simultaneously Enhancing the Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating 2D Sheets," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 24, p. 1800866, Aug. 2018, doi: 10.1002/AENM.201800866.

[37] J. Xi, X. Qiu, W. Zhu, and X. Tang, "Enhanced electrochemical properties of poly(ethylene oxide)-based composite polymer electrolyte with ordered mesoporous materials for lithium polymer battery," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 88, no. 1–3, pp. 1–7, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2005.08.028.

[38] B. Singh *et al.*, "Functional mesoporous silica nanomaterials for catalysis and environmental applications," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 93, no. 12, pp. 1459–1496, Dec. 2020, doi: 10.1246/BCSJ.20200136.

[39] C. V Subba Reddy, G. P. Wu, C. X. Zhao, Q. Y. Zhu, W. Chen, and R. R. Kalluru, "Characterization of SBA-15 doped (PEO + LiClO 4) polymer electrolytes for electrochemical applications," 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.010.

[40] C. Li *et al.*, "An advance review of solid-state battery: Challenges, progress and prospects," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 29, p. e00297, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.SUSMAT.2021.E00297.

[41] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, and J. Ghanbaja, "Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 602–608, Jun. 2007, doi: 10.1038/nmat1951.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE

1 Généralités sur les silices mésoporeuses

1.1 Historique des silices mésoporeuses

Avant de développer l'historique des silices mésoporeuses, il est important de bien définir ce qu'est un matériau mésoporeux. D'après la classification de l'IUPAC [1] (Internationnal Union of Pure and Applied Chemistry), les matériaux poreux sont classés en trois catégories en fonction de leur taille de pores. Ces trois catégories sont reportées dans le tableau 1. Ainsi, les matériaux mésoporeux sont-ils définis comme des matériaux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.

Tableau 1 : Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC [1].

Classification de l'UPAC selon la taille des pores		
Microporeux Diamètres < 2nm	Mésoporeux Diamètres entre 2 et 50 nm	Macroporeux Diamètres > 50 nm

Le domaine de la chimie des oxydes et des colloïdes a connu un essor majeur au 18è siècle. Parmi les principales avancées, nous pouvons citer les travaux du chimiste français Ebelmen datant de 1846, dans lesquels il a préparé pour la première fois un alcoxyde de silicium sous la forme d'un gel transparent en exposant à l'air un mélange de tétrachlorure de silicium et d'alcool. Ces travaux ont donné naissance à différentes recherches sur les matériaux à base des alcoxydes [2]. Ce procédé a été ensuite principalement développé par Greffeken et Berger à la fin des années 1930 [3]. Ils ont montré que ces alcoxydes peuvent être utilisés comme précurseurs d'oxydes de silicium pour l'élaboration de films. Cela a été industrialisé par la société allemande Schott qui a lancé ce procédé pour l'élaboration de films transparents par dip-coating [4]. De nombreux chercheurs, notamment Dislich et Stober [5], [6] ont ensuite travaillé sur le développement de ce procédé pour préparer des oxydes sous des formes plus complexes (films, particules, fibres). Ils ont également étudié différents paramètres de synthèse des silices *via* ce procédé, nommé procédé sol-gel.

En 1992, Kresg *et al.* ont découvert la première famille de silices mésoporeuses [7]. Cette famille de silices préparées à partir de tensioactifs ioniques est appelée MCM pour (Mobil Composition of Matter) [7]. Elle regroupe notamment la phase MCM-41 de structure hexagonale, la phase MCM-50 de structure lamellaire et la phase MCM-48 de structure cubique. Cette découverte a donné ensuite une grande motivation pour la recherche de nouvelles familles de silices mésoporeuse en utilisant divers agents structurants, tels que les tensioactifs ou encore les copolymères à blocs amphiphiles, etc. Deux ans après, en 1994, G. D. Stucky *et al.* ont proposé une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelés la famille des SBA-n (SBA pour, Santa Barbara Amorphous) (Figure 1). Huo *et al.* [8] ont rapporté la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n, préparés en utilisant un tensioactif cationique et anionique. Ces synthèses conduisent à la formation des matériaux appelés SBA-1 de structure cubique, SBA-2 et SBA-3 de structure hexagonale [9], [10]. Juste après, viennent les travaux de Tarnev *et al.* [11] qui ont proposé une nouvelle voie de synthèse utilisant un tensioactif neutre. En 1998, Zhao *et al.* ont rapporté la synthèse de nouvelles silices mésoporeuses de type SBA-11, SBA-12 à partir des tensioactifs polyoxyéthylés, et de type SBA-15 et SBA-16 en utilisant des copolymères à blocs [12], [13]. La découverte des silices SBA-n à partir des agents structurants non ioniques, représente une avancée importante dans la conception des silices mésoporeuses, car la taille et la forme des pores pouvaient désormais être modulées de manière précise, en utilisant différentes combinaisons de copolymères, ainsi que différentes tailles de blocs.

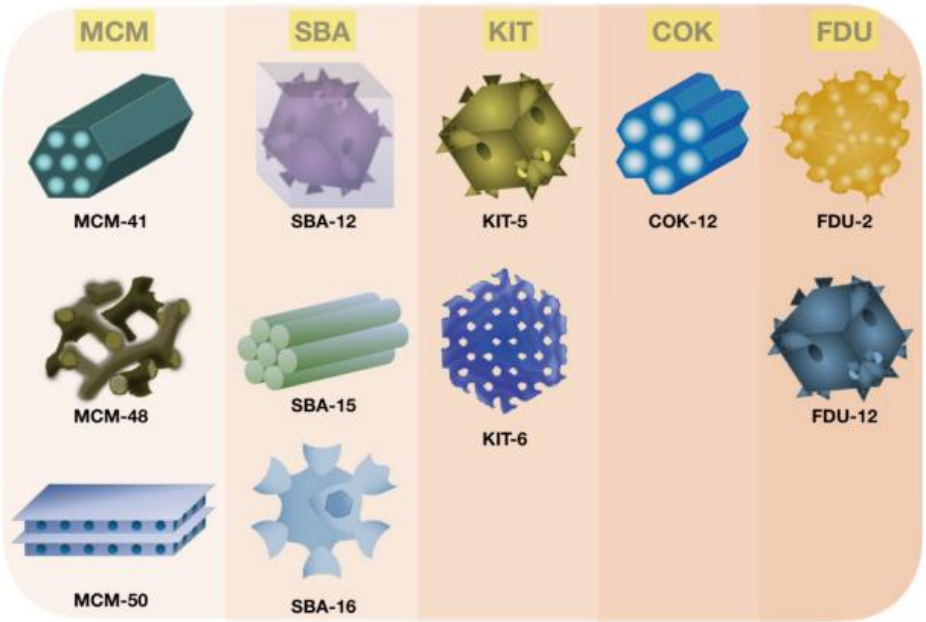


Figure 1 : Représentation schématique des phases nanostructurées des différentes familles des silices mésoporeuses. [14]

A partir des années 2000, de nombreux matériaux siliciques structurés ont été découverts (Figure 1) tels que les silices de type CMI [15], KIT [16], TUD [17], FDU [18], COK [19], synthétisés à partir de surfactants cationiques de différentes tailles de chaine. En 2010, une nouvelle famille de silices mésoporeuses fut découverte, nommée KCC-n (pour KAUST Catalytic Centrer), présentant une morphologie de nanosphères fibreuses [20], [21].

Avec une grande surface spécifique, une structure poreuse organisée et la possibilité de fixer des atomes métalliques et des molécules organiques sur le squelette inorganique de la silice, ces matériaux sont étudiés dans de nombreux domaines d'application comme la catalyse [22], l'adsorption [23]·[24], la fabrication des médicaments [25], le stockage d'énergie [26], [27]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéresserons à l'applications de ces silices mésoporeuses dans le domaine du stockage d'énergie, plus spécifiquement dans les batteries lithium ions. Des travaux ont montré que ces silices mésoporeuses peuvent être utilisées comme charges inorganiques inertes dans l'élaboration des électrolytes solides pour batteries lithium ions [26]. Nous allons ainsi travailler sur l'élaboration des électrolytes solides à base de silice mésoporeuse fonctionnalisée avec un polymère. Ce polymère permet la dissociation d'un sel de lithium qui conduira à la formation d'un complexe présentant des propriétés de conductivité ionique. Dans la suite de ce chapitre, nous allons, dans une première partie, donner une vue générale sur la synthèse des silices mésoporeuses obtenue par voie sol-gel. Pour cela nous allons d'abord présenter plus en détails le procédé sol-gel, ensuite nous présenterons le mécanisme de la formation des silices mésoporeuses *via* l'utilisation d'un agent structurant. Dans une deuxième partie du chapitre, nous aborderons dans un premier temps les généralités sur les électrolytes solides pour batterie lithium ions, puis nous développerons l'état de l'art de l'utilisation des silices, notamment les silices mésoporeuses, dans les électrolytes solides.

1.2 Procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel permet la synthèse de divers matériaux oxydes, à partir de précurseurs en solution. Le nom du procédé vient de l'expression du « sol » vers le « gel » : le sol est la suspension des particules colloïdales (<1µm) dans un liquide et la gélification de ce sol va former un gel, qui est un réseau tridimensionnel solide renfermant une phase liquide. Cette dernière sera ensuite éliminée par un séchage approprié. Ce procédé s'effectue dans des conditions de chimie douce, à des températures proches de la température ambiante et à des pressions proches de la pression atmosphérique. Ces conditions offrent la possibilité de synthétiser des matériaux hybrides organique-inorganique [28].

Le procédé sol-gel fait intervenir deux réactions principales qui sont l'hydrolyse du précurseur suivie par la condensation. Prenons l'exemple de mécanisme de synthèse la silice à partir d'un précurseur, un alcoxyde de silicium $Si(OR)_4$.

a) Réactions d'hydrolyse :

En présence d'eau, la réaction sol-gel débute par une réaction d'hydrolyse qui transforme les groupements alcoxy (OR) du précurseur moléculaire et forme une fonction Si-OH appelée « silanol » [29]. De manière générale la réaction d'hydrolyse est la suivante (équation I.1) :

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow Si(OR)_3OH + ROH \qquad \text{Eq (1.1)}$$

Lors de la réaction d'hydrolyse, l'eau est consommée et un alcool est formé. En fonction de la quantité d'eau, cette réaction peut être complète (équation I.2) :

$$Si(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\,ROH \qquad \text{Eq (I.2)}$$

b) Réaction de condensation :

C'est l'étape de formation du réseau tridimensionnel de silice. Cette étape est gouvernée par deux mécanismes compétitifs : l'oxolation et l'alcoxolation [30], [31]. *Via* l'oxolation, de l'eau est éliminée selon la réaction (équation I.3) :

$$Si(OR)_3OH + Si(OR)_3OH \rightarrow (OR)_3 - Si - O - (OR)_3 + H_2O \qquad \text{Eq (I.3)}$$

Via alcoxolatio, c'est un alcool qui est éliminé selon la réaction (équation I.4) :

$$Si(OR)_3OH + Si(OR)_3OH \rightarrow (OR)_3 - Si - O - (OR)_3 + ROH \qquad \text{Eq (I.4)}$$

L'étape de condensation conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel de silice (SiO_2) sous la forme d'un gel. La morphologie de ce dernier dépend du pH du milieu. En milieu acide, la condensation des groupements moins substitués au bout de chaines est favorisée, cela favorise ainsi la croissance de chaînes polysiloxanes et conduit à une solution de chaînes polymères plus ou moins linéaires et ramifiées appelée « gels polymériques ». Ceci permet l'élaboration des films, par exemple. Dans le cas d'une catalyse basique, les atomes de silicium centraux les plus substitués sont plus réactifs. Ainsi les réactions de condensation sont favorisées, ce qui empêche la création de chaînes polymériques. Les structures formées, sont plus ramifiées et plus denses, elles sont appelées « gels colloïdaux » [28]. Le temps de gélification dépend de plusieurs paramètres, citons par exemple, la nature du précurseur, la

quantité d'eau ou le pH. Ceci rend l'estimation de ce temps très difficile. Après la formation du gel, la réaction n'est pas terminée ; elle continue par des processus d'évolution du gel appelés « vieillissement ». Cette période, connue comme étant un prolongement des réactions de polymérisation, de mûrissement et de réticulation, conduit au phénomène appelé « synérèse », qui se traduit par la contraction du réseau de silice SiO_2 provoquant ainsi l'expulsion de la phase liquide (eau, solvant et une partie des précurseurs n'ayant pas réagit). Après l'étape de vieillissement, vient l'étape du séchage. Il est possible de sécher le gel dans différentes conditions, pour obtenir différents types de matériaux, comme les aérogels, les fibres, les poudres ou les membranes [30].

1.3 Synthèse des silices mésoporeuses

La synthèse des silices mésoporeuses organisées, nécessite la présence d'un agent structurant (noté SDA pour *Structure Directing Agent*), qui permet de structurer la silice à l'échelle nanométrique (Figure 2). Cette synthèse est basée sur les interactions entre l'agent structurant et le précurseur de silice. L'agent structurant s'organise en phase liquide pour former une phase lyotrope et la condensation du précurseur de silice inorganique se fait autour de cette phase qui sert donc de moule. La structure mésoporeuse est ensuite obtenue lorsque l'agent structurant est éliminé soit par extraction liquide, soit par un traitement thermique appelé calcination (Figure 2).

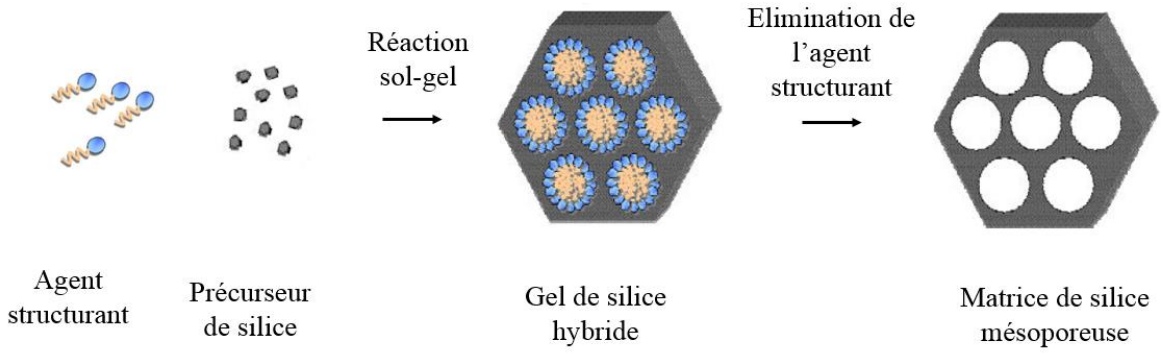


Figure 2 : Illustration schématique de la synthèse des silices mésoporeuses, d'après [32].

1.3.1 Agent structurant

Comme présenté précédemment, la formation des silices mésoporeuse est due à l'emploi d'un agent structurant, qui est généralement une molécule tensioactive. Cette dernière est une molécule amphiphile, présentant une double affinité avec une partie hydrophile polaire, appelée

(tête), et une partie hydrophobe non polaire, appelée (queue), les deux étant reliées par une liaison covalente (Figure 3).



Figure 3 : représentation schématique d'un tensioactif.

Ces molécules tensioactives peuvent être classées selon la nature de la tête polaire qu'elles portent dans une solution aqueuse, en quatre grandes familles [33], [34] :

- Les tensioactifs anioniques qui présentent une tête polaire de type sulfonate ($RSO_3^-M^+$), ou carboxylate ($RCOO^-M^+$), avec [R= chaîne alkyle ionique, M^+= contre ion],
- Les tensioactifs cationiques, comme les sels d'ammonium quaternaire type $RNR'_3{}^+X^-$, avec [R= Chaîne alkyl, R'= C_nH_{2n+1} (n compris entre 0 et 2), X^-= contre ion], dont le cétyltriméthylammonium, noté CTAB, est un exemple très connu,
- Les tensioactifs non ioniques (neutres), comme les amines liées à de longues chaînes alkyles ($R\text{-}NH_2$) ou les chaînes polymères de type polyoxyde d'éthylène [$R(OCH_2CH_2)_nOH$], avec R chaine alkyle,
- Les tensioactifs amphotères, qui se comportent à la fois pôle cationique et un pôle anionique, comme le sulfonate de 3-dimèthyledodecylamine [$C_{12}H_{25}N^+(Me_2)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3^-$].

Un autre type d'agent structurant est utilisé pour la synthèse des silices mésoporeuses, il s'agit des copolymères à blocs. Les copolymères à blocs sont constitués d'au moins deux homopolymères de natures chimiques différentes, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Les propriétés tensioactives de ces copolymères viennent de la différence d'hydrophilie des différents blocs. Leur utilisation comme agent structurant permet le contrôle de la structure en variant l'architecture du copolymère et le contrôle de la taille de pores en faisant varier la taille des blocs [35]. Les premiers travaux sur l'utilisation des copolymères à blocs amphiphiles comme agents structurants ont été rapportés par Pinnavaia *et al.* [36]. Les copolymères les plus utilisés sont commercialisés sous le nom de « Pluronic ». Ce sont des copolymères triblocs de type ABA, comportant deux blocs A hydrophiles de POE (PolyOxyde d'Ethylène) et un bloc B hydrophobe de PPO (PolyOxyde de Propylène), de formule PPOn-b-POEm-b-PPOn. Dans cette famille, les plus utilisés sont le P_{123} ($PEO_{20}PPO_{70}PEO20$) et le P_{127} ($PEO_{106}PPO_{70}PEO_{106}$). Les deux phases les plus courantes synthétisées en utilisant ces précédents copolymères sont :

la phase hexagonale nommée SBA-15 et phase cubique nommée SBA-16 en utilisant les P_{123} et P_{127}, respectivement [24], [37]–[39].

1.3.2 Formation des micelles et des phase lyotropes

La propriété essentielle des agents structurants qui gouverne la formation de la silice mésoporeuse est la formation des micelles et de phases lyotropes en solution. Dans un milieu de dispersion, lorsque la concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), les molécules d'agents structurants amphiphiles forment des agrégats appelés des micelles. La formation de micelle conduit à la séparation des phases organiques et aqueuses. Deux configurations de micelles peuvent être rencontrées suivant la polarité du milieu de dispersion des tensioactifs : les micelles directes et les micelles inverses (Figure 4). Dans un milieu polaire tel que le milieu aqueux, les micelles directes sont favorisées ; les groupes hydrophiles polaires sont en surface et les parties non polaires sont confinées à l'intérieur de la micelle formée. A l'inverse, dans un milieu apolaire, les groupes hydrophiles polaires sont situés à l'intérieur de la micelle tandis que les groupes hydrophobes non polaires se tournent vers l'extérieur de la micelle [33], [40].

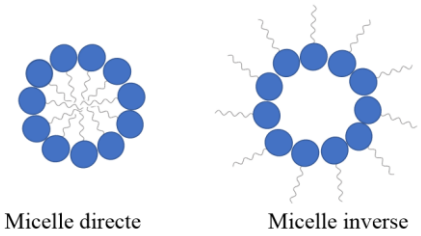


Figure 4 : représentation schématique d'une micelle directe et inverse.

Lorsque la concentration en molécules d'agents structurants augmente, la distance entre les micelles diminue, conduisant à la formation d'agrégats micellaires qui s'arrangent en différentes phases lyotropes, appelées mésophases ou phases cristal liquide, notées LC pour « *Liquid Cristal* ». Ces dernières, désignent toute phase qui combine des propriétés d'un liquide, et celles d'une phase cristallisée. Différents arrangements sont possibles selon la concentration ainsi que la température de la solution de dispersion [41]. La Figure 5 représente quelques arrangements micellaires. Généralement, les mésophases les plus intéressantes pour former les matériaux mésoporeux structurés, parmi ceux représentés à la Figure 5, sont les arrangements en sphère (A), en cylindre (B) et bicontinu (E).

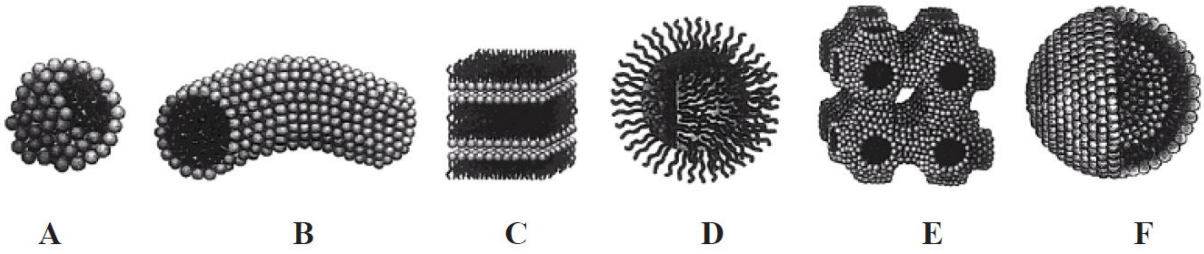


Figure 5 : : représentation schématique de quelques arrangements micellaires, A : sphère, B : cylindre, C : bicouche planes, D : micelle inverse, E : bicontinu, F : liposome [41].

1.3.3 Interactions entre l'agent structurant et la phase inorganique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les interactions entre la tête polaire de l'agent structurant S et la phase inorganique I (précurseur de silice) sont responsables de la formation de la mésophase hybride (gel de silice). D'après les notations données dans la revue de Soler-Illia *et al.* [41], la partie S peut être chargée négativement (S^-), positivement (S^+) ou non chargée S^0 (neutre) suivant la nature de l'agent structurant (voir partie 1.3.1). La partie I peut être chargée positivement (I^+) ou négativement (I^-) suivant le pH du sol, ou se présenter sous forme neutre I^0 (alcoxyde partiellement hydrolysé) [41], [42]. Plusieurs types d'interactions peuvent conduire à la formation de la mésophase hybride. Tout d'abord, les interactions électrostatiques directes : S^+I^- ou $S^- I^+$, avec la formation de la mésophase hybride entre deux espèces ayant une charge différente. Les interactions électrostatiques indirectes : $S^-M^+I^-$ ou $S^+X^-I^+$, avec la formation de la mésophase hybride entre deux espèces portant la même charge. Elle ne peut avoir lieu qu'en intercalant un contre ion qui est généralement un cation alcalin ($M^+ = Na^+, K^+,\ldots$) dans le cas des tensioactifs anioniques et un halogénure ($X^- = Cl^-, Br^-,\ldots$) dans le cas des tensioactifs cationiques.

Les liaisons hydrogènes : de type S^0I^0, où la mésophase hybride est gouvernée, soit par des interactions de type liaisons hydrogènes entre un agent structurant neutre et un précurseur de silice sous forme d'hydroxyde très faiblement chargé, de type N^0I^0, soit par des liaisons hydrogènes entre un agent structurant neutre tel que des amines primaires à longue chaîne $C_nH_{2n+1}NH_2$ et un précurseur de silice sous forme hydroxyde.

Enfin, les liaisons covalentes entre les phases S et I : S-I, dans le cas des précurseurs inorganiques contenant une chaine alkyle hydrophobe S qui joue le rôle d'un agent structurant, et s'organise en micelles lors de la condensation de la phase inorganique (S-I). Des exemples tirés de la littérature sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur/inorganique

Tensioactif (TA)	Type d'interactions	Conditions		Exemple
		pH	TA utilisé	
Ionique	Electrostatique directe S^+I^- ou S^-I^+	Basique	CTAB	MCM-41, MCM-48 MCM-50 [7], [43]–[45]
	Electrostatique indirecte $S^-M^+I^-$ ou $S^+X^-I^+$	Acide	CTAB	SBA-1, SBA-2, SBA-3 [9], [46]–[48]
Non-ionique	Liaison hydrogènes	Superacide Superacide	$Cn(EO)_mOH$ Pluronic	SBA-11, SBA12 [49], [50], SBA-15, SBA-16 [49], [51]

1.3.4 Mécanismes de formation des silices mésoporeuses

Deux mécanismes sont généralement proposés pour expliquer la formation de la silice mésoporeuse (Figure 6) : le mécanisme transcriptif (LTC) et le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM).

Dans le mécanisme transcriptif, appelé en anglais *Liquid Crystal Templating* (LTC), la silice se forme entre et autour des micelles constituant la phase LC (phase lyotrope), qui existe déjà avant l'introduction du précurseur de silice (Figure 6A). Une mésophase hybride (gel hybride) est ensuite formée [41], [52]. La silice mésoporeuse finale est obtenue par élimination de l'agent structurant. Ce mécanisme présente l'avantage de moduler facilement la structure de la silice mésoporeuse en utilisant différents types de phase LC. Le mécanisme LTC a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992, pour expliquer le mécanisme de la formation des matériaux mésostructurés organisés de type M41S. Cependant, sa validité n'a été confirmée que quelques années plus tard. En effet c'est en 1995, que Attard *et al.* ont réalisé la première synthèse selon le mécanisme LTC [53]. Ils ont préparé des silices mésoporeuses présentant un diamètre de pores de 3 nm, avec des canaux organisés en symétrie hexagonale, à partir d'une phase cristal

liquide hexagonale du tensioactif $C_{12}EO_8$ avec une concentration de 50% en masse dans l'eau. Gölner *et al.* [54] ont préparé des silices mésoporeuses selon le mécanisme LTC en utilisant des phases de cristal liquide à base de copolymères à blocs amphiphiles. Ces silices présentent des pores de diamètre compris entre 2 et 10 nm, plus large que ceux obtenus avec des agents structurants de masse molaire plus faible. En revanche, la structure n'est pas parfaitement organisée. Safty *et al.* ont préparé des silices mésoporeuses organisées dites HOM (Highly Ordred silica Monoliths), à partir d'agents structurants hydrogénés et de plusieurs alcanes [55]–[58]. La structure de ces matériaux peut être modifiée en fonction des rapports eau/tensioactif et tensioactif/précurseur de silice.

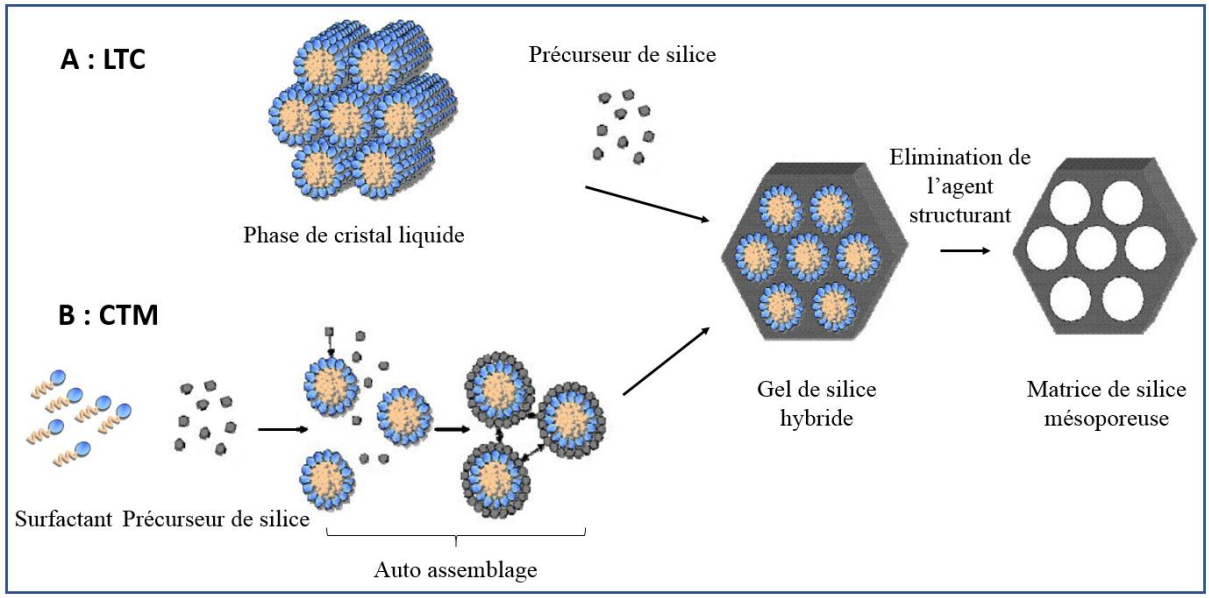


Figure 6 : Représentation schématique des deux mécanismes de formation de la silice mésoporeuse, A : LTC (*Liquid Crystal Templating*), B : CTM (Cooperative Templating Mecanism).

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif est appelé en anglais Cooperative Templating Mecanism (CTM). Dans ce mécanisme, la phase LC n'est pas présente en solution avant l'ajout du précurseur de silice (Figure 6B). L'auto-organisation en phase organisée et la condensation du précurseur ont lieu simultanément [46], [52]. Comme dans le premier mécanisme, la silice mésoporeuse est obtenue après élimination du tensioactif. Huo *et al.* ont préparé, selon le mécanisme CTM en milieu acide, des matériaux mésoporeux de structure hexagonale de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3, en utilisant des agents structurants ioniques [9], [10], [59]. Des agents structurants non ioniques ont été également utilisés pour élaborer des matériaux mésoporeux. Pinnavaia *et al.* ont synthétisé des matériaux mésoporeux appelés MSU (Michigan State

University) à partir d'agents structurants de type alcools gras polyoxéthylés [60]. Ces matériaux adoptent une structure appelée vermiforme qui possède un arrangement irrégulier des pores. Plus tard, le même groupe [61] a utilisé des copolymères à blocs amphiphiles dans un milieu acide pour synthétiser des matériaux mésoporeux à base de silice qui appartiennent à la famille SBA-n. En 1998, Zhao *et al.* ont utilisé des tensioactifs non ioniques $C_{16}EO_{10}$ et $C_{18}EO_{10}$ pour synthétiser des SBA-11 et SBA-12 respectivement. De nombreux matériaux ont été synthétisé ces dernières années selon le mécanisme CTM, telle que les CMI [15], FDU [18], KIT [16], TUD [17] (voir Figure 1).

1.4 Films de silice mésoporeuse préparés via le procédé sol-gel

Les films mésostructurés de silice, comprenant une grande surface spécifique et un grand volume poreux, sont devenus des matériaux prometteurs dans un large domaine d'applications tel que l'optique, les procédés de séparations, l'électrochimie et l'électronique [62]–[66]. Ainsi la préparation simple, et économique de ces films a suscité un intérêt grandissant des chercheurs. Dans les paragraphes suivants, nous présenterons les trois principales méthodes développées.

1.4.1 Méthode dite EISA pour « Evaporation Induced Self Assembly »

La méthode EISA est la plus utilisée pour la synthèse des films de silice mésoporeuse. Cette méthode qui permet la préparation des films mésoporeux sur des substrats solides, a été proposée pour la première fois en 1999 par Brinker *et al.* [67]. Ensuite, D. Grosso et C. Sanchez ont développé la théorie de formation de ces films [68]. La préparation de film de silice mésoporeuse par la méthode EISA comprend d'abord la préparation d'un sol dilué, contenant le précurseur de silice (comme le TEOS pour tetraéthylorthosilicate), le solvant comme l'eau et/ou l'alcool, un catalyseur acide et un agent structurant (SDA), par exemple, des tensioactifs cationiques tels que le CTAB (voir partie 1.3.1 page 13). La solution est ensuite déposée sur un substrat soit par immersion (*dip coating*, en anglais), soit par centrifugation (*spin-coating*, en anglais) ou par impression à jet d'encre (*ink-jet printing*, en anglais) [69], [70]. Finalement, après l'évaporation du solvant et l'élimination de l'agent structurant, le matériau final est obtenu sous forme d'une couche mince mésoporeuse.

L'illustration de la formation d'un film de silice mésostructuré sur un substrat par la méthode EISA est représentée sur la Figure 7.

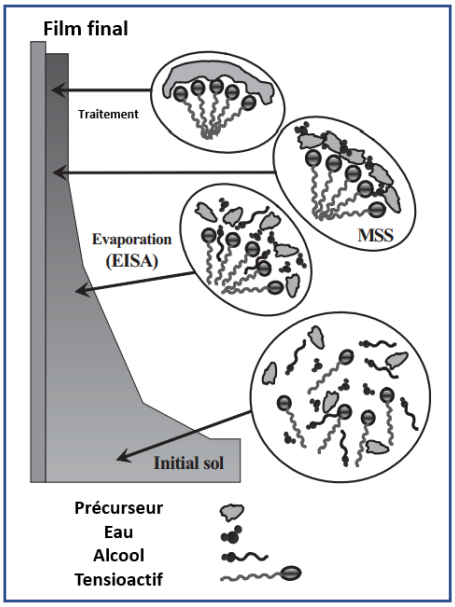


Figure 7 : Illustration des différentes étapes EISA, qui mènent à la formation de film de silice mésoporeuse [68].

Dès qu'une couche de sol dilué est déposée sur le substrat, le solvant commence à s'évaporer à l'interface film/air, ce qui va entrainer l'augmentation de la concentration du SDA et des molécules du précurseur hydrolysé dans la solution. Quand la concentration du SDA augmente au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), les micelles commencent à se former et progressivement, une mésophase LC organisée se forme entre les entités organiques et inorganiques dans laquelle le réseau inorganique n'est pas entièrement condensé. Ici, les molécules de solvant dans le film s'équilibrent avec l'humidité relative (HR) de l'environnement. Durant cette étape appelée MSS, pour « *Modulable Steady State* », il est possible de régler la structure finale de la silice en ajustant les conditions atmosphériques telles que l'humidité relative (HR). Enfin, l'espèce inorganique se condense pour former un réseau mésostructuré stabilisé et la porosité est générée par l'élimination du SDA [68].

Il existe deux paramètres critiques qui déterminent la structure finale stabilisée, le rapport surfactant/précurseur/solvant et l'humidité relative à laquelle l'évaporation a lieu durant l'étape MSS. La Figure 8 représente un diagramme de « pseudo-phase » pour le système [$SiO_X(OH)_y$-H_2O-EtOH-CTAB] [68].

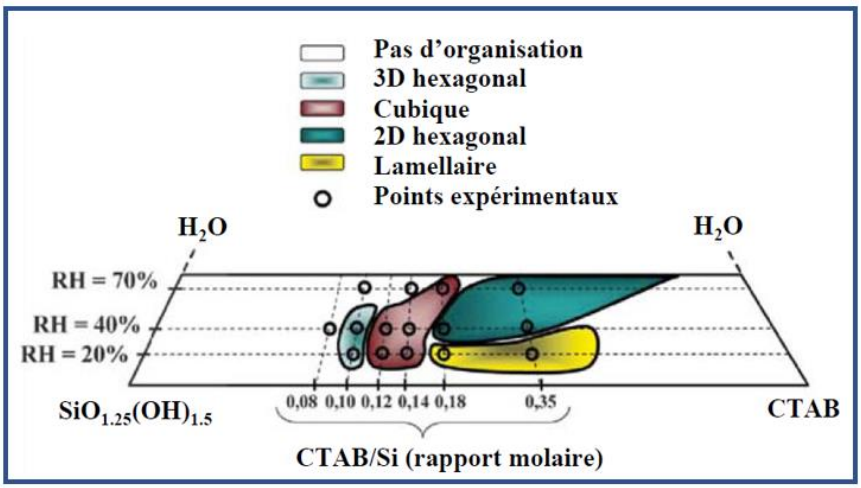


Figure 8 : Diagramme de structures de la phase MMS adapté pour l'EISA, établis pour le système $CTAB/SiO_{1.25}(OH)_{1.5}$-$H_2O/EtOH/H_2O$ [68].

Des films de silice mésoporeux de différentes structures peuvent être préparés en utilisant d'autres types de SDA comme les copolymères diblocs et triblocs [71], [72]. Les principaux avantages de la technique sont la simplicité de la préparation et le contrôle aisé de l'épaisseur de films [73], [74]. En revanche, la principale limitation de cette méthode concerne l'alignement des canaux mésoporeux. En effet les films minces finaux possèdent des pores alignés parallèlement à la surface du substrat. Ceci limite leur performance dans certaines applications qui nécessitent des propriétés de transport de masse, telle que l'électrochimie. De plus, la méthode EISA nécessite une surface plane du substrat pour un dépôt adéquat du film mince [75].

1.4.2 Méthode dite de Stöber

Une autre méthode pour préparer des films de silice mésoporeuse est la méthode de croissance en solution de type Stöber. Cette méthode est basée sur l'immersion du substrat dans une solution de sol contenant, en un milieu basique (ammoniaque), le SDA (CTAB), un précurseur de silice (TEOS), un solvant (eau et l'alcool), Cette solution est appelée solution de Stöber [76]. La présence de l'ammoniaque joue un rôle important, elle favorise la transition des micelles sphériques en micelles cylindriques et la condensation des silanols en ponts siloxanes (Si-O-Si). En utilisant cette méthode, il est possible de préparer des films minces mésoporeux, avec des pores orientés perpendiculairement au substrat.

La formation de film de silice mésoporeuse via la méthode de Stöber peut se décomposer en cinq étapes principales, illustrées dans la Figure 9.

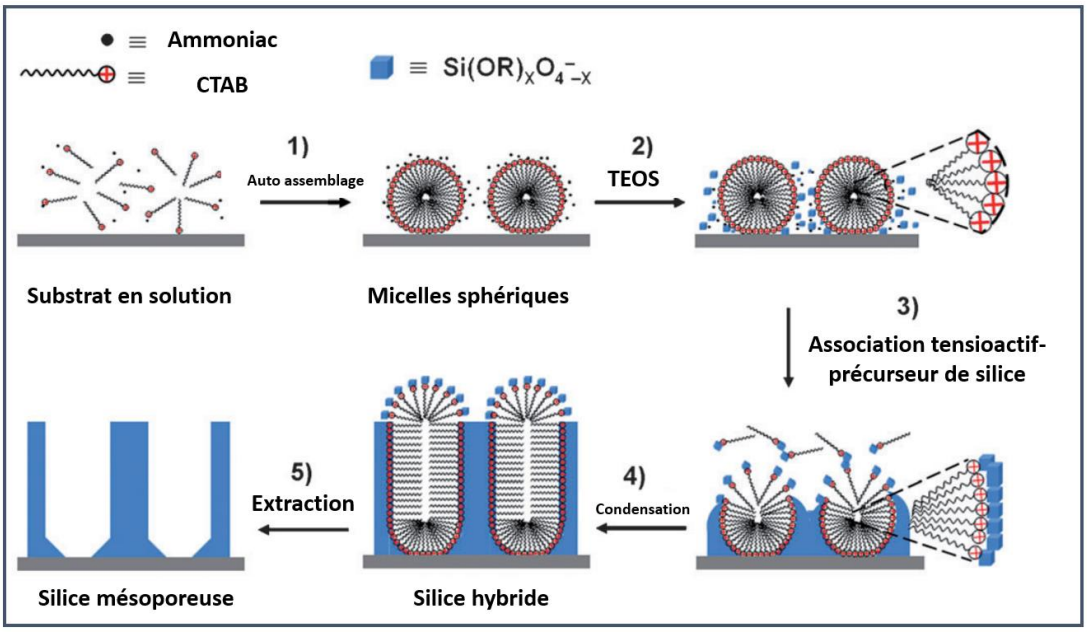


Figure 9 : Représentation schématique du mécanisme de la formation de film de silice mésoporeuse via la méthode Stöber [76].

Dans une première étape, il y a l'adsorption du tensioactif sur le substrat (par liaison hydrogène, Van der Waal, et interaction électrostatique) et la formation de micelles sur la surface du substrat. Puis, pendant la deuxième étape, la solution de précurseur est ajoutée. A ce stade, la solution de précurseur s'hydrolyse et forme des entités chargées négativement qui s'associent autour de la surface des micelles (CTA^+) par interaction électrostatique. Lors de l'étape 3, l'association tensioactif-précurseur subit une transition structurale d'une structure sphérique à une structure cylindrique qui abaisse l'énergie de courbure des micelles. Ensuite (étape 4), les précurseurs nouvellement hydrolysés se condensent autour des micelles, ce qui conduit à la croissance des films. Enfin (étape 5), l'extraction de l'agent structurant aboutit au film mince final de silice mésoporeuse.

La méthode de Stöber est efficace pour préparer des canaux mésoporeux ordonnés, sans fissures, orientés perpendiculairement au plan de la surface du substrat, avec un contrôle possible de l'épaisseur du film, via l'ajustement des paramètres de réaction, notamment le rapport éthanol/eau, le rapport tensioactif/précurseur, le temps de croissance du film, la concentration de la solution ammoniaque et la température de réaction. Cependant, le choix du substrat est relativement limité. Il faut, en effet, une surface active (TiO_2, Au) pour qu'une interaction attractive se développe avec l'agent structurant, ainsi qu'une surface plane pour une croissance réussie du film mince sur le substrat [76], [77].

1.4.3 Méthode dite EASA pour Electro-Assisted Self-Assembly.

Comme décrit précédemment, les méthodes de dépôt de film par les méthodes EISA et de Stöber sont relativement simples à mettre en œuvre et elles permettent de déposer des films homogènes avec des épaisseurs contrôlables (de quelques centaines de nm jusqu'à quelques micromètres). En revanche, ces techniques sont limitées à des dépôts sur des surfaces planes. De plus, il n'est pas possible de faire des dépôts sélectifs, comme par exemple des dépôts partiels sur des surfaces conductrices [69].

L'approche du dépôt assisté par électrochimie des films de silice est définie comme un dépôt sol-gel dans lequel la formation du film est assuré par l'application d'un potentiel qui permet la génération des ions hydroxyles OH^-. Ces derniers augmentent le pH (de 3 à 9) [78] à l'interface électrode-solution, ce qui déclenche la condensation du précurseur de silice autours des micelles et ainsi la formation du film de silice. Cette approche été utilisée pour la première fois par en 1993 par Reucroft *et al.* [79]. Ils ont rapporté le dépôt assisté par électrochimie de silanes fonctionnalisés sur un substrat d'aluminium en appliquant un potentiel anodique. En 1999, Shacham *et al*. [80], ont rapporté le dépôt via cette méthode de film de silice non poreux sur des électrodes d'or et d'oxyde indium-étain (ITO). Ils ont mis en évidence le principe de formation de la formation du film sol-gel basé sur le contrôle électrochimique du pH au voisinage d'une surface conductrice. En 2007 Walcarius *et al*., ont rapporté la préparation de films de silice mésoporeuse avec des pores orientés verticalement à la surface du substrat *via* la méthode EASA. Les films, préparés à l'aide du CTAB comme SDA, présentent un diamètre de pore d'environ 3 nm. Cette méthode combine la polycondensation assistée électrochimiquement du précurseur de silice et l'auto-assemblage de l'agent structurant, contrôlé par le potentiel, d'où le nom Electrochemically assisted self-assembly (EASA) [78].

Le principe de la technique EASA est illustré sur la Figure 10. Il est basé sur l'application d'un potentiel cathodique, dont la valeur dépend du matériau utilisé, à une électrode immergée dans une solution du sol contenant le précurseur pré-hydrolysé et le SDA, le CTAB. Le potentiel cathodique appliqué va générer des charge négatives sur la surface de l'électrode, ce qui va entrainer l'auto-assemblage des molécules de SDA sous forme de micelles à la surface de l'électrode. Les ions positifs de CTA^+ seront attirés par la charge négative de l'électrode en surface. Simultanément, l'application du potentiel va générer des ions hydroxyles à proximité de l'interface solution/électrode, provoquant une augmentation locale du pH proche de l'électrode. Cette augmentation est suffisamment élevée pour déclencher la réaction de polycondensation du réseau de silice autours des micelles de CTAB formées à la surface de

l'électrode. Enfin, la porosité du film de silice mince est libérée par l'extraction du surfactant [78], [81].

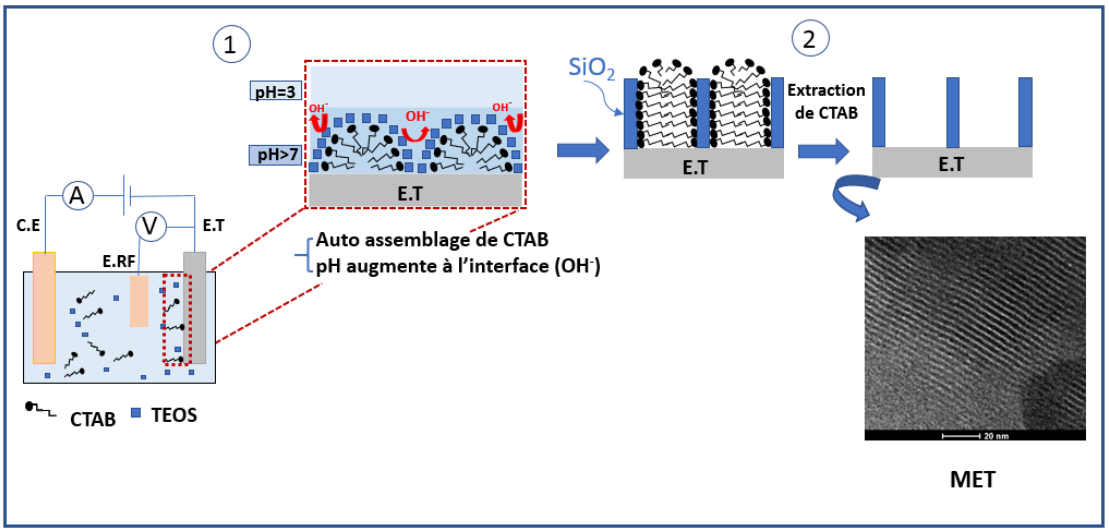


Figure 10 : Représentation schématique de dépôt de film de silices mésoporeuses par la méthode EASA.

Lors de la synthèse, le sol est d'abord vieilli sous agitation pendant 2 h 30 à un pH proche de 3. A ce pH, le taux d'hydrolyse est beaucoup plus rapide que la condensation, ce qui entraine la stabilisation des précurseurs silylés pré-hydrolysés formés. Contrairement aux méthodes basées sur l'évaporation de solvant, l'augmentation du pH pour catalyser la polycondensation est provoquée ici par l'application du potentiel cathodique au substrat immergé dans le sol. Ce potentiel cathodique génère des ions hydroxydes OH^- par réduction des molécules d'eau H_2O, de l'oxygène O_2 dissout et des ions de nitrate NO_3^- suivant les équations I.5 à I.7. La valeur du potentiel appliqué varie d'un substrat à un autre puisque la surtension pour la génération des OH^- dépend de la nature du matériau [80], [82].

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad \text{Eq (I.5)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{Eq (I.6)}$$

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \rightarrow NH_3 + 9OH^- \qquad \text{Eq (I.7)}$$

Le dépôt sol-gel assisté par électrochimie, permet de s'affranchir des limites de taille et de forme du substrat. Par cette méthode, le dépôt suit la forme de substrat étant donné que la

formation du film est basée sur le transfert d'électrons à la surface du substrat. Cela permet des dépôts sur des substrats de tailles diverses et de formes complexes [83], [84].

1.5 Films de silice mésoporeuse préparés par la méthode EASA : paramètres permettant le contrôle de la structure et de l'épaisseur des films et limitations

1.5.1 Structure

La méthode EASA permet, avec le CTAB, la génération de films de silice mésoporeuse avec des pores organisés en structure hexagonale et alignés verticalement à la surface de substrat. Cette structure hexagonale ordonnée dépend essentiellement de la composition du sol initial. Le sol est composé du précurseur de silice (le TEOS), du SDA (le CTAB), d'un solvant (l'éthanol) et d'une solution aqueuse d'électrolyte support ($NaNO_3$). Dans ce contexte, Guillemin *et al.* ont étudié l'effet des co-solvants, de la réactivité du tensioactif et de l'électrolyte support sur la structure mésoporeuse finale du film de silice [85]. Il s'avère que l'utilisation d'une solution aqueuse pure de sol (sans la présence d'un co-solvant), ne permet pas d'obtenir des pores bien organisés. Ceci est dû à la transformation des micelles sphériques en micelles en forme de bâtonnets ou de lamelles au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC). En revanche, la présence de co-solvants (éthanol, diméthylformamide ou acétone) dans le sol, stabilise les micelles sphériques et donne naissance à des structures intermédiaires hexagonales ordonnées et orientées verticalement à la surface du substrat (Figure 11). Au-dessus de ce film ordonné, une couche de particules épaisse est présente. Nous la décrirons plus en détail dans le paragraphe 1.5.3 .

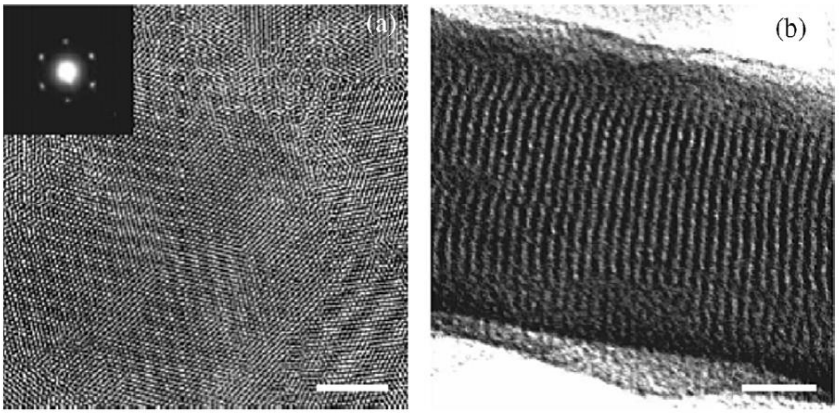


Figure 11 : Images TEM de film de silice mésoporeuse obtenus par la méthode EASA sur une électrode d'or : vue de dessue (barre d'échelle 50 nm), (b) vue en coupe (barre d'échelle 20 nm) [78].

Goux *et al.* [81], ont rapporté l'effet de la concentration initiale en précurseur de silice et en tensioactif dans le sol sur la structure film. Les structures hexagonales peuvent être obtenues par EASA sur une gamme assez large de composition de sol initiale (de 10-200 mM en CTAB et de 50-350 mM en TEOS). Les matériaux finaux sont toujours caractérisés par la même structure hexagonale 2D avec des canaux orientés vers le substrat. L'étude de l'effet du rapport molaire $n_{CTAB}/n_{TEOS,}$ a montré que des structures hexagonales bien ordonnées sont obtenues lorsque le rapport molaire du tensioactif au précurseur de silice (n_{CTAB}/n_{TEOS}) est compris entre 0,16 et 0,64. L'utilisation d'un rapport inférieur (par exemple 0,04) ou supérieur (par exemple 1,6) à cette plage donne lieu à des films de silice non ordonnés [81].

De plus, l'amplitude du potentiel appliqué à l'électrode affecte l'auto-assemblage du tensioactif ainsi que le taux de condensation du précurseur de silice sur la surface de l'électrode. L'application d'un potentiel cathodique élevé entraine la génération de grandes quantités d'ions OH^- en peu de temps, accélérant ainsi les réactions de condensation. Afin d'obtenir un film avec des canaux mésoporeux bien organisés, le potentiel appliqué doit satisfaire les conditions optimales des deux processus ci-dessus. Au-dessous et au-dessous de ce potentiel optimal, des mésopores moins ordonnés sont obtenus (Figure 11) [78].

1.5.2 Epaisseur

L'épaisseur des films de silice déposé par EASA est de l'ordre de quelques nm (50 à 400), cependant son estimation diffère, en effet dans le cas des films recouverts par un lit de particules non désirée (voir dans la suite de la partie), leur épaisseur peut atteindre quelque µm. Cette épaisseur peut être ajustée en faisant varier les paramètres de dépôt tels que le le pH du sol, le potentiel appliqué, le temps de dépôt et la composition du sol.

Effet du pH du sol : un pH optimal du sol initial est primordial pour hydrolyser une quantité suffisante du précurseur pour la polycondensation et la croissance concomitantes des films. Cheng *et al.* ont étudié la formation d'un film mince de silice sur un substrat d'oxyde indium-étain (ITO) en utilisant le TEOS comme précurseur de silice à différents pH. Ils ont constaté que le pH optimal pour la formation d'un film de silice mésoporeuse uniforme et ordonnée est proche de 3. À un pH inférieur à 2, la condensation de la silice se produit dans la solution et non pas localement à l'interface sol/électrode. Ceci entraîne la formation de particules de silice, ce qui limite la formation de films uniformes sur le substrat. À un pH d'environ 4, l'hydrolyse du TEOS est très lente pour produire une quantité suffisante de précurseur pré-hydrolysés pour

la polycondensation. Ainsi, aucun film mince mésoporeux ne peut être formé à un pH autour de 4 [86].

Effet du potentiel de dépôt : l'application d'un potentiel cathodique approprié est nécessaire pour générer les ions hydroxyles OH^- à l'interface électrode/solution qui catalysent la polycondensation de la solution de précurseurs hydrolysés. La source de formation des ions hydroxyles provient de la réduction de l'eau, de l'oxygène, et dans certains cas, de l'électrolyte support. L'application du potentiel favorise également l'auto-assemblage des molécules d'agents strcuturants sur la surface du substrat de manière à faciliter la croissance de films minces mésoporeux dans une direction verticale [87]. Ceci a été mis en évidence par l'absence de film de silice lorsque le dépôt est réalisé sans l'application d'un potentiel à l'électrode [78]. Par conséquence, le potentiel appliqué doit être suffisamment élevé pour initier la réaction de réduction générant les OH^- qui catalysent la condensation du précurseur de silice ainsi que la formation du film. L'effet du potentiel de dépôt sur l'épaisseur des films de silice a été étudié par Mandler *et al.* [80]. Ils ont constaté que l'épaisseur du film de silice augmente à mesure que le potentiel cathodique devient plus faible comme la montre la Figure 12a. Ceci peut être expliquer par la génération d'une grande quantité d'OH^- à des potentiels plus négatifs en raison de la réduction de H_2O et de O_2. Une tendance similaire a été observé par Walcarius *et al.* [88], confirmant le mécanisme de génération des films de silice. Ils ont également montré que des films beaucoup plus épais sont obtenus sur un substrat d'or que sur l'ITO dans les mêmes conditions de dépôt. Cela confirme que le dépôt est influencé par la cinétique de génération électrochimique des ions OH^-, qui elle-même dépend de la nature du substrat.

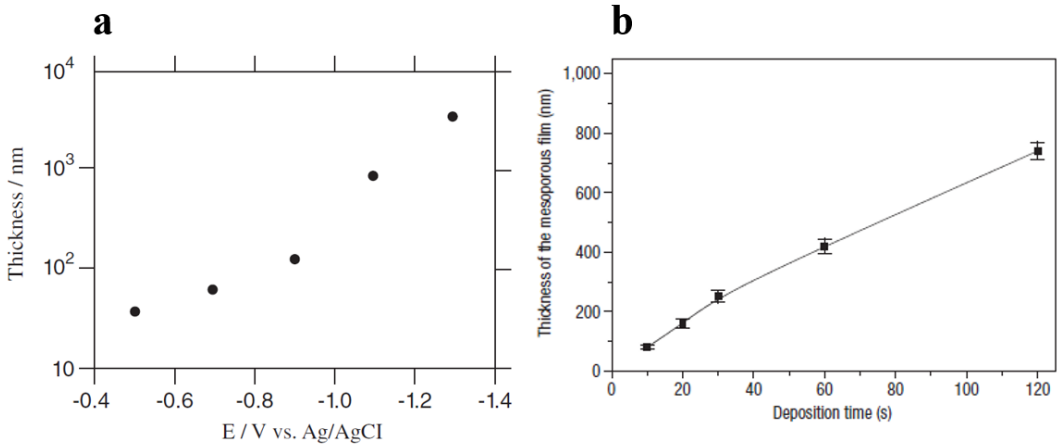


Figure 12 : (a) Effet du potentiel de dépôt sur l'épaisseur des films de silice (avec lit de particules) électrodéposés sur ITO pendant 30 min, Concentration de 400 mM en TEOS [80]**, (b) effet du temps de dépôt sur l'épaisseur de film de silice déposé sur du carbone vitreux, Concentration de 340 mM en TEOS** [78]**.**

Effet du temps de dépôt : Walcarius *et al*. [78] ont étudié l'effet du temps de dépôt sur la formation de films minces de silice mésoporeuse, en utilisant une solution contenant le TEOS et le CTAB sur les différents substrats (cuivre, or, platine, carbone vitreux et ITO). L'augmentation du temps de dépôt entraîne la formation de films de silice plus épais comme la montre la Figure 12b.

Effet de la concentration et de la composition du sol : la composition du sol, en particulier le rapport molaire agent structurant/précurseur est un facteur important à optimiser pour contrôler l'épaisseur des films de silice mésoporeuse. Walcarius *et al.* [89] ont étudié l'effet de la concentration du précurseur TEOS sur l'épaisseur des films de silice générés par EASA sur une électrode d'or. Ils ont constaté que, pour des conditions de potentiel et de temps de dépôt identiques, des films plus épais sont obtenus en augmentant la concentration en TEOS (Figure 13).

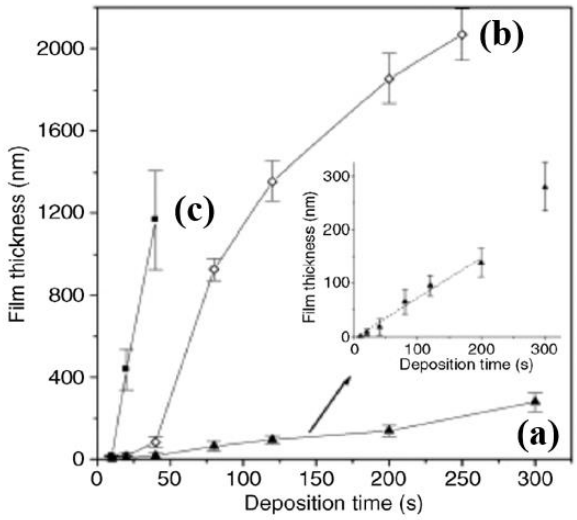


Figure 13 : Variation de l'épaisseur du film de silice (couverts de lit de particules) avec le temps de dépôt lors de l'électrodéposition sur un substrat d'or à -1.3 V vs Ag/AgCl à partir de solutions de (a) 13.6 mM, (b) 75 mM, (c) 340 mM en TEOS [89].

1.5.3 Principale limitation de la méthode EASA : formation d'une couche de particules de silice non désirée sur la surface du film poreux

La méthode EASA permet de générer des films de silice mésoporeuse homogènes avec des pores organisés de structure hexagonale, alignés verticalement par rapport au substrat. En revanche, des particules de silice se forment comme sous-produits et recouvrent le film de silice. La formation de la couche de particules est d'autant plus importante que le temps de dépôt est

prolongé (temps supérieur à environ 10 s) et pour des solutions concentrées en précurseur de silice. Ces particules affectent de manière significative la structure poreuse du film et limitent leurs applications. Seules de faibles concentrations de TEOS permet de limiter la présence de cette couche de particules, mais l'épaisseur des films ainsi obtenus est alors inférieure à 150 nm [78].

Afin d'expliquer la formation de ces particules de silice agrégées, il faut d'abord revenir sur le mécanisme essentiel pour déclencher la formation du film, qui est la génération des ions OH^- accompagnant l'augmentation locale de pH à l'interface électrode/sol. Cette zone de variation de pH où les ions OH^- sont générés est appelé couche de diffusion (Figure 14). L'épaisseur de cette couche sur une électrode immobile dépend de temps d'application du potentiel suivant la relation [90]:

$$\delta(t) = \sqrt{\pi D t} \qquad \text{(Eq I.8)}$$

avec $\delta(t)$ l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du temps, D le coefficient de diffusion de l'espèce produite ou consommée (cm^2/s), t (s), le temps d'application de potentiel (temps de dépôt dans notre cas) [90] [91].

L'augmentation du temps de dépôt entraine donc l'extension de la couche de diffusion. Les ions OH^- diffusent vers la solution en volume (région éloignée de la surface de l'électrode). Il en résulte donc la condensation de précurseurs de silice hydrolysés dans la solution en volume, conduisant à la formation des particules de silice qui s'agrègent à la surface du film sur une épaisseur bien supérieure à celle de film mésoporeux [78], [92], [93]. Cette formation de particules de silice est d'autant plus favorisée que la concentration du précurseur de silice dans le sol est élevée et/ou que la valeur du potentiel cathodique appliqué est faible. Ceci est dû au fait que lorsqu'on applique un potentiel cathodique de valeur plus faible, la quantité d'ions OH^- électrogénérés augmente. Par conséquent, les ions OH^- peuvent élargir la couche de diffusion en peu de temps et provoquer un taux de condensation rapide des particules de silice dans le volume de la solution.

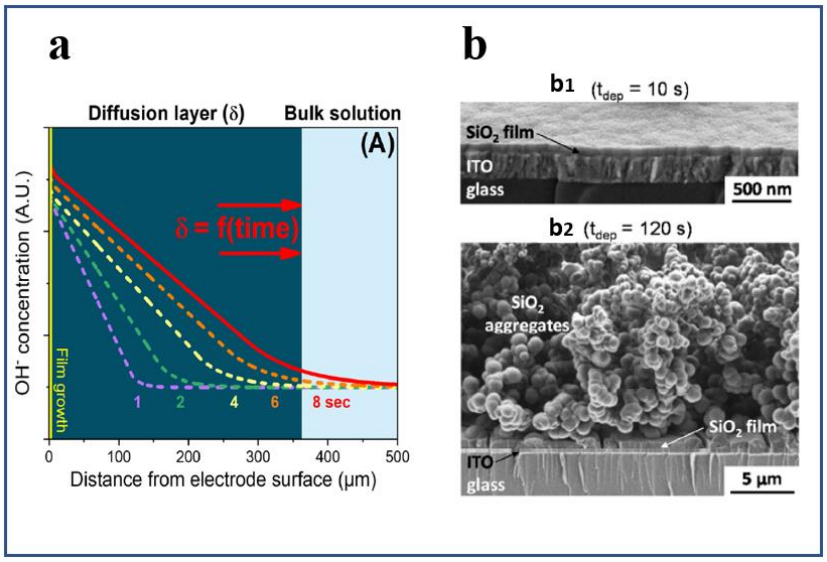


Figure 14 : (a) Schéma du modèle proposé du profil de concentration OH^- près de la surface de l'électrode pendant le dépôt [94]**, (b) Vues en coupe au MEB de films de silice mésoporeux minces (b1) et épais (b2) préparés par l'EASA à des temps de dépôt (t = 10 ou 120 s), respectivement** [95]**,Concentration de 200 mM en TEOS.**

1.6 Silices mésoporeuses fonctionnalisées par un polymère

En raison de leurs propriétés texturales uniques, les silices mésoporeuses offrent un support substantiel pour de nombreuses fonctionnalisations. En effet, bien que la silice amorphe seule soit peu active chimiquement, elle peut être fonctionnalisée par des groupements organiques, des polymères, des oxydes ou des nanoparticules métalliques lui conférant ainsi des nouvelles propriétés [96]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à des matériaux hybrides de type inorganique-organique : des silices mésoporeuses fonctionnalisées par un polymère. Dans ce qui suit, nous décrirons les principales voies qui permettent d'obtenir ces matériaux hybrides.

Différentes méthodes de fonctionnalisation des silices mésoporeuses par un polymère ont été développées. Parmi celles-ci, nous pouvons distinguer deux grandes méthodes : d'une part, l'imprégnation de la silice poreuse dans une solution de monomère suivi d'une polymérisation *in situ*, d'autre part, l'imprégnation de la silice poreuse directement dans une solution de polymère [97].

La première méthode consiste à imprégner la silice mésoporeuse avec des monomères puis à faire une polymérisation *in situ* du monomère. Des inhibiteurs sont utilisés afin de déclencher la polymérisation des monomères sur la surface de la silice. Cependant, la répartition du polymère au sein du système poreux ainsi que la distribution en taille des chaînes de polymère sont difficile à contrôlés [97].

La seconde se fait par l'imprégnation d'un polymère prè-synthétisé au sein de la silice mésoporeuse. Le polymère est adsorbé sur la surface de la silice via des interactions électrostatiques ou et des liaisons d'hydrogènes suivant les fonctions portées par le polymère. C'est le procédé le plus simple d'un point de vue pratique. La synthèse séparée du polymère et de la silice permet de contrôler leurs propriétés initiales qui seront conservées lors de l'imprégnation. Cependant, le contrôle de la répartition des chaînes polymères incorporées dans les pores est délicat. Deux paramètres principaux régissent le processus d'imprégnation : la taille des chaînes et leur affinité avec la surface de la silice. Une faible taille de chaîne permet une meilleure pénétration dans les pores ce qui favorise une fonctionnalisation interne et homogène. L'affinité, dépend généralement du caractère hydrophile et hydrophobe du polymère et de la silice.

Notre travail concerne l'élaboration d'électrolytes hybrides composés d'une silice mésoporeuse fonctionnalisés avec un polymère conducteur ionique. Ainsi, dans la partie suivante, un bref état de l'art sur les électrolytes polymères sera présenté, puis nous présenterons l'approche de notre étude.

2 Généralités sur les électrolytes polymères pour batteries au lithium

2.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium et rôle de l'électrolyte

Une batterie est un système électrochimique qui stocke de l'énergie sous forme chimique lors de la charge et la restitue sous forme électrique lors de la décharge. Elle repose sur un système électrochimique renversable et réversible où une association d'un oxydant et d'un réducteur échangent des électrons durant la charge et la décharge. Elle est constituée d'une électrode positive (site de réduction lors de la décharge), une électrode négative (site d'oxydation lors de la décharge) et d'un électrolyte séparant les deux électrodes [98]. Le nom batterie lithium est le nom souvent donner à tous types de batteries ayant pour anode du lithium métal ou bien un matériau d'insertion des ions lithium. Il est donc important de préciser qu'il existe plusieurs dénominations pour les différents types de batteries au lithium :

- Les batteries lithium métal : le matériau de l'électrode négative est le lithium métal. Ces batteries ont de meilleures performances par rapport aux batteries lithium-ion, mais souffrent des problèmes de sécurité (surchauffe et explosion à cause de courts circuits), ce qui limite leurs utilisations [99],

- Les batteries lithium-ion : correspondent aux batteries dans lesquelles le dispositif comporte un matériau dit d'insertion ou d'intercalation des ions lithium comme électrode, les deux électrodes sont des matériaux d'insertion des ions lithium [100], [101],
- Les batteries lithium-ion polymère, ou lithium polymère : ce sont des batteries dans lesquelles le sel de lithium est dissous dans une matrice polymère ou composite [102],
- Les batteries lithium tout-solide : un type de batteries qui rassemble toute batterie ayant un électrolyte solide, polymères, céramiques, nous pourrions cité notamment les batteries Lithium métal dont l'électrolyte est solide [103].

Dans notre étude, nous nous intéresserons à ces deux dernières catégories.

2.1.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion :

Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion est basé sur le mécanisme d'insertion et de désinsertion réversible des ions Li^+ dans les électrodes comme schématisé dans la Figure 15.

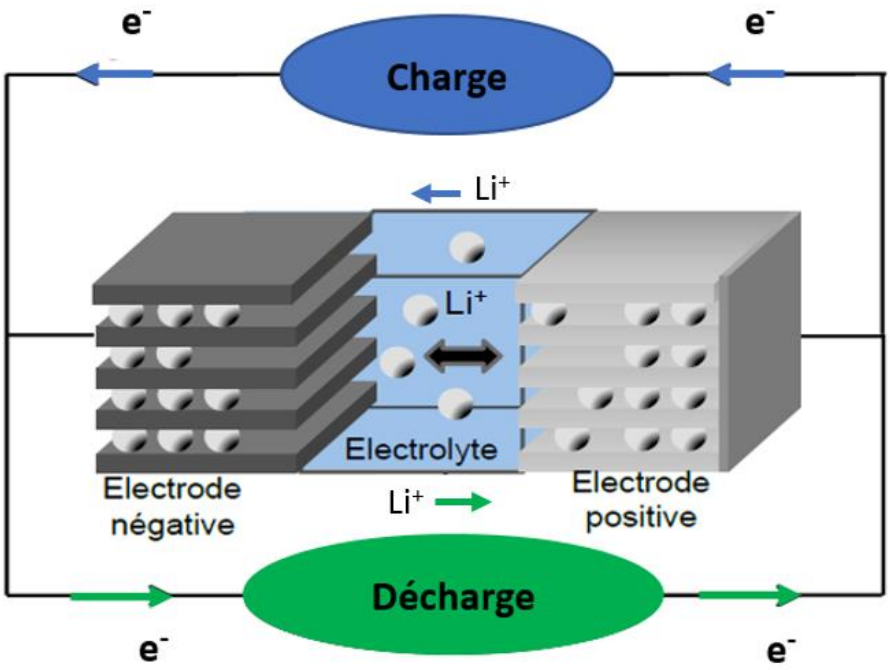


Figure 15 : Illustration schématique du principe du fonctionnement d'une batterie lithium-ion, d'après [104]

Prenons l'exemple d'une batterie graphite/ $LiCoO_2$. Durant la charge de la batterie l'apport des électrons permet la désinsertion des ions Li^+ de l'électrode positive par une réaction

d'oxydation. De l'autre côté de la batterie, les ions Li^+ migrent pour s'insérer dans les plans du graphite via une réaction de réduction. Lors de la décharge, le phénomène inverse est observé. Les ions Li^+ se désinsèrent de l'électrode négative (graphite) pour s'insérer dans l'électrode positive, cela est accompagné d'un changement de degré d'oxydation du centre métallique [98], [105]. Les réactions électrochimiques au niveau de chaque électrode dans une batterie lithium-ion sont données par les équations suivantes :

Electrode positive : $Li_{1-x}CoO_2 + x\,Li^+ + xe^- \leftrightarrows LiCoO_2$ avec $x \leq 0.45$ (Eq I.9)

Electrode négative : $x\,Li^+ + xe^- + 6C \leftrightarrows Li_x C_6$ avec $x \leq 1$ (Eq I.10)

Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-métal citée ci-dessus est similaire à la batterie lithium-ion. Cependant, pour le lithium métal, lors de la charge, les ions Li^+ se désinsèrent de l'électrode positive et viennent se réduire en lithium métallique à la surface de l'électrode négative qui est le lithium métal. Ce phénomène de dépôt de lithium métallique cause la formation des dendrites sur l'électrode négative. La croissance de ces dendrites jusqu'à l'électrode positive peut provoquer un court-circuit qui peut conduire à l'explosion de la batterie [99]. Le développement des batteries lithium-polymère sont l'une des voies explorées afin pallier ce problème de dendrites [102]. En effet, grâce à la tenue mécanique de l'électrolyte polymère, la croissance de dendrites vers l'électrode positive peut être empêcher.

2.1.2 Les différents types d'électrolyte et leurs problématiques

Dans une batterie lithium, l'électrolyte est un élément clé pour le bon fonctionnement, les performances ainsi que la sécurité du dispositif. Le rôle principal de l'électrolyte conducteur ionique est d'assurer la conduction des ions lithium (Li^+) entre les deux électrodes du dispositif durant la charge et la décharge. L'électrolyte doit donc être un isolant électronique afin de ne pas provoquer un court-circuit interne. L'électrolyte ne doit subir aucune transformation (dégradation) chimique pendant le fonctionnement du dispositif et, tous les processus faradiques doivent seulement se produire au niveau des électrodes. L'électrolyte doit être le composant inerte de la batterie, ayant une stabilité vis-à-vis des surfaces des matériaux d'électrodes positives et négatives [106]. Les électrolytes, les plus répandus, utilisés dans les batteries lithium-ion peuvent être classés en quatre familles : les électrolytes liquides, les électrolytes polymères gels, les électrolytes polymères solides et les électrolytes céramiques.

Les électrolytes liquides : c'est l'électrolyte le plus utilisé de nos jours dans les batteries lithium-ion. Il est composé d'un mélange de solvants dans lequel est dissout le sel de lithium [107]. Le solvant doit avoir une forte constante diélectrique pour assurer une bonne dissociation du sel de lithium. Il doit également présenter une faible viscosité afin de faciliter le transport des ions. Enfin, il doit être liquide dans une large gamme de températures. Le carbonate de propylène (PC) présente l'intérêt de combiner à la fois une bonne constante diélectrique et une faible viscosité. Le carbonate d'éthylène (EC) possède une meilleure constante diélectrique que le PC pour une viscosité similaire. Le carbonate de diméthyle (DMC) possède une faible constante diélectrique mais bénéficie d'une faible viscosité et d'un point de fusion très bas [108]. La synergie des trois solvants EC, PC et DMC permet de répondre à la majeure partie des conditions de fonctionnement requises pour l'électrolyte. Le carbonate de diéthyle (DEC) ou le carbonate d'éthyle méthyle (EMC) sont également utilisés dans les électrolytes. Ils possèdent des caractéristiques similaires à celles du DMC. Le sel de lithium le plus utilisé est l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$). Il présente une conductivité ionique de $10^{-2} S.cm^{-1}$ à température ambiante dans une solution à 1 $mol.L^{-1}$ dans un mélange l : l de EC/DMC [109]. D'autres sels ont également été étudiés dans la littérature tels que $LiClO_4$, $LiBF_4$ et $LiAsF_6$. Cependant, ces sels présentent quelques inconvénients : $LiPF_6$ possède une faible stabilité thermique, il est hygroscopique, et forme du HF très dangereux en présence de faibles traces d'eau [108]; $LiAsF_6$ est très toxique et $LiCLO_4$ est explosif ce qui limite son utilisation en industrie [110].

Les électrolytes polymères gels (GPE, pour Gel Polymer Electrolyte) : c'est une autre classe d'électrolyte où une membrane polymère est imbibée par un électrolyte liquide conventionnel. La membrane assure, ici, la tenue mécanique. La conductivité ionique des électrolytes polymères gels est 2 à 5 fois inférieur à celle des électrolytes liquides. Les polymères les plus utilisés pour ce type d'électrolytes sont le poly (oxyde d'éthylène) (POE) [111], le poly (acrylonitrile) (PAN) [112], le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [113]. L'avantage principal des GPEs est leur flexibilité. Des batteries avec différentes formes (cylindrique, prismatique) peuvent être élaborées à faible coût. Cependant, ces GPEs nécessitent une teneur élevée en liquide (solvants et plastifiants) pour atteindre des conductivités satisfaisantes proches de 10^{-3} S cm^{-1} à température ambiante [114]. Ces solvants organiques, par leur réactivité, non seulement, réduisent considérablement les propriétés mécaniques de ces membranes, mais entrainent aussi une mauvaise stabilité thermique, ainsi que des risques pour la sécurité de la batterie, tels que les incendies et les explosions.

Les électrolytes céramiques : ce sont des céramiques conductrices des ions lithium (matériaux avec des ion lithium dans la structure) citon par exemple les céramic type NASICON $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ [115]. Ils ont des conductivité ionique autours de 10^{-4} S cm^{-1} qui est supérieur aux électrolytes polymères, mais ils souffrent de la compatibilité avec les électrodes (résistance aux interfaces élevée, problèmes de délamination).

Les électrolytes polymères solides (SPE, pour Solid Polymer electrolyte): un électrolyte solide polymère est formé en incorporant un sel de lithium dans une matrice polymère [116]. Cet électrolyte polymère peut offrir plusieurs avantages par rapport aux électrolytes présentés précédemment. Tout d'abord, le SPE a une meilleure tenue mécanique ce qui peut limiter le problème de courts-circuits internes. De plus, il offre une meilleure sécurité, car il résout le problème de fuites d'électrolyte en l'absence des solvants organiques toxiques et inflammables. Il présente une bonne stabilité chimique vis-à-vis des électrodes et une plus faible résistance d'interface avec les électrodes que les électrolytes céramiques. Enfin, il offre une grande fenêtre électrochimique en comparaison aux électrolytes liquides, ce qui permet son utilisation à haut potentiel [117]. En vue de ces avantages attendus, de nombreuses recherches sont en cours pour développer ces électrolytes polymères.

2.2 À la découverte des électrolyte polymères solides

L'essor de la recherche, qui a d'abord conduit au développement des électrolytes polymères solides SPEs, a commencé peu de temps après la découverte de Wright *et al.* en 1973. Ils ont en effet rapporté que le poly (oxyde d'éthylène) (POE) est capable de dissocier des sels des métaux alcalins pour former des complexes, ce qui lui confère des propriétés de conductivité ionique [118]. Par la suite en 1978, Armand *et al.* ont proposé d'utiliser le mélange POE/ sels de lithium comme électrolyte solide pour les batteries lithium-métal [119], [120]. Suite à ces travaux pionniers, les électrolytes polymères ont connu un progrès rapide notamment les SPE à base de POE, en raison de leurs avantages tels que leur faible inflammabilité, leur facilité de mise en œuvre, leur non-volatilité ; ce qui permet de réaliser des batteries légères plus sécurisées (sans fuites) [121]. Plusieurs polymères ont été testés comme SPEs notamment ceux qui possèdent des fonctions polaires : éthers, esters tels que poly(oxyde de propylène) (PPO) [122], poly(diméthylènesiloxane) (PDMS) [123], poly(acrylonitrile) (PAN) [124], poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)[125]. Toutefois, le POE semble actuellement le meilleur candidat, à cause de sa faible température de transition vitreuse T_g (autours de -60 C) qui lui offre une

bonne flexibilité de chaine, et de sa constance diélectrique (ε = 8) élevée pour un polymère, ce qui permet une bonne dissociation d'une large gamme de sels de lithium [126].

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous focaliser sur les électrolytes polymères solides SPEs à base de poly (oxyde d'éthylène) (POE).

2.2.1 Caractéristiques requises pour un électrolyte polymère solides SPE

Les différentes propriétés nécessaires à un électrolyte SPE performant ainsi que les méthodes pour les caractérisées sont présentées ci-dessous.

La conductivité ionique : c'est l'une des propriétés les plus importantes pour étudier le mécanisme de transport des ions Li^+ dans la matrice polymère. Pour un électrolyte de bonnes performances, une conductivité de 10^{-3} $S.cm^{-1}$ à température ambiante, ou plus est requise. La méthode la plus courante pour mesurer cette conductivité ionique est la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Après avoir placé l'électrolyte solide entre deux électrodes inertes, généralement en acier inoxydable (SS pour *Stainless Steel*) pour créer une cellule symétrique SS/Electrolyte polymère/SS, un spectre d'impédance dit de « Nyquist » est obtenu (Figure 16). Ce tracé est fait dans le plan complexe avec la partie imaginaire -Im (Z) en ordonnée, et la partie réelle, Re (Z), en abscisse. Le spectre classique correspond généralement à un demi-cercle dans la région des hautes fréquences et une ligne droite verticale dans la région de faibles fréquences. On détermine la résistance R de l'électrolyte grâce au spectre.

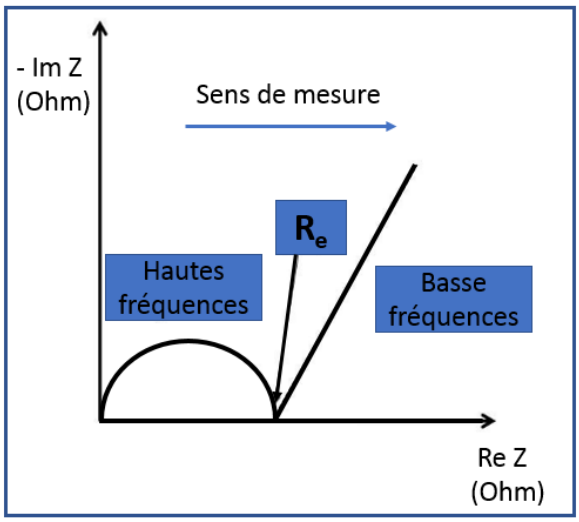


Figure 16: Exemple de diagramme de Nyquist.

La conductivité ionique est déduite par la formule **:**

$$\sigma = \frac{L}{R*A} \qquad \text{(Eq I.11)}$$

où L (cm) est l'épaisseur de l'électrolyte polymère, A (cm^2) est la surface de contact entre les deux plaques en acier inoxydable et R est la résistance de l'électrolyte en ohm (Ω) obtenu à partir de la modélisation de diagramme d'impédance.

Le nombre de transport des ions Li^+ : Dans un électrolyte, le transport ionique se fait par le déplacement des ions positifs et négatifs simultanément. Dans le cas des électrolytes pour batterie lithium, le nombre de transport $\boldsymbol{t}^+$ est défini par la fraction due à la mobilité des ions Li^+ suivant la relation [127] :

$$\boldsymbol{t}^+ = \frac{\mu_{Li^+}}{\mu_{Li^+} + \mu_{anion}} \qquad \text{(Eq I.12)}$$

Une valeur élevée (proche de 1) de $\boldsymbol{t}^+$ est souhaitable dans un électrolyte solide afin de limiter le gradient de concentration entre les électrodes qui entraine l'apparition des dendrites dans le cas des batteries lithium métal [128]. Il existe plusieurs méthodes de détermination du nombre de transport $\boldsymbol{t}^+$. Citons par exemple, la méthode par suivi de polarisation proposée par Bruce *et al.* [127]. L'électrolyte est placé entre deux électrodes en lithium pour former une cellule symétrique Li/Electrolyte polymère/Li. La résistance de la cellule est mesurée par SIE avant et après polarisation. La variation du courant est mesurée jusqu'à sa stabilisation avant et après polarisation. Le $\boldsymbol{t}^+$ est alors calculé par la relation :

$$\boldsymbol{t}^+ = \frac{I_f(\Delta V - R_0.I_0)}{I_0(\Delta V - R_f.I_f)} \qquad \text{(Eq I.13)}$$

avec I_0 et I_f sont le courant initial et final, R_0 et R_f sont les résistances d'interface initial et finale et ΔV la tension de polarisation appliquée (Figure 17).

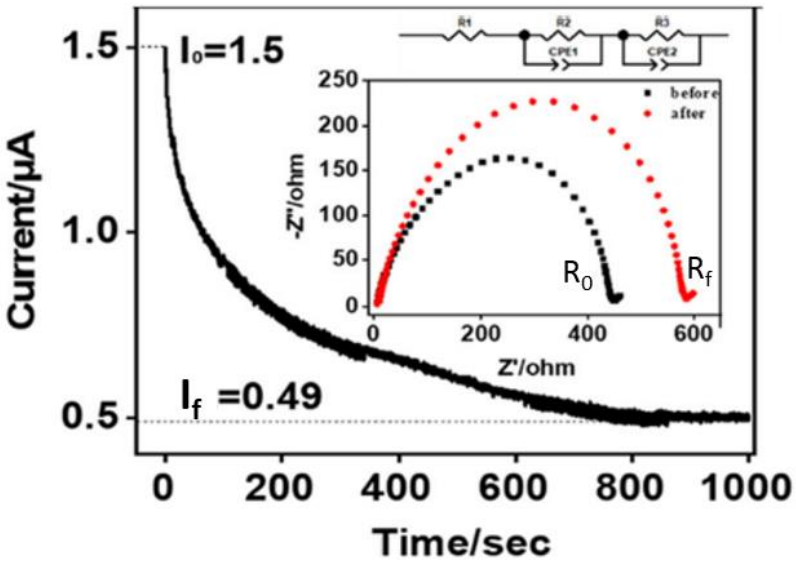


Figure 17 : Courbe de polarisation d'un électrolyte polymère, et les spectres d'impédance avant et après cette polarisation [129].

La stabilité électrochimique : la fenêtre de stabilité électrochimique d'un électrolyte représente la plage de potentiel dans laquelle l'électrolyte n'est pas électrochimiquement actif, c'est-à-dire qui reste stable durant le cyclage de la batterie. Cette fenêtre est bornée par les potentiels d'oxydation à haut potentiel, et de réduction à bas potentiel de l'électrolyte. La fenêtre de stabilité électrochimique peut être mesurée en cellule à deux ou à trois électrodes, en configuration asymétrique Li/ Electrolyte polymère/SS, via des mesures de voltamétrie cyclique (CV, *Cyclic Voltammetry*) ou de voltamétrie à balayage linéaire (LSV, *Linear Sweep Voltammetry*) [130].

La stabilité thermique : pour un électrolyte, la stabilité thermique est importante afin d'assurer le fonctionnement de la batterie dans des conditions de température élevée. Une stabilité thermique idéale (150°C ou plus) permet l'utilisation de l'électrolyte dans les conditions extrêmes et d'éviter les dangers d'explosion de batterie (en cas de court-circuit). La stabilité thermique des SPEs est généralement testée par des analyses thermogravimétriques (ATG).

La stabilité mécanique : l'électrolyte polymère jouant le rôle d'un séparateur doit être structurellement stable après son positionnement dans la batterie et il doit garder ses dimensions afin d'assurer la séparation des deux électrodes. Il doit également présenter une certaine robustesse afin d'inhiber efficacement la croissance des dendrites dans la batterie lithium métal. La stabilité mécanique des SPEs est généralement évaluée par des tests de traction et des tests

rhéologiques (élasticité du polymère), afin de définir certaines propriétés mécaniques telles que le module d'Young, et l'allongement à la rupture [131].

Test en batterie : il correspond à l'étude complète des caractéristiques de l'électrolyte en mode de fonctionnement réel (batterie). Des cycles charge-décharge basés sur une méthode galvanostatique sont réalisés dans une cellule complète comprenant l'électrolyte polymère et deux électrodes. Des matériaux d'électrodes couramment utilisées sont le lithium métal pour l'électrode négative et le $LiFePO_4$ pour l'électrode positive. Ce test permet de définir plusieurs paramètres tels que la capacité de charge et décharge ainsi que l'efficacité du cyclage avec l'électrolyte considéré pour des matériaux d'électrodes connus [132].

2.2.2 Pourquoi le POE comme électrolyte ?

Bien qu'un nombre important de polymères aient été testés comme électrolytes solides pour batterie lithium, aucun n'a montré des propriétés supérieures à celles du poly (oxyde d'éthylène) (POE) en termes de capacité de dissociation de sels et de conductivité ionique. Le nom commun du polymère est le POE, lorsque la masse molaire de polymère est supérieur à 20000 $g.mol^{-1}$, et il est appelé poly (éthylène glycol) (PEG) lorsqu'elle est inférieure à 20000 $g.mol^{-1}$ [133]. C'est un polymère semi-cristallin, contenant, à température ambiante, une partie cristalline et une partie amorphe. Il est constitué de la répétition des unités éthers appelé oxyde d'éthylène OE (Figure 18). Il possède une température de transition vitreuse T_g (température de passage entre l'état vitreux dur à l'état viscoélastique où les chaînes sont flexibles) aux alentours de -60 °C et une température de fusion de proche 65 °C [134]. Grâce aux groupements éthers donneurs situés proche les uns des autres lui conférant une bonne constance diélectrique (ε = 8), ce polymère permet une bonne dissociation d'une large gamme de sels de lithium [126]. De plus, la valeur de la T_g offre une flexibilité de chaines, responsable du transport des ions au sein du complexe polymère-sel de lithium. Le POE est stable électrochimiquement jusqu'à 3.8 V *vs* Li/Li^+, ce qui permet de préparer des batteries de tensions élevées et, donc, de forte densité d'énergie.

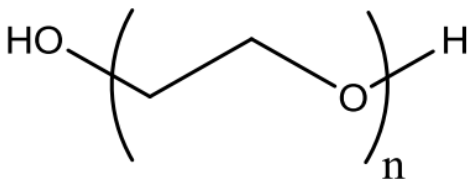


Figure 18: Structure du POE.

2.2.3 Mécanisme de conduction ionique dans les l'électrolytes polymères solide SPE à base de POE :

La conduction ionique dans une matrice POE s'effectue grâce aux mouvements segmentaires des chaînes (contraction-relaxation des chaines) par un mécanisme appelé « saut ». Comme nous l'avons vu précédemment, le sel de lithium se dissocie dans la matrice POE grâce aux interactions des groupements éthers [134] avec les ions Li^+. Après la dissociation du sel, le cation Li^+ sera complexé avec 3 à 5 atomes d'oxygènes donneurs, pour former un site de coordination [134], [135]. La mobilité des chaînes entraine déplacement des Li^+ par saut entre les différents sites de complexation (Figure 19). Ce phénomène de saut peut être réalisé le long d'une même chaîne polymère appelé intra-chaîne, ou bien entre deux chaînes, appelé inter-chaine [136]. Le transport ionique étant assuré par la mobilité de chaînes, il est présent essentiellement dans la partie amorphe du polymère où les chaînes sont flexibles, au-delà de la température de transition vitreuse Tg. Comme la conduction ionique n'a uniquement lieu que dans la région amorphe du POE, la conductivité ionique de l'électrolyte à température ambiante est donc limitée par sa semi-cristallinité.

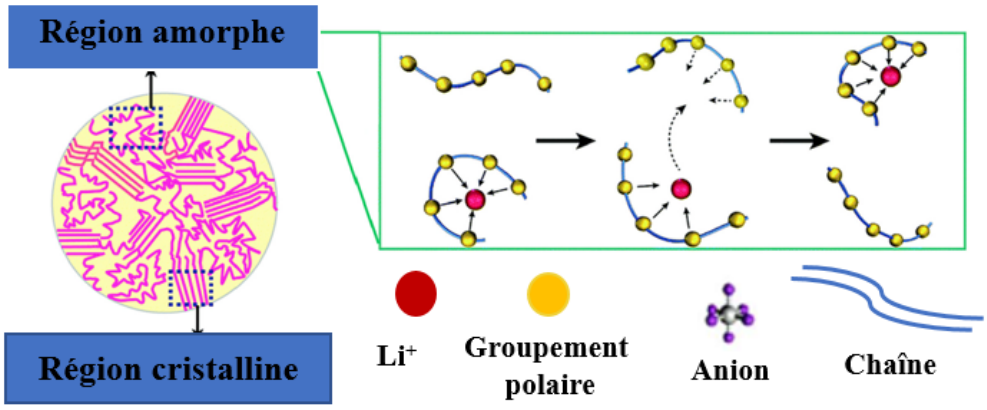


Figure 19 : Mécanisme de transport des ion Li^+ au sein d'un électrolyte de type POE [136].

2.3 Etat de l'art des SPEs à base de POE

Depuis l'utilisation du complexe POE-sel de lithium comme SPE pour batterie par Armand *et al. en 1978* [118], un nombre important de chercheurs se sont intéressés aux propriétés de ce matériau. Plusieurs systèmes, PEO-LiX ont ainsi été explorés, en changeant à la fois le sel et le rapport molaire n_{OE}/n_{Li^+}, rapport du nombre de mole des unité OE sur le nombre de mole des ions Li^+, qui est l'inverse de la concentration. Les sels étudiés pour les SPEs à base POE sont généralement ceux dont la charge de l'anion est fortement délocalisé, ce qui assure une meilleure dissociation cation/anion, et dont l'anion est de grande taille car cela diminue

l'énergie de réticulation du sel et favorise ainsi le transport des cations [26]. Cependant, il faut aussi que le sel présente la plus faible toxicité et soit le moins cher possible. Parmi les plus sels connus dans la littérature, ceux à base de sulfonimidure sont largement utilisés, notamment le lithium bis(trifluoromathansulfonyl)imide (LiTFSI) [26]. Ce dernier, possède un large anion $TFSI^-$ qui conduit à une forte délocalisation de la charge négative sur les 4 atomes d'oxygène et sur l'atome d'azote (Figure 20a). Ceci favorise la bonne dissociation du sel et permet donc d'avoir de bonnes performances en termes de conductivité. De plus, le LiTFSI possède une bonne stabilité électrochimique. Le seul inconvénient du LiTFSI est son incompatibilité chimique avec les collecteurs de courant en aluminium, dû à la complexation des anions $TFSI^-$ avec Al^{3+} [137].

Lascaud *et al.*[138], ont mené une étude comparative d'un POE (Mn= 4.10^3 $g.mol^{-1}$) dans lequel sont dissous différents sels de lithium : $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI), $LiN(CF_3CO)_2$, $Li[CF_3SO_2N(CH_2)_3OCH_3]$ (LiMPSA), et $LiClO_4$. Il a été montré que le complexe POE-LiTFSI montre une meilleure conductivité (10^{-3} $S.cm^{-1}$ à 80 °C) par rapport aux autres sels sur toute la plage de températures étudiée (60-100 °C) (Figure 20b). Un résultat similaire a été trouvé récemment par Gafurov *et al.* qui ont comparé la conductivité de PEG (Mn=1500 $g.mol^{-1}$) avec LiTFSI et LiSCN [139].

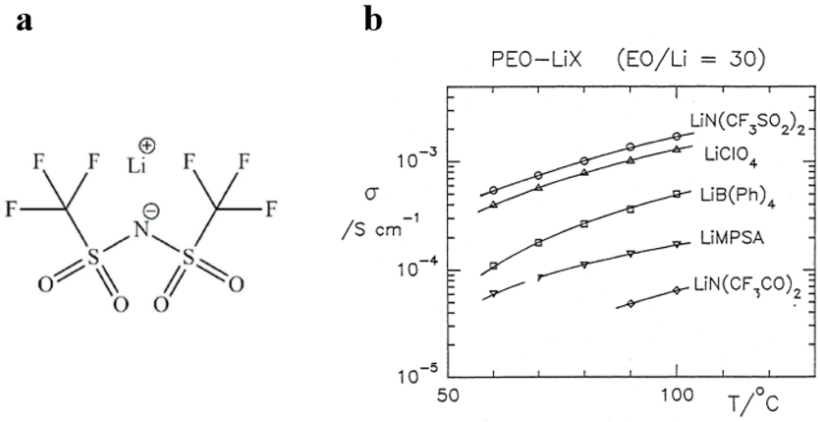


Figure 20: a) Structure chimique du LiTFSI, b) Conductivité ionique du POE avec différents sel pour un rapport n_{OE}/n_{Li^+} = 30 entre 60 °C et 100 °C [138].

La concentration en sel de lithium est aussi un paramètre important influençant la conductivité. Vallée *et al.* [140] ont étudié la conductivité du complexe POE-LiTFSI (Mn = 4.10^3 $g.mol^{-1}$) pour différentes concentrations en sel. Les résultats ont montré que la conductivité augmente avec la concentration en sel de lithium du fait de l'augmentation du nombre de Li^+ (porteur de charge) jusqu'à un optimum situé autour du rapport n_{OE}/n_{Li^+} = 25.

Au-delà de cette concentration la conductivité diminue, en raison de la diminution de la mobilité des ions. Celle-ci est due à la formation de paires d'ions et à la réticulation des chaînes polymères [141]. Cet optimum de concentration en lithium varie en fonction de la masse molaire du polymère.

La masse molaire de POE est également un facteur influençant la conductivité du complexe POE-Sel de lithium. Ainsi, Teran *et al.* [142] ont étudié une large série de POE de différentes masses molaires dans lesquels est dissous le sel LiTFSI (Figure 21). Ils ont montré que la conductivité diminue lorsque la masse molaire du polymère augmente jusqu'à une masse molaire dite critique, au-delà de laquelle, la conductivité reste stable. Cette masse molaire critique est similaire pour les trois différentes températures étudiées et elle est situé entre 3 à 8 $kg.mol^{-1}$. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler avec des PEG de faibles masses molaires, allant de 300 à 1000 $g.mol^{-1}$.

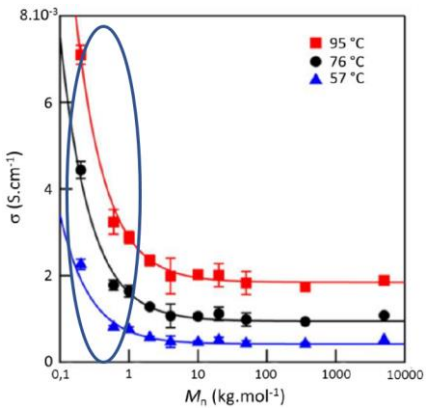


Figure 21 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la masse molaire du POE dans lequel est dissous le LiTFSI, n_{OE}/n_{Li^+} =12, à trois température différentes [142].

Comme présenté précédemment, le mécanisme de transport ionique dans la matrice POE est assuré par la mobilité des chaines de polymère dans la région amorphe. Le POE étant un polymère semi-cristallin, il présente des valeurs faibles de conductivités, environ 10^{-7} $S.cm^{-1}$ pour des températures en dessous de la température de fusion (proche 65 °C) [134] où les zones amorphes et cristallines co-existent [143]. A des températures supérieures à sa température de fusion, il perd ses propriétés mécaniques (le polymère devient visqueux), rendant son application limitée. Plusieurs stratégies ont été proposées et étudiées afin d'augmenter la conductivité des électrolytes à base de POE à température ambiante tout conservant ses propriétés mécaniques : la synthèse de réseaux réticulés et de copolymères [144], [145], l'ajout

de plastifiants organiques et la dispersion de charges inorganiques dans les SPEs, appelé électrolytes polymères composites CPEs pour Composite Polymer Electrolytes [26], [146], [147]. Notre travail s'inscrit dans le contexte des électrolytes polymères composites CPEs. L'état de l'art de ces électrolytes est développé dans la section suivante.

2.3.1 Les électrolytes composites CPEs

Des charges inorganiques peuvent être ajoutées au SPEs afin d'améliorer la conductivité notamment à des températures proches de l'ambiante et de garantir de bonnes propriétés mécaniques de l'électrolyte même à des températures élevées. Ces charges peuvent être divisées en deux catégories : les charges conductrices ioniques et les charges inertes. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons principalement aux charges inertes.

Ajout de charges conductrices ioniques : ce sont des matériaux qui possèdent des ions lithium dans leur structure [148] et qui sont ajoutés comme charges dans les matrices en polymère POE [149]. Plusieurs familles de charge conductrices ioniques ont été reportées dans la littérature : $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ [150]–[152], $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ [153], NASICON $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ [154], et $Li_{10}GeP_2S_{12}$ [148].

Ajout de charges inertes : divers charges inorganiques inertes ont été utilisées dans les composites, notamment des oxydes tels que SiO_2 [37], [155], Al_2O_3 [156], ZrO_2 [157], TiO_2 [158] et ZnO [159]. En effet, leurs effets bénéfiques sur la conductivité, les propriétés mécaniques ou la stabilité thermique ont été reportés dans la littérature [160]. Concernant la conductivité ionique, il a été proposé que la présence de ces charges augmente la proportion de la phase amorphe (par rapport à la phase cristalline) en empêchant la réorganisation des segments polymères [161], [162]. De plus, les charges offrent de nouveaux chemins de conduction des ion Li^+ à l'interface charge/polymère en raison des interactions de type acide-base de Lewis entre les groupes polaires des charges et les espèces ioniques des complexes sel-polymère (Figure 22) [163], [164].

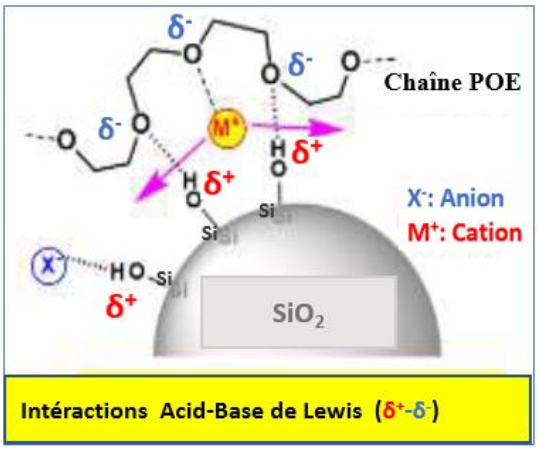


Figure 22 : Illustration des interactions de surfaces entre SiO_2 et la complexe POE-Sel de lithium [165].

Les premiers travaux sur les électrolytes polymères composites publiés en 1982 par Weston *et al.* [166], [167] avaient pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte POE. Il a été montré que l'ajout de 10 % en volume de nanoparticules d'Al_2O_3 à une membrane en POE-$LiClO_4$ (Mn = 4.10^6 g.mol^{-1}), a amélioré significativement la stabilité mécanique de la membrane. À la suite de ces travaux, beaucoup de chercheurs se sont intéressés à l'étude des composites et une grande variété de charges ont été testées. Croce *et al.* [164] ont ainsi étudié l'effet de la présence d'un groupe fonctionnel sur la surface des nanoparticules d'Al_2O_3 sur la conductivité ionique du composite. Des nanoparticules d'Al_2O_3 avec des caractères de surface différents (acide, neutre et basique), ont été ajoutées dans l'électrolyte POE-LiFSI (Figure 23). Une amélioration de la conductivité (de 10^{-7} à $1{,}2.10^{-6}$ S.cm^{-1} à température ambiante) a été observée pour les nanoparticules « acides et neutres » tandis que les particules « basiques » n'ont pas eu d'effet sur la conductivité. Les auteurs ont émis l'hypothèse que cela soit dû au fait que les groupements OH présents à la surface des nanoparticules 'acides et neutres' forment des liaisons d'hydrogènes avec l'anion FSI^- et avec les groupements éthers de POE. Ceci favoriserait la dissociation du sel et affaiblirait les liaisons Li^+-POE, facilitant la mobilité des ions Li^+. A l'inverse, les nanoparticules basiques pauvres en fonctions OH de surface, n'interagissent qu'avec les ions Li^+ (Figure 23). Une autre étude portant sur le complexe POE-$LiClO_4$ (Mn = 10^6 g.mol^{-1}), a montré que l'ajout de nanoparticules d'Al_2O_3 et de TiO_2 améliore la conductivité de l'électrolyte augmentant de 5.10^{-8} S.cm^{-1} à 1.10^{-5} S.cm^{-1} et à 6.10^{-4} S.cm^{-1}, à 30°C, après l'ajout de 10% en masse de nanoparticules d'Al_2O_3 et de TiO_2, respectivement [168].

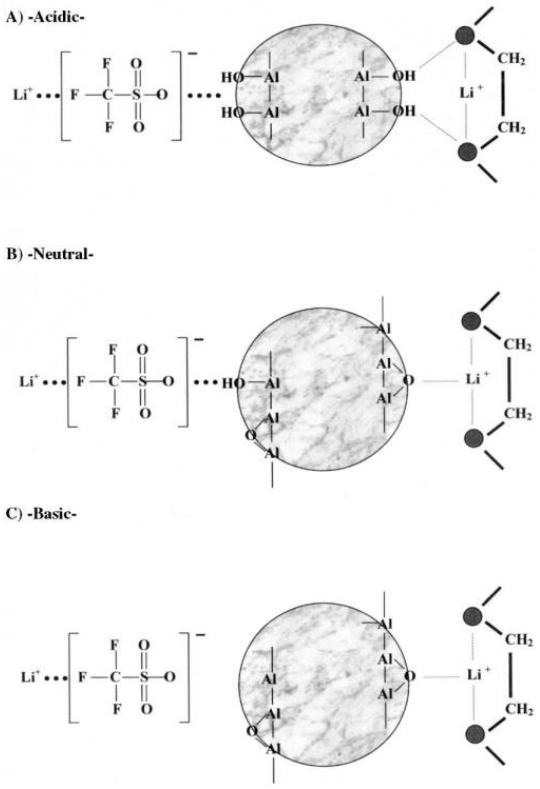


Figure 23 : Illustration des interactions de surface entre trois formes de charges Al_2O_3 nanométriques dispersées et le complexe PEO-LiSO3CF3. (A) Al_2O_3 acide ; (B) Al_2O_3 neutre; (C) Al_2O_3 basique [164].

Notre étude concerne l'utilisation de la silice comme charge. Ainsi, le paragraphe suivant est-il consacré aux CPEs à base de particules de SiO_2, poreuse et non poreuse.

2.3.2 Les CPEs à base de SiO_2

Comme pour les particules d'Al_2O_3 et de TiO_2, des études ont montré que dans le cas de l'ajout de nanoparticules de silice, la présence de groupements OH à la surface des particules a un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques de l'électrolyte composite en raison des interactions fortes entre les OH et le polymère et aussi sur la stabilité de l'interface électrolyte-électrode en lithium métallique. Jian *et al.* [155] ont étudié l'effet de l'ajout des particules de silice avec une chimie de surface présentant des taux différents de groupements Si-OH. Ils ont montré que les silices avec un taux élevé de groupements silanol offrent une meilleure stabilité d'interface électrolyte-électrode en lithium métal par rapport à ceux avec un faible taux. Récemment, Ji Hu *et al.* [169] ont rapporté que l'ajout de 10 % en masse de nanotubes de silice dans le complexe POE-LiTFSI (Mn = 6.10^5 g.mol^{-1}, n_{OE}/n_{Li^+} = 16) améliore la conductivité de deux ordres de grandeur ($6{,}13.10^{-8}$ S.cm^{-1} à $1{,}07.10^{-6}$ S.cm^{-1} à 30°C). Cette amélioration a été

expliquée par la présence d'interactions de type acide-base de Lewis entre les groupements silanols de la silice et les atomes oxygènes de la chaine POE, créant une conduction à l'interface POE-Silice. De plus, la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) est abaissée de -24,5°C pour le POE-LiTFSI à -51,3°C pour POE-LiTFSI-SiO_2, ce qui induit une meilleure flexibilité des chaines et donc une meilleure mobilité des ions Li^+.

Ajout de silices mésoporeuses

Les silices mésoporeuses (SMP) ont été utilisées en tant que charges pour les matériaux composites en raison de leurs nombreux avantages, notamment leur fonctionnalité de surface (silanol), leur facilité de synthèse sous diverses formes (particules, fibres, nanotubes, etc.) ainsi que leur structure poreuse bien organisée et facilement fonctionnalisable. Jingyu Xi *et al.* ont montré que la taille et la porosité des particules joue un rôle important sur les propriétés de conduction : l'ajout de particules de silices mésoporeuses telles que MCM-41, SBA-15 multiplie la conductivité d'un facteur deux par rapport aux particules non poreuses (Figure 24). Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ce phénomène : i) la présence d'interactions acide-base de Lewis sur la surface interne des pores en plus de la surface externe de la silice mésoporeuse, ce qui donne lieu à des chemins supplémentaires pour le transport du Li^+ à l'interface, ii) les SMPs empêchent la réorganisation des bouts de chaînes de PEO qui ont été insérés dans l'entrées des pores, ce qui diminue encore la cristallinité du polymère et augmente la flexibilité des chaînes [170].

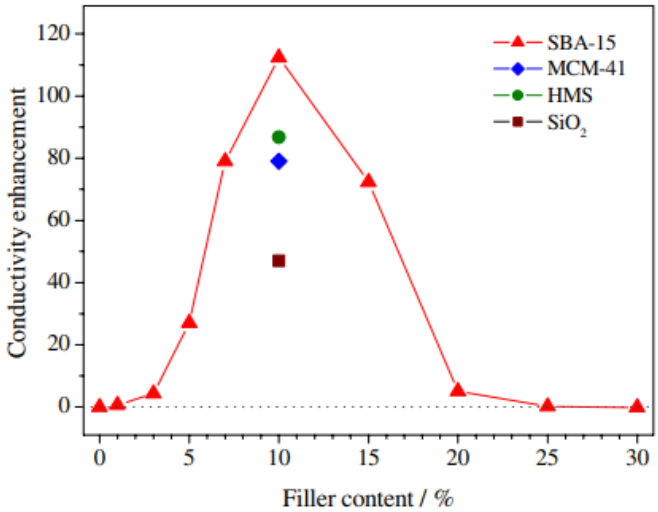


Figure 24 : Évolution de la conductivité à 25°C en fonction du taux massique en charge inorganique, pour différents types de silice [170].

Comme le montre la Figure 24, la conductivité augmente avec le taux de particules de SBA-15 ajouté jusqu'à un optimum de 10 % en masse ; au-delà de cette valeur la conductivité diminue. Cela est dû à l'agrégation des particules, qui diminue la mobilité des chaînes et forme des barrières de conduction. De plus, les faibles interactions des particules agrégées avec les chaînes POE engendrent des phénomènes de séparation de phase et donc de dégradation de propriétés mécaniques du composite. Ainsi, il existe une valeur maximale de la quantité de particules ajoutée, au-delà de laquelle la conductivité du composite diminue. Le taux optimal dépend du type et de la taille des particules [26], [164], [169], et est généralement compris entre 5 et 15 % en masse.

Pour surmonter ces inconvénients, deux approches ont été étudiées : la synthèse *in situ* de la silice dans le polymère et le greffage du polymère sur la surface de la silice. Les deux approches montrent une meilleure dispersion des particules et donc une meilleure homogénéité des CPEs [123], [171]–[175]. Par exemple, le CPE contenant des particules de type MCM-41 ou de type SBA-15 modifié avec du γ-glycidoxypropyltriméthoxy silane (GPTMS) (Figure 25) présentent des valeurs de conductivité ionique plus élevées par rapport aux silices non modifié [172], [176] à toutes les températures testées (de 30 à 80°C). A 40°C, des conductivités de 10^{-4} S.cm^{-1} pour 10 wt. % SBA-15-GPTMS et 7.10^{-6} S.cm^{-1} pour 10 wt. % SBA-15 ont été rapportés. Cette amélioration s'explique par : i) les groupes GPTMS attachés à la surface de la silice qui servent de centre de réticulation pour les chaînes PEO, ce qui améliore grandement l'interaction entre la silice et les segments PEO, ii) les atomes d'oxygène dans le GPTMS sont des bases de Lewis supplémentaires, ce qui entraîne une coordination plus favorisée entre les ions Li^+ et les atomes d'oxygène [172] (Figure 25).

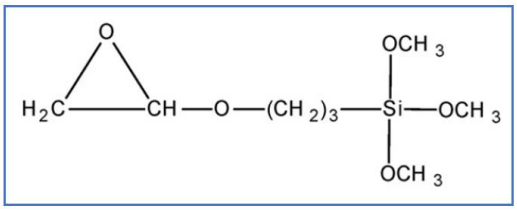


Figure 25: Structure chimique du groupement GPTMS [172].

Récemment, Hui Zhan *et al.* [177], ont élaboré des composites à base POE et de silices mésoporeuses modifiées en surface par une fonction vinyle. La dispersion de 10 % en masse de ces particules poreuses fonctionnalisées dans une matrice POE-LiTFSI (Mn = 10^6 g.mol^{-1}) montre une bonne homogénéité et une bonne amélioration de la conductivité. Des conductivités

de 5,1.10^{-4} S.cm^{-1} et 1,3.10^{-4} S.cm^{-1} sont obtenue à 60°C avec l'ajout des particules de silice fonctionnalisée et non fonctionnalisée respectivement [177].

Enfin, la synthèse *in situ* en une seule étape de la silice dans la matrice polymère est l'une des approches les plus utilisées pour réaliser des composites présentant une dispersion homogène de la silice dans la matrice polymère. Elle est obtenue par l'incorporation d'un précurseur de silice (alcoxyde de silicium) dans le polymère. Ce précurseur se transforme ensuite *in situ* en silice via une réaction sol-gel [178]–[180]. Lin *et al.* [181] ont rapporté la synthèse *in situ* de particules de silice dans une matrice de POE (Mn = 10^5 g.mol^{-1}). Des particules dispersées bien homogènes dans une matrice POE-Sel de lithium ont été obtenues via le contrôle de l'hydrolyse du précurseur de silice Une forte réduction de la cristallinité de POE a été observée. La conductivité de cette électrolyte composite synthétisé *in situ* avec 10 % en masse de silice est de 4,4.10^{-5} S.cm^{-1} à 30°C. Elle est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du composite préparé en dispersant les particules de silice De plus, la stabilité électrochimique est améliorée par rapport au composite obtenu par dispersion directe de particules préparées séparément.

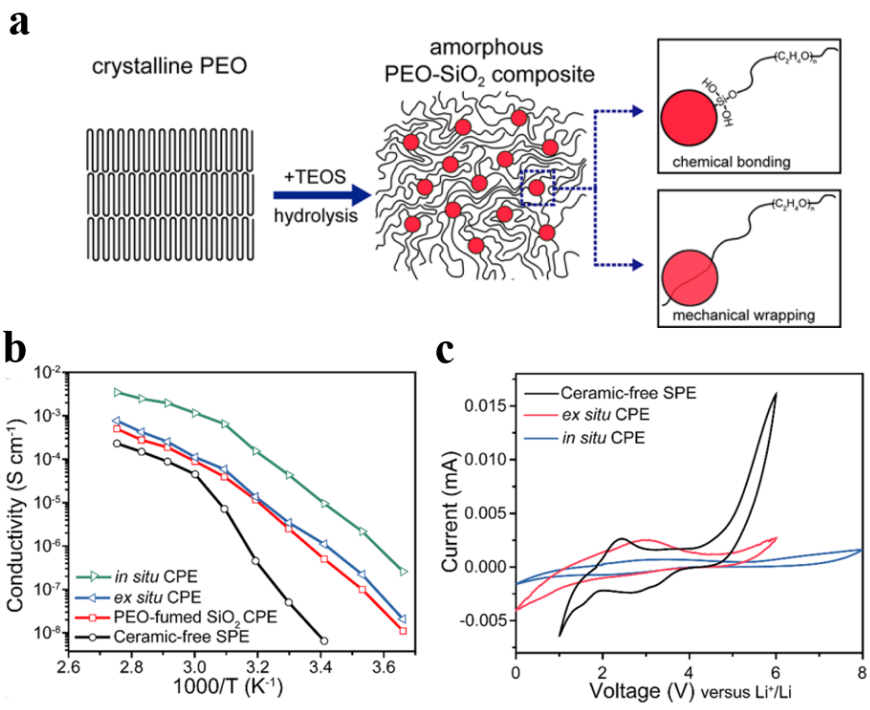


Figure 26 : a) Représentation schématique de la procédure de préparation *in situ* et des mécanismes d'interaction entre les chaînes de PEO et les particules de SiO_2, b) conductivité en fonction de la température des différents composites, c) fenêtre électrochimiques des différents composites [181]

Jung *et al.* ont rapporté la synthèse d'un composite PEG-$LiClO_4$-SiO_2 (Mn=2000 $g.mol^{-1}$) avec un taux en silice élevé de 35 % massique. Ce composite a été préparé par réaction sol-gel *in situ*, en utilisant un PEG fonctionnalisé avec du triéthoxysilane et du TEOS [179]. Une conductivité de $1{,}2.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ à 35 °C a été obtenue. Cependant, les propriétés mécaniques sont limitées en raison de la faible masse molaire du polymère. Récemment, Mezzomo *et al.* ont synthétisé un CPE à base de nanoparticules de silice, avec un taux de charge en silice allant jusqu'à 23 % en masse. Ce CPE présente de bonnes compatibilité et homogénéité des deux phases. Une conductivité de 1.10^{-5} S cm^{-1} à température ambiante a été mesurée [182].

L'utilisation de ces charges inorganiques notamment les particules de SiO_2 permet donc d'améliorer les propriétés de conductivité ionique et les propriétés mécaniques des électrolytes composites. Cependant, une meilleure maitrise des paramètres (nature et taille de particules, porosité, compatibilité des particules, chimie de surface des particules), ainsi qu'une meilleure maitrise des synthèses *in situ* et de modification de surface de particules sont nécessaires afin d'améliorer encore les propriétés des électrolytes composites.

Un nouveau type d'électrolytes étudié sont les électrolytes « *polymer-in-ceramic* », dans lequel l'électrolyte polymère est incorporé dans une matrice inorganique. Notre étude s'inscrit précisément dans ce contexte peu exploité.

2.3.3 Vers des électrolytes « polymer-in-ceramic »

Cette approche consiste à étudier l'utilisation de réseaux interpénétrés, dans lesquels une phase est la phase conductrice ionique et l'autre phase est une phase non conductrice qui fournit les propriétés mécaniques et assure la stabilité dimensionnelle de l'électrolyte. Cette approche est appelée « *polymer-in-ceramic* ». Dans ce contexte, Syzdek *et al.* ont mesuré une conductivité de 10^{-5} $S.cm^{-1}$ à température ambiante en confinant de petites chaînes de (PEG-DME) poly (éthylène glycol) diméthyl éther de 1000 $g.mol^{-1}$, dans des feuillets d'alumine, avec une composition de 75% en masse de phase non conductrice [183], [184]. Ils ont étudié la conductivité en dessous de la température ambiante et ont montré que le polymère est amorphe à l'interface avec l'alumine, même à basse température, ce qui permet de conserver une bonne conductivité. Récemment, Wang *et al.*, ont mis en évidence que la conductivité de pastilles hybrides composées de PEG (800 $g.mol^{-1}$) confinées dans des cadres organiques covalents (COF pour Covalent Organic Frameworks) poreux est de $1{,}4.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ à 30 °C [185]. La silice poreuse, avec sa structure ordonnée, ses bonnes propriétés mécaniques et sa bonne stabilité interfaciale avec le lithium métallique [155], [169], a un bon potentiel pour être utilisé comme

hôte dans un réseau interpénétré par une phase conductrice ionique. A notre connaissance, peu d'études rapportent l'utilisation de SMPs en utilisant une telle stratégie [186]. Ainsi, des particules de silices poreuses ont été utilisées par Zhan *et al*., pour fabriquer un électrolyte solide constitué d'une pastille de silice mécaniquement robuste imbibée d'un liquide ionique. Une conductivité ionique à température ambiante de 10^{-4} S.cm^{-1} a été reportée ainsi qu'une bonne résistance à la formation de dendrites [186].

3 Approche de l'étude

Dans ces travaux de thèse, nous avons combiné les deux approches, celle des électrolytes composites et celle des électrolytes « *polymer-in-ceramic* », pour en développer une nouvelle permettant l'élaboration d'un électrolyte solide hybride à base de silice poreuse et de polymère, contenant une fraction massique plus élevée de silice que de polymère. Dans cette approche, le complexe polymère-sel de lithium (PEG-LiTFSI) est entièrement intégré dans la matrice de silice mésoporeuse qui offre un support mécanique à l'électrolyte. La matrice en silice mésoporeuse a été choisie, en raison de sa facilité de synthèse sous diverses morphologies (films, poudres) ainsi que sa structure poreuse bien organisée et facilement fonctionnalisable, De plus, son utilisation en tant que charge dans les électrolytes polymères est déjà rapporté dans la littérature et elle possède une bonne stabilité avec les polymères et le lithium métal. Nous avons choisi le PEG pour fonctionnaliser la matrice de silice, car, comme décrit dans la littérature, ce polymère dissocie de fortes concentrations en sel de lithium et il a déjà montré de bonnes propriétés de conductivité ionique par rapport aux autres polymère étudiés. Le polymère sera incorporé dans la matrice de silice par imprégnation car c'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre. Nous avons également choisi de travailler avec des PEG présentant de courtes chaînes (300, 600, 1000 g.mol^{-1}) afin de faciliter la fonctionnalisation de l'intérieur des pores et car les PEG à courtes chaînes ont un faible degré de cristallinité. Enfin, le LiTFSI été choisi, car il possède un large anion TFSI$^-$ qui conduit à une forte délocalisation de la charge négative, ceci qui favorise la bonne dissociation du sel et permet donc d'avoir de bonnes performances en termes de conductivité. De plus, le LiTFSI possède une bonne stabilité électrochimique. Dans ce travail de thèse, deux morphologies de silices hybrides ont été étudiées : sous forme de pastilles (poudres compressées) et sous forme de films minces. Les poudres seront synthétisées par voie sol-gel classique tandis que les films minces seront synthétisés par sol-gel assisté par électrochimie. Les travaux réalisés sur ces deux morphologies font l'objet des deux prochains chapitres : le chapitre 2 pour les pastilles et le chapitre 3 pour les films.

4 Références

[1] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/PAC198557040603/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

[2] C. Brinker and S. George, "Sol-Gel Science," *Sol-Gel Science*. 1990, doi: 10.1016/c2009-0-22386-5.

[3] C. Brinker and S. George, *Sol-Gel Science Academic*. Academi Press, 2013.

[4] W. Wang, X. Yang, Y. Fang, J. Ding, and J. Yan, "Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage," *Appl. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 1479–1483, 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2008.12.004.

[5] H. Dislich, "Technical Conversion of Alkoxides to Oxides, Yesterday, Today and Tomorrow—illustrated by examples taken from the sol-gel dip coatings on glass," in *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, Springer Netherlands, 1988, pp. 236–249.

[6] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, Jan. 1968, doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.

[7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nat. 1992 3596397*, vol. 359, no. 6397, pp. 710–712, 1992, doi: 10.1038/359710a0.

[8] Q. Huo *et al.*, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nat. 1994 3686469*, vol. 368, no. 6469, pp. 317–321, 1994, doi: 10.1038/368317a0.

[9] Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, "Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 1147–1160, 1996, doi: 10.1021/CM960137H/ASSET/IMAGES/LARGE/CM960137HF00019.JPEG.

[10] S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, and F. Schüth, "Oil-Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures," *New Ser.*, vol. 273, no. 5276, pp. 768–771, 1996.

[11] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *Science (80-.).*, vol. 267, no. 5199, pp. 865–867, 1995, doi: 10.1126/SCIENCE.267.5199.865.

[12] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric sufactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998, doi: 10.1021/JA974025I/SUPPL_FILE/JA6024.PDF.

[13] D. Zhao *et al.*, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science (80-.).*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, Jan. 1998, doi: 10.1126/SCIENCE.279.5350.548.

[14] E. Rastegari *et al.*, "An Update on Mesoporous Silica Nanoparticle Applications in Nanomedicine," *Pharm. 2021, Vol. 13, Page 1067*, vol. 13, no. 7, p. 1067, Jul. 2021, doi: 10.3390/PHARMACEUTICS13071067.

[15] J. L. Blin, A. Léonard, and B. L. Su, "Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3542–3553, 2001, doi: 10.1021/CM0011965/ASSET/IMAGES/LARGE/CM0011965F00008.JPEG.

[16] J. R. Matos *et al.*, "Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: Structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 3, pp. 821–829, Jan. 2003, doi: 10.1021/JA0283347/SUPPL_FILE/JA0283347-2_S1.PDF.

[17] T. Heikkilä *et al.*, "Mesoporous silica material TUD-1 as a drug delivery system," *Int. J. Pharm.*, vol. 331, no. 1, pp. 133–138, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.IJPHARM.2006.09.019.

[18] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, and D. Zhao, "Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers," *Chem. Commun.*, vol. 24, no. 24, pp. 2726–2727, Dec. 2001, doi: 10.1039/B107640J.

[19] J. Jammaer, A. Aerts, J. D'Haen, J. W. Seo, and J. A. Martens, "Convenient synthesis of ordered mesoporous silica at room temperature and quasi-neutral pH," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 44, pp. 8290–8293, Nov. 2009, doi: 10.1039/B915273C.

[20] V. Polshettiwar, D. Cha, X. Zhang, and J. M. Basset, "High-Surface-Area Silica Nanospheres (KCC-1) with a Fibrous Morphology," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 50, pp. 9652–9656, Dec. 2010, doi: 10.1002/ANIE.201003451.

[21] E. Febriyanti *et al.*, "Further Insight into the Definite Morphology and Formation Mechanism of Mesoporous Silica KCC-1," *Langmuir*, vol. 32, no. 23, pp. 5802–5811, Jun. 2016, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.6B00675/SUPPL_FILE/LA6B00675_SI_001.PDF.

[22] P. Yan, X. Zhang, X. Wang, and X. Zhang, "Controllable Preparation of Monodisperse Mesoporous Silica from Microspheres to Microcapsules and Catalytic Loading of Au Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 36, no. 19, pp. 5271–5279, May 2020, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.0C00629/ASSET/IMAGES/LARGE/LA0C00629_0006.JPEG.

[23] E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, and E. F. Vansant, "Adsorption of hydrocarbons on mesoporous SBA-15 and PHTS materials," *Langmuir*, vol. 21, no. 6, pp. 2447–2453, Mar. 2005, doi: 10.1021/LA0474417/SUPPL_FILE/LA0474417SI20041018_103835.PDF.

[24] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, and E. S. Sanz-Pérez, "CO2 Uptake and Adsorption Kinetics of Pore-Expanded SBA-15 Double-Functionalized with Amino Groups," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 12, pp. 7637–7644, Dec. 2013, doi: 10.1021/EF4015229.

[25] M. Vallet-Regí, F. Balas, and D. Arcos, "Mesoporous materials for drug delivery," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 40, pp. 7548–7558, 2007, doi: 10.1002/ANIE.200604488.

[26] C. V Subba Reddy, G. P. Wu, C. X. Zhao, Q. Y. Zhu, W. Chen, and R. R. Kalluru, "Characterization of SBA-15 doped (PEO + LiClO 4) polymer electrolytes for electrochemical applications," 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.010.

[27] D. Lin *et al.*, "A Silica-Aerogel-Reinforced Composite Polymer Electrolyte with High Ionic Conductivity and High Modulus," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 32, p. 1802661, Aug. 2018, doi: 10.1002/ADMA.201802661.

[28] U. Schubert, "Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process," *Sol-Gel Handb.*, vol. 1–3, pp. 1–28, Sep. 2015, doi: 10.1002/9783527670819.CH01.

[29] B. Lebeau and C. Sanchez, "Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 11–23, Feb. 1999, doi: 10.1016/S1359-0286(99)80005-9.

[30] L. C. Klein, " A review of: ' Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing ' Edited by C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer ," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 9, no. 5, pp. 1007–1008, Aug. 1994, doi: 10.1080/10426919408934968.

[31] J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials," *Sol-Gel Mater.*, Oct. 2018, doi: 10.1201/9781315273808/SOL-GEL-MATERIALS-JOHN-WRIGHT-NICO-SOMMERDIJK.

[32] C. Assaker, "Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés," *thèse*, Sep. 2014, Accessed: Oct. 16, 2022. [Online]. Available: https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750834.

[33] D. C. Cullum, "Surfactant types; classification, identification, separation," *Introd. to Surfactant Anal.*, pp. 17–41, 1994, doi: 10.1007/978-94-011-1316-8_2.

[34] M. M. Rieger and L. D. Rhein, "Surfactant Chemistry and Classification," pp. 1–28, Sep. 2017, doi: 10.1201/9780203737743-1.

[35] U. Ciesla and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 131–149, Feb. 1999, doi: 10.1016/S1387-1811(98)00249-2.

[36] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants," *Science (80-.).*, vol. 269, no. 5228, pp. 1242–1244, Sep. 1995, doi: 10.1126/SCIENCE.269.5228.1242.

[37] L. Cao, T. Man, and M. Kruk, "Synthesis of ultra-large-pore SBA-15 silica with two-dimensional hexagonal structure using triisopropylbenzene as micelle expander," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1144–1153, Mar. 2009, doi: 10.1021/CM8012733.

[38] M. Kruk and L. Cao, "Pore size tailoring in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane," *Langmuir*, vol. 23, no. 13, pp. 7247–7254, Jun. 2007, doi: 10.1021/LA0702178/SUPPL_FILE/LA0702178SI20070124_074822.PDF.

[39] Y. Chen, Y. Huang, J. Xiu, X. Han, and X. Bao, "Direct synthesis, characterization and catalytic activity of titanium-substituted SBA-15 mesoporous molecular sieves," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 273, no. 1–2, pp. 185–191, Oct. 2004, doi: 10.1016/J.APCATA.2004.06.030.

[40] H. Wennerström and B. Lindman, "Micelles. Physical chemistry of surfactant association," *Phys. Rep.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–86, Apr. 1979, doi: 10.1016/0370-1573(79)90087-5.

[41] G. J. D. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, "Chemical strategies to design

textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 11, pp. 4093–4138, Nov. 2002, doi: 10.1021/CR0200062/ASSET/IMAGES/LARGE/CR0200062F00028.JPEG.

[42] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, and B. D. MacCraith, "Characterisation of sol-gel-derived silica films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 194, no. 1–2, pp. 72–77, Jan. 1996, doi: 10.1016/0022-3093(95)00488-2.

[43] J. S. Beck *et al.*, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, Dec. 1992, doi: 10.1021/JA00053A020/ASSET/JA00053A020.FP.PNG_V03.

[44] J. Zhang, Z. Luz, and D. Goldfarb, "EPR studies of the formation mechanism of the mesoporous materials MCM-41 and MCM-50," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 36, pp. 7087–7094, Sep. 1997, doi: 10.1021/JP9709621/ASSET/IMAGES/LARGE/JP9709621F00011.JPEG.

[45] H. Saputra, R. Othman, A. G. E. Sutjipto, R. Muhida, and M. H. Ani, "Gel-like properties of MCM-41 material and its transformation to MCM-50 in a caustic alkaline surround," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 3, pp. 732–736, Mar. 2012, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2011.12.012.

[46] Y. Wan and D. Zhao, "On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2821–2860, Jul. 2007, doi: 10.1021/CR068020S/ASSET/CR068020S.FP.PNG_V03.

[47] M. J. Kim and R. Ryoo, "Synthesis and Pore Size Control of Cubic Mesoporous Silica SBA-1," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 487–491, 1999, doi: 10.1021/CM980691M.

[48] F. Chen, X. J. Xu, S. Shen, S. Kawi, and K. Hidajat, "Microporosity of SBA-3 mesoporous molecular sieves," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 75, no. 3, pp. 231–235, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2004.07.028.

[49] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric sufactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, Jun. 1998, doi: 10.1021/ja974025i.

[50] Y. Sakamoto *et al.*, "Three-Dimensional Cubic Mesoporous Structures of SBA-12 and Related Materials by Electron Crystallography," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 12, pp. 3118–3123, Mar. 2002, doi: 10.1021/JP014094Q.

[51] D. Zhao *et al.*, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science (80-.).*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, Jan. 1998, doi: 10.1126/SCIENCE.279.5350.548.

[52] Z. A. Alothman, "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials," *Mater. 2012, Vol. 5, Pages 2874-2902*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, Dec. 2012, doi: 10.3390/MA5122874.

[53] G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Göltner, "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica," *Nat. 1995 3786555*, vol. 378, no. 6555, pp. 366–368, Nov. 1995, doi: 10.1038/378366a0.

[54] C. G. Göltner and M. Antonietti, "Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases," *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 5, pp. 431–436, 1997, doi: 10.1002/ADMA.19970090516.

[55] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, S. A. El-Safty, T. Hanaoka,] We, and P. J. Evans, "Fabrication of Crystalline, Highly Ordered Three-Dimensional Silica Monoliths (HOM-n) with Large, Morphological Mesopore Structures," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 22, pp. 1893–1899, Nov. 2003, doi: 10.1002/ADMA.200305174.

[56] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, and F. Mizukami, "Large-Scale Design of Cubic Ia3d Mesoporous Silica Monoliths with High Order, Controlled Pores, and Hydrothermal Stability (Adv. Mater. 2005, 1, 47)," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 392–392, Feb. 2005, doi: 10.1002/ADMA.200590016.

[57] S. A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, and F. Mizukami, "Controlled design of ordered and disordered pore architectures, geometries, and dimensions of HOM-type mesostructured monoliths and their hydrothermal stabilities," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5476–5489, Apr. 2008, doi: 10.1021/JP0760096/SUPPL_FILE/JP0760096-FILE004.PDF.

[58] S. A. Ei-Safty, F. Mizukami, and T. Hanaoka, "General and Simple Approach for Control Cage and Cylindrical Mesopores, and Thermal/Hydrothermal Stable Frameworks," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 19, pp. 9255–9264, May 2005, doi: 10.1021/JP050304D.

[59] Q. Huo *et al.*, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nat. 1994 3686469*, vol. 368, no. 6469, pp. 317–321, 1994, doi: 10.1038/368317a0.

[60] P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, "Titanium-containing mesoporous molecular sieves for

catalytic oxidation of aromatic compounds," *Nat. 1994 3686469*, vol. 368, no. 6469, pp. 321–323, 1994, doi: 10.1038/368321A0.

[61] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants," *Science (80-.).*, vol. 269, no. 5228, pp. 1242–1244, Sep. 1995, doi: 10.1126/SCIENCE.269.5228.1242.

[62] N. Vilà, E. André, R. Ciganda, J. Ruiz, D. Astruc, and A. Walcarius, "Molecular Sieving with Vertically Aligned Mesoporous Silica Films and Electronic Wiring through Isolating Nanochannels," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 8, pp. 2511–2514, Apr. 2016, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.6B00716/SUPPL_FILE/CM6B00716_SI_001.PDF.

[63] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3559–3592, Aug. 2005, doi: 10.1039/B509097K.

[64] J. Wang, N. Vilà, and A. Walcarius, "Redox-Active Vertically Aligned Mesoporous Silica Thin Films as Transparent Surfaces for Energy Storage Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 21, pp. 24262–24270, May 2020, doi: 10.1021/ACSAMI.0C03650/SUPPL_FILE/AM0C03650_SI_001.PDF.

[65] T. Nasir, G. Herzog, M. Hébrant, C. Despas, L. Liu, and A. Walcarius, "Mesoporous Silica Thin Films for Improved Electrochemical Detection of Paraquat," *ACS Sensors*, vol. 3, no. 2, pp. 484–493, Feb. 2018, doi: 10.1021/ACSSENSORS.7B00920/SUPPL_FILE/SE7B00920_SI_001.PDF.

[66] B. J. Scott, G. Wirnsberger, and G. D. Stucky, "Mesoporous and mesostructured materials for optical applications," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3140–3150, 2001, doi: 10.1021/CM0110730/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM0110730N00001.GIF.

[67] C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. F.-A. materials, and undefined 1999, "Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy," *Wiley Online Libr.*, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R.

[68] D. Grosso *et al.*, "Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 309–322, Apr. 2004, doi: 10.1002/ADFM.200305036.

[69] S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, and J. P. Boilot, "Structural study of 3D-hexagonal mesoporous spin-coated sol–gel films," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 1331–1336, Jan. 2000, doi: 10.1039/A908845H.

[70] Y. Lu *et al.*, "Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol–gel dip-coating," *Nat. 1997 3896649*, vol. 389, no. 6649, pp. 364–368, 1997, doi: 10.1038/38699.

[71] S. P. Naik, M. Ogura, H. Sasakura, Y. Yamaguchi, Y. Sasaki, and T. Okubo, "Phase and orientation control of mesoporous silica thin film via phase transformation," *Thin Solid Films*, vol. 495, no. 1–2, pp. 11–17, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.TSF.2005.08.234.

[72] M. P. Tate, B. W. Eggiman, J. D. Kowalski, and H. W. Hillhouse, "Order and orientation control of mesoporous silica films on conducting gold substrates formed by dip-coating and self-assembly: A grazing angle of incidence small-angle X-ray scattering and field emission scanning electron microscopy study," *Langmuir*, vol. 21, no. 22, pp. 10112–10118, Oct. 2005, doi: 10.1021/LA050595H/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA050595HN00001.GIF.

[73] F. Cagnol, D. Grosso, and C. Sanchez, "A general one-pot process leading to highly functionalised ordered mesoporous silica films," *Chem. Commun.*, vol. 4, no. 15, pp. 1742–1743, Jul. 2004, doi: 10.1039/B403753G.

[74] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, and F. Babonneau, "Order−Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 20, pp. 4711–4717, May 2003, doi: 10.1021/JP026609Z.

[75] A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, and O. Lev, "Exciting new directions in the intersection of functionalized sol–gel materials with electrochemistry," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3663–3689, Aug. 2005, doi: 10.1039/B504839G.

[76] Z. Teng *et al.*, "Highly Ordered Mesoporous Silica Films with Perpendicular Mesochannels by a Simple Stöber-Solution Growth Approach," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 9, pp. 2173–2177, Feb. 2012, doi: 10.1002/ANIE.201108748.

[77] K. C. Kao, C. H. Lin, T. Y. Chen, Y. H. Liu, and C. Y. Mou, "A General Method for Growing Large Area Mesoporous Silica Thin Films on Flat Substrates with Perpendicular Nanochannels," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 11, pp. 3779–3782, Mar. 2015, doi: 10.1021/JACS.5B01180/SUPPL_FILE/JA5B01180_SI_001.PDF.

[78] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, and J. Ghanbaja, "Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 602–608, Jun. 2007, doi: 10.1038/nmat1951.

[79] H. Woo, P. J. Reucroft, and R. J. Jacob, "Electrodeposition of organofunctional silanes and its influence on structural adhesive bonding," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 7, pp. 681–697, 1993, doi: 10.1163/156856193X00367.

[80] R. Shacham, D. Avnir, and D. Mandler, "Electrodeposition of Methylated Sol-Gel Films on Conducting Surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 384–388, Mar. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<384::AID-ADMA384>3.0.CO;2-M.

[81] A. Goux, M. Etienne, E. Aubert, C. Lecomte, J. Ghanbaja, and A. Walcarius, "Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EASA)," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 731–741, Feb. 2009, doi: 10.1021/cm8029664.

[82] P. N. Deepa, M. Kanungo, G. Claycomb, P. M. A. Sherwood, and M. M. Collinson, "Electrochemically Deposited Sol-Gel-Derived Silicate Films as a Viable Alternative in Thin-Film Design," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 20, pp. 5399–5405, Oct. 2003, doi: 10.1021/AC026459O.

[83] R. Shacham, D. Mandler, and D. Avnir, "Pattern recognition in oxides thin-film electrodeposition: Printed circuits," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 1–2, pp. 237–241, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.CRCI.2009.05.007.

[84] F. Luna-Vera, D. Dong, R. Hamze, … S. L.-C. of, and undefined 2012, "Electroassisted fabrication of free-standing silica structures of micrometer size," *ACS Publ.*, vol. 24, no. 12, pp. 2265–2273, Jun. 2012, doi: 10.1021/cm203714n.

[85] Y. Guillemin, J. Ghanbaja, E. Aubert, M. Etienne, and A. Walcarius, "Electro-assisted self-assembly of cetyltrimethylammonium-templated silica films in aqueous media: Critical effect of counteranions on the morphology and mesostructure type," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 1848–1858, Mar. 2014, doi: 10.1021/CM404014C/SUPPL_FILE/CM404014C_SI_001.PDF.

[86] J. Cheng, S. J. Rathi, P. Stradins, G. L. Frey, R. T. Collins, and S. K. R. Williams, "Free standing silica thin films with highly ordered perpendicular nanopores," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 15, pp. 7627–7633, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3RA46666C.

[87] G. Giordano, C. Durante, A. Gennaro, and M. Guglielmi, "Electrochemical deposition of silica sol–gel films on stainless steel: preliminary analysis of key variables," *J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015 762*, vol. 76, no. 2, pp. 233–240, Jun. 2015, doi: 10.1007/S10971-015-3770-9.

[88] E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, and A. Walcarius, "Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups," *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8366–8373, Sep. 2006, doi: 10.1021/LA060984R/SUPPL_FILE/LA060984RSI20060718_112341.PDF.

[89] F. Qu *et al.*, "Electrogeneration of ultra-thin silica films for the functionalization of macroporous electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 2, pp. 138–142, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.ELECOM.2010.11.034.

[90] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods : fundamentals and applications," p. 718, 1980.

[91] C. Amatore and C. Lefrou, "Is cyclic voltammetry above a few hundred kilovolts per second still cyclic voltammetry?," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 296, no. 2, pp. 335–358, Dec. 1990, doi: 10.1016/0022-0728(90)87257-K.

[92] G. Herzog, E. Sibottier, M. Etienne, and A. Walcarius, "Electrochemically assisted self-assembly of ordered and functionalized mesoporous silica films: impact of the electrode geometry and size on film formation and properties," *Faraday Discuss.*, vol. 164, no. 0, pp. 259–273, Dec. 2013, doi: 10.1039/C3FD00021D.

[93] E. T. Weldekidan, "Design of lithium ion conducting porous hybrid materials for the development of solid Li-battery electrolytes : Design de matériaux poreux hybrides conducteurs des ions Li+ pour le développement d'électrolytes solides dans les batteries au lithium," Aix Marseille Université, 2019.

[94] G. Vanheusden, H. Philipsen, S. J. F. Herregods, and P. M. Vereecken, "Aggregate-Free Micrometer-Thick Mesoporous Silica Thin Films on Planar and Three-Dimensional Structured Electrodes by Hydrodynamic Diffusion Layer Control during Electrochemically Assisted Self-Assembly," *Chem. Mater.*, vol. 33, no. 17, pp. 7075–7088, Sep. 2021, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.1C02197/SUPPL_FILE/CM1C02197_SI_001.PDF.

[95] G. Giordano, N. Vilà, E. Aubert, J. Ghanbaja, and A. Walcarius, "Multi-layered, vertically-aligned and functionalized mesoporous silica films generated by sequential electrochemically assisted self-

assembly," *Electrochim. Acta*, vol. 237, pp. 227–236, May 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.03.220.
[96] B. Singh *et al.*, "Functional mesoporous silica nanomaterials for catalysis and environmental applications," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 93, no. 12, pp. 1459–1496, Dec. 2020, doi: 10.1246/BCSJ.20200136.
[97] G. J. A. A. Soler-Illia and O. Azzaroni, "Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 1107–1150, Jan. 2011, doi: 10.1039/C0CS00208A.
[98] L. Zhang, H. Wang, X. Zhang, and Y. Tang, "A Review of Emerging Dual-Ion Batteries: Fundamentals and Recent Advances," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 20, p. 2010958, May 2021, doi: 10.1002/ADFM.202010958.
[99] M. Rosso *et al.*, "Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5334–5340, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.02.004.
[100] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "Lithium insertion into manganese spinels," *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, no. 4, pp. 461–472, Apr. 1983, doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
[101] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, and R. L. Gitzendanner, "New intercalation compounds for lithium batteries: layered LiMnO2," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 193–198, Jan. 1999, doi: 10.1039/A803938K.
[102] J. Li *et al.*, "Polymers in Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 15, p. 2003239, Apr. 2021, doi: 10.1002/AENM.202003239.
[103] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, "Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries," *Nano Energy*, vol. 33, pp. 363–386, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.01.028.
[104] V. Chaudoy, "Electrolytes Polymères Gélifiés pour Microbatteries au Lithium," Université de Tours, 2016.
[105] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J. M. Tarascon, "Li–O2 and Li–S batteries with high energy storage," *Nat. Mater. 2011 111*, vol. 11, no. 1, pp. 19–29, Dec. 2011, doi: 10.1038/nmat3191.
[106] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR030203G/ASSET/IMAGES/LARGE/CR030203GH00012.JPEG.
[107] H. Lundgren, M. Behm, and G. Lindbergh, " Electrochemical Characterization and Temperature Dependency of Mass-Transport Properties of LiPF 6 in EC:DEC ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. A413–A420, Dec. 2015, doi: 10.1149/2.0641503JES/XML.
[108] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR030203G/ASSET/CR030203G.FP.PNG_V03.
[109] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, and M. Anouti, "Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF6 electrolytes for electrochemical storage," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9743–9750, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.071.
[110] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.06.060.
[111] W. Li, Y. Pang, J. Liu, G. Liu, Y. Wang, and Y. Xia, "A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 38, pp. 23494–23501, Apr. 2017, doi: 10.1039/C7RA02603J.
[112] G. Dautzenberg, F. Croce, S. Passerini, and B. Scrosati, "Characterization of Pan-Based Gel Electrolytes. Electrochemical Stability and Lithium Cyclability," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 538–542, Apr. 1994, doi: 10.1021/CM00040A032.
[113] P. E. Stallworth, S. G. Greenbaum, F. Croce, S. Slane, and M. Salomon, "Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly(methylmethacrylate)," *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 13–14, pp. 2137–2141, Oct. 1995, doi: 10.1016/0013-4686(95)00153-6.
[114] A. Hofmann, M. Schulz, and T. Hanemann, "Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 823–831, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2012.10.144.
[115] K. Yang, | Likun Chen, J. Ma, Y.-B. He, | Feiyu Kang, and F. Kang, "Progress and perspective of

Li1 + xAlxTi2-x(PO4)3 ceramic electrolyte in lithium batteries," *InfoMat*, vol. 3, no. 11, pp. 1195–1217, Nov. 2021, doi: 10.1002/INF2.12222.

[116] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 36–52, Jan. 25, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.04.030.

[117] K. Zaghib, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, and M. Gauthier, "LiFePO4/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 2–3, pp. 263–270, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2004.02.073.

[118] D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, "Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)," *Polymer (Guildf).*, vol. 14, no. 11, p. 589, Nov. 1973, doi: 10.1016/0032-3861(73)90146-8.

[119] M. Armand, "Polymer solid electrolytes - an overview," *Solid State Ionics*, vol. 9–10, no. PART 2, pp. 745–754, Dec. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.

[120] D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, and G. Wang, "Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects," *Chem*, vol. 5, no. 9, pp. 2326–2352, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2019.05.009.

[121] and S. T. TanWinie, Abdul K. Arof, *Polymer electrolytes*, vol. 3, no. 1–2. 1989.

[122] P. Jannasch, "Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide)," *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 21, pp. 8629–8635, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00373-1.

[123] C. H. Tsao and P. L. Kuo, "Poly(dimethylsiloxane) hybrid gel polymer electrolytes of a porous structure for lithium ion battery," *J. Memb. Sci.*, vol. 489, pp. 36–42, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2015.03.087.

[124] K. M. Abraham, H. S. Choe, and D. M. Pasquariello, "Polyacrylonitrile electrolyte-based Li ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 16–17, pp. 2399–2412, May 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10168-2.

[125] S. Rajendran, R. Kannan, and O. Mahendran, "Ionic conductivity studies in poly(methylmethacrylate)–polyethlene oxide hybrid polymer electrolytes with lithium salts," *J. Power Sources*, vol. 96, no. 2, pp. 406–410, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00573-5.

[126] M. Armand, "Polymers with Ionic Conductivity," *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 6–7, pp. 278–286, 1990, doi: 10.1002/ADMA.19900020603.

[127] J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce, "Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes," *Polymer (Guildf).*, vol. 28, no. 13, pp. 2324–2328, Dec. 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90394-6.

[128] X. B. Cheng and Q. Zhang, "Dendrite-free lithium metal anodes: stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 14, pp. 7207–7209, Mar. 2015, doi: 10.1039/C5TA00689A.

[129] X. Zhao, C. an Tao, Y. Li, X. Chen, J. Wang, and H. Gong, "Preparation of gel polymer electrolyte with high lithium ion transference number using GO as filler and application in lithium battery," *Ionics 2020 269*, vol. 26, no. 9, pp. 4299–4309, Jun. 2020, doi: 10.1007/S11581-020-03628-Z.

[130] A. Méry, S. Rousselot, D. Lepage, and M. Dollé, "A Critical Review for an Accurate Electrochemical Stability Window Measurement of Solid Polymer and Composite Electrolytes," *Mater. 2021, Vol. 14, Page 3840*, vol. 14, no. 14, p. 3840, Jul. 2021, doi: 10.3390/MA14143840.

[131] S. Ramesh, T. Winie, and A. K. Arof, "Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride–polyethylene oxide (PVC–PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 5, pp. 1963–1968, May 2007, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.02.006.

[132] J. Hu *et al.*, "Composite polymer electrolytes reinforced by hollow silica nanotubes for lithium metal batteries," *J. Memb. Sci.*, vol. 618, p. 118697, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118697.

[133] E. Ahmadloo and N. Sobhanifar, "Thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibrium for binary polyethylene glycol/solvent solutions using cubic equations of state: optimization and comparison of CEoS models," *Polym. Bull. 2014 714*, vol. 71, no. 4, pp. 887–905, Feb. 2014, doi: 10.1007/S00289-014-1100-Y.

[134] O. Borodin and G. D. Smith, "Mechanism of ion transport in amorphous poly(ethylene oxide)/ LiTFSI from molecular dynamics simulations," *Macromolecules*, vol. 39, no. 4, pp. 1620–1629, Feb. 2006, doi: 10.1021/MA052277V.

[135] I. Rey, J. C. Lassègues, J. Grondin, and L. Servant, "Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 10–11, pp. 1505–1510, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10092-5.

[136] R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, "The pursuit of solid-state electrolytes for lithium

batteries: from comprehensive insight to emerging horizons," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 6, pp. 487–516, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6MH00218H.

[137] Y. Li, X. W. Zhang, S. A. Khan, and P. S. Fedkiw, "Attenuation of aluminum current collector corrosion in LiTFSI electrolytes using fumed silica nanoparticles," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 8, p. A228, May 2004, doi: 10.1149/1.1756857/XML.

[138] S. Lascaud *et al.*, "Evidence for ion pairs and/or triple ions from transport measurements in mixed-alkali polyether electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 10–11, pp. 1407–1414, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10076-7.

[139] M. M. Gafurov *et al.*, "Study of the structure and electrical conductivity of lithium-conducting polymer electrolytes based on PEG-1500—LiX (X = SCN, N(CF3SO2)2)," *Russ. Chem. Bull. 2020 698*, vol. 69, no. 8, pp. 1463–1469, Sep. 2020, doi: 10.1007/S11172-020-2924-2.

[140] A. Vallée, S. Besner, and J. Prud'Homme, "Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF3SO2)2, LiCF3SO3 and LiClO4: Thermal properties and conductivity behaviour," *Electrochim. Acta*, vol. 37, no. 9, pp. 1579–1583, Jan. 1992, doi: 10.1016/0013-4686(92)80115-3.

[141] N. Molinari, J. Mailoa, B. K.-C. of Materials, and undefined 2018, "Effect of salt concentration on ion clustering and transport in polymer solid electrolytes: a molecular dynamics study of peo–litfsi," *ACS Publ.*, vol. 30, no. 18, p. 13, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01955.

[142] A. A. Teran, M. H. Tang, S. A. Mullin, and N. P. Balsara, "Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 203, no. 1, pp. 18–21, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.SSI.2011.09.021.

[143] E. Quartarone and P. Mustarelli, "Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2525–2540, Apr. 2011, doi: 10.1039/C0CS00081G.

[144] R. Bouchet *et al.*, "Charge transport in nanostructured PS-PEO-PS triblock copolymer electrolytes," *Macromolecules*, vol. 47, no. 8, pp. 2659–2665, Apr. 2014, doi: 10.1021/MA500420W.

[145] X. Ollivrin, N. Farin, F. Alloin, J. F. Le Nest, and J. Y. Sanchez, "Physical properties of amorphous polyether networks," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 10–11, pp. 1257–1262, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)10027-5.

[146] X. Ji *et al.*, "Advanced inorganic/polymer hybrid electrolytes for all-solid-state lithium batteries," *J. Adv. Ceram. 2022 116*, vol. 11, no. 6, pp. 835–861, May 2022, doi: 10.1007/S40145-022-0580-8.

[147] P. Yao *et al.*, "Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7. Frontiers Media S.A., p. 522, Aug. 08, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00522.

[148] Y. Zhao *et al.*, "A new solid polymer electrolyte incorporating Li10GeP2S12 into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 301, pp. 47–53, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.111.

[149] W. Liu *et al.*, "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers," 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00600.

[150] C. Z. Zhao *et al.*, "An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 114, no. 42, pp. 11069–11074, Oct. 2017, doi: 10.1073/PNAS.1708489114.

[151] J. Bae, Y. Li, F. Zhao, X. Zhou, Y. Ding, and G. Yu, "Designing 3D nanostructured garnet frameworks for enhancing ionic conductivity and flexibility in composite polymer electrolytes for lithium batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 15, pp. 46–52, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.ENSM.2018.03.016.

[152] J. Bae *et al.*, "A 3D Nanostructured Hydrogel-Framework-Derived High-Performance Composite Polymer Lithium-Ion Electrolyte," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 8, pp. 2096–2100, Feb. 2018, doi: 10.1002/ANIE.201710841.

[153] X. Zhang *et al.*, "Li6.4La3Zr1.4Ta0.6O12 Reinforced Polystyrene-Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide)-Polystyrene pentablock copolymer-based composite solid electrolytes for solid-state lithium metal batteries," *J. Power Sources*, vol. 542, p. 231797, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231797.

[154] C. Wang *et al.*, "Suppression of Lithium Dendrite Formation by Using LAGP-PEO (LiTFSI) Composite Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode Modified by PEO (LiTFSI) in All-Solid-State Lithium Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp. 13694–13702, Apr. 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.7B00336/SUPPL_FILE/AM7B00336_SI_001.PDF.

[155] J. Zhou, P. S. Fedkiw, and S. A. Khan, "Interfacial Stability Between Lithium and Fumed Silica-Based Composite Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 9, p. A1121, Jul. 2002, doi:

10.1149/1.1496483/XML.
[156] W. Wieczorek, J. R. Stevens, and Z. Florjańczyk, "Composite polyether based solid electrolytes. The Lewis acid-base approach," *Solid State Ionics*, vol. 85, no. 1–4, pp. 67–72, May 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00042-2.
[157] T. Wei *et al.*, "Anion-immobilized solid composite electrolytes based on metal-organic frameworks and superacid ZrO2 fillers for high-performance all solid-state lithium metal batteries," *Int. J. Miner. Metall. Mater. 2021 2810*, vol. 28, no. 10, pp. 1636–1646, Oct. 2021, doi: 10.1007/S12613-021-2289-Z.
[158] J. Zhou and P. S. Fedkiw, "Ionic conductivity of composite electrolytes based on oligo(ethylene oxide) and fumed oxides," *Solid State Ionics*, vol. 166, no. 3–4, pp. 275–293, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.11.017.
[159] H. M. Xiong, X. Zhao, and J. S. Chen, "New Polymer−Inorganic Nanocomposites: PEO−ZnO and PEO−ZnO−LiClO4 Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 42, pp. 10169–10174, Oct. 2001, doi: 10.1021/JP0103169.
[160] W. Tang *et al.*, "Simultaneously Enhancing the Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating 2D Sheets," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 24, p. 1800866, Aug. 2018, doi: 10.1002/AENM.201800866.
[161] H. (Henry) Zhang, P. Maitra, and S. L. Wunder, "Preparation and characterization of composite electrolytes based on PEO(375)-grafted fumed silica," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 39–40, pp. 1975–1983, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2007.11.021.
[162] S. Ramesh and S. C. Lu, "Effect of nanosized silica in poly(methyl methacrylate)–lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide based polymer electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1439–1443, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.07.055.
[163] L. Wang *et al.*, "mater A strong Lewis acid imparts high ionic conductivity and interfacial stability to polymer composite electrolytes towards all-solid-state Li-metal batteries," 2022, doi: 10.1007/s40843-021-1908-x.
[164] F. Croce, L. L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, and M. A. Hendrickson, "Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 16, pp. 2457–2461, May 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00458-3.
[165] Y. TOMINAGA, "Blend and Composite Materials based on Solid Polymer Electrolytes," *Nippon GOMU KYOKAISHI*, vol. 85, no. 3, pp. 93–100, 2012, doi: 10.2324/GOMU.85.93.
[166] J. E. Weston and B. C. H. Steele, "Effects of preparation method on properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 7, no. 1, pp. 81–88, Aug. 1982, doi: 10.1016/0167-2738(82)90073-X.
[167] J. E. Weston and B. C. H. Steele, "Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 7, no. 1, pp. 75–79, Aug. 1982, doi: 10.1016/0167-2738(82)90072-8.
[168] G. B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, "Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 8–9, pp. 1481–1490, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00363-1.
[169] J. Hu *et al.*, "Composite polymer electrolytes reinforced by hollow silica nanotubes for lithium metal batteries," *J. Memb. Sci.*, vol. 618, p. 118697, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2020.118697.
[170] J. Xi, X. Qiu, W. Zhu, and X. Tang, "Enhanced electrochemical properties of poly(ethylene oxide)-based composite polymer electrolyte with ordered mesoporous materials for lithium polymer battery," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 88, no. 1–3, pp. 1–7, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2005.08.028.
[171] X. L. Wang, A. Mei, M. Li, Y. Lin, and C. W. Nan, "Effect of silane-functionalized mesoporous silica SBA-15 on performance of PEO-based composite polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 15–16, pp. 1287–1291, Jun. 2006, doi: 10.1016/J.SSI.2006.06.016.
[172] C. Shen *et al.*, "Physicochemical properties of poly(ethylene oxide)-based composite polymer electrolytes with a silane-modified mesoporous silica SBA-15," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 12, pp. 3490–3494, Apr. 2009, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2009.01.014.
[173] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Y.- Nanoscale, and undefined 2020, "Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications," *pubs.rsc.org*, 2008, doi: 10.1039/x0xx00000x.
[174] J. F. Vélez, M. Aparicio, and J. Mosa, "Covalent silica-PEO-LiTFSI hybrid solid electrolytes via sol-gel for Li-ion battery applications," *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 831–841, Sep. 2016, doi:

10.1016/j.electacta.2016.07.146.
[175] Y. L. N. K. Mallela, S. Y. Jeong, S. Kumar, and J. Lee, "Hyperbranched Poly(Glycidol)-Grafted Silica Nanoparticles for Enhancing Li-Ion Conductivity of Poly(Ethylene Oxide)," *Macromol. Mater. Eng.*, p. 2000572, Nov. 2020, doi: 10.1002/mame.202000572.
[176] H. M. Kao, Y. Y. Tsai, and S. W. Chao, "Functionalized mesoporous silica MCM-41 in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes: NMR and conductivity studies," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 13–14, pp. 1261–1270, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.SSI.2005.02.011.
[177] H. Zhan *et al.*, "Excellent Performances of Composite Polymer Electrolytes with Porous Vinyl-Functionalized SiO2 Nanoparticles for Lithium Metal Batteries," *Polym. 2021, Vol. 13, Page 2468*, vol. 13, no. 15, p. 2468, Jul. 2021, doi: 10.3390/POLYM13152468.
[178] D. A. Costa and C. M. F. Oliveira, "Thermal, thermomechanical, and electrochemical characterization of the organic–inorganic hybrids poly(ethylene oxide) (PEO)–silica and PEO–silica–LiClO4," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 10, pp. 2471–2479, Sep. 2001, doi: 10.1002/APP.1689.
[179] J. F. Vélez, M. Aparicio, and J. Mosa, "Covalent silica-PEO-LiTFSI hybrid solid electrolytes via sol-gel for Li-ion battery applications," *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 831–841, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.07.146.
[180] X. Tan *et al.*, "Preparation of nanocomposite polymer electrolyte via in situ synthesis of sio2 nanoparticles in peo," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/nano10010157.
[181] D. Lin *et al.*, "High Ionic Conductivity of Composite Solid Polymer Electrolyte via in Situ Synthesis of Monodispersed SiO2 Nanospheres in Poly(ethylene oxide)," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 1, pp. 459–465, Jan. 2016, doi: 10.1021/ACS.NANOLETT.5B04117/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2015-041173_0005.JPEG.
[182] L. Mezzomo *et al.*, "Composite solid-state electrolyte based on hybrid poly(ethylene glycol)-silica fillers enabling long-life lithium metal batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 411, p. 140060, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140060.
[183] J. Syzdek *et al.*, "Ceramic-in-polymer versus polymer-in-ceramic polymeric electrolytes—A novel approach," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 66–72, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.01.070.
[184] J. S. Syzdek *et al.*, "Reversed phase composite polymeric electrolytes based on poly(oxyethylene).," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 1785–1797, Apr. 2011, doi: 10.1021/cm103021r.
[185] Z. Guo *et al.*, "Fast Ion Transport Pathway Provided by Polyethylene Glycol Confined in Covalent Organic Frameworks," 2019, doi: 10.1021/jacs.8b13551.
[186] J. Zhang *et al.*, "Superior Conductive Solid-like Electrolytes: Nanoconfining Liquids within the Hollow Structures," *Nano Lett*, vol. 15, p. 45, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00739.

CHAPITRE II : PASTILLES A BASE DE POUDRES DE SILICES MÉSOPOREUSES HYBRIDES COMME ELECTROLYTES : ÉLABORATION, CARACTÉRISATIONS ET PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux hybrides à base de poudres de silice mésoporeuse, de polymère PEG et de sel de lithium. Dans une seconde partie, le poudre hybride obtenue sera mise en forme sous la forme d'une pastille qui sera caractérisée, notamment, en ce qui concerne ses propriétés texturales. Enfin, dans un troisième temps, les pastilles seront étudiées en tant que matériaux conducteurs ioniques des ions lithium (Li^+) pour des applications dans les batteries au lithium. La Figure 1 représente les différentes étapes de ce travail. La première étape consiste en la synthèse de la poudre de silice mésostructurée de type SBA-15 par la méthode sol-gel. L'étape 2 consiste en la fonctionnalisation de la poudre SBA-15 calcinée par du PEG en utilisant la méthode d'imprégnation afin d'avoir une silice mésoporeuse hybride qu'on notera SBA-15-PEG. Dans l'étape 3, afin de conférer au matériau des propriétés de conductivité ionique, la silice hybride sera fonctionnalisée par un sel de lithium, le LiTFSI, pour Lithium bis(TriFluoromethanSulfonyl)Imide, source des ions Li^+. Ces étapes seront suivies de différentes caractérisations structurales, texturales, et thermiques. Lors de l'étape 4, cette poudre hybride SBA-15-PEG-LiTFSI sera mise en forme pour obtenir des pastilles compactes et rigides. La mise en forme des poudres sous la forme de pastilles génère une porosité inter-particulaire qui sera remplie par le complexe PEG-LiTFSI lors de l'étape 6. Ces pastilles seront à leur tour caractérisées du point de vue de leurs propriétés texturales (porosité inter-particulaire et porosité intra-particulaire) et de leur composition. Dans une seconde partie, les matériaux seront évalués comme électrolytes solides pour des batterie lithium. Ceci sera réalisé *via* la détermination de leurs propriétés électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe et par la comparaison de ces propriétés avec celles de la littérature.

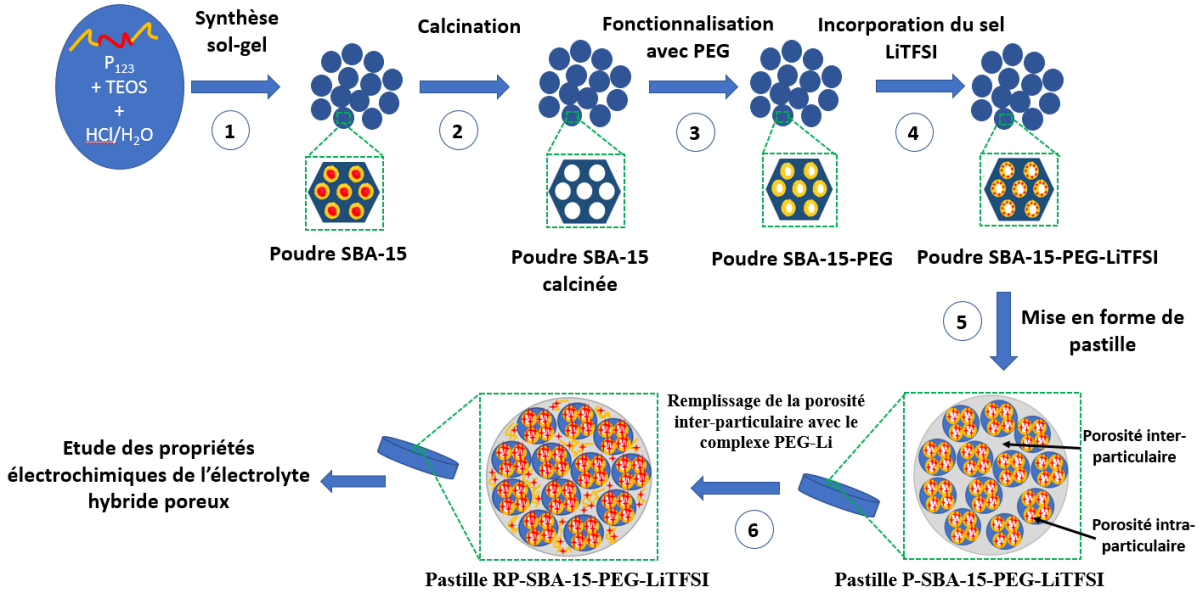


Figure 1 : Illustration de l'approche de synthèse utilisée pour préparer les électrolytes poreux hybrides polymère-silice.

1 Poudres hybrides à base de silice mésoporeuse, de polymère et de sel de lithium

Dans cette première partie du chapitre, nous allons présenter la synthèse et la caractérisation des poudres hybrides à base d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par un polymère dans lequel le sel de lithium sera dissout.

Nous avons envisagé deux méthodes d'élaboration des poudres hybrides. La première méthode consiste à réaliser des fonctionnalisations post-synthétiques d'une poudre de silice mésoporeuse, d'abord par le polymère puis par le sel de lithium. Dans la seconde méthode, un copolymère à blocs bifonctionnel sera utilisé comme agent structurant. Ce copolymère est bifonctionnel car il devrait permettre de nanostructurer la porosité de la silice et également de la fonctionnaliser lors de l'extraction sélective d'un des deux blocs.

Les matériaux hybrides, préparés par la première méthode, sont composés d'une matrice de silice mésoporeuse de type SBA-15 synthétisée via la méthode développée par Stucky *et al.* en 1998 [1]. Elle utilise comme agent structurant le copolymère amphiphile triblocs neutre , le Pluronic P123 de formule $(POE)_{20}(POP)_{70}(POE)_{20}$. Cette matrice de silice sera ensuite fonctionnalisée par le polymère poly (éthylène glycol) PEG puis par un sel de lithium, le LiTFSI. La SBA-15 été choisie comme matrice pour plusieurs raisons telles que la facilité et la reproductibilité de la synthèse et ses propriétés texturales : la SBA-15 possède une structure 2D hexagonale avec des pores cylindriques de larges diamètre (6 nm). Cette taille de pores nous permettra de nous affranchir des problèmes de diffusion lors de l'étape de fonctionnalisation.

Le polymère PEG a été choisi pour fonctionnaliser les pores de la matrice de silice en raison de sa grande capacité à dissocier un sel de lithium (voir chapitre 1, partie 2.2.2). De faible taille de chaînes ont été choisies en raison de leur faible cristallinité, ce qui devrait offrir de meilleures propriétés de conductivité ionique. De plus, les faibles tailles de chaines permettent une meilleure diffusion dans les pores de la silice. Le sel, « *Lithium bis(TriFluoromethanSulfonyl)Imide* », noté LiTFSI, a été choisi comme source d'ions Li^+, car il possède un large anion $TFSI^-$ qui permet une forte délocalisation de la charge négative (voir chapitre 1 partie 2.3), ce qui favorise la dissociation du sel et entraine de bonnes performances en termes de conductivité. Enfin, le LiTFSI possède une bonne stabilité électrochimique [2].

1.1 Poudres hybrides à base de silice mésoporeuse de type SBA-15, de polymère et de sel de lithium

1.1.1 Protocole de synthèse de la silice de type SBA-15

La synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15 a été réalisée par la méthode sol-gel [1]. Dans un premier temps, 4 g de P123 sont dissous sous forte agitation à 35°C dans une solution aqueuse acide contenant un mélange de 30 g d'eau désionisée et 120 g de HCl à 2M. Après dissolution complète, 8 g de TEOS sont ajoutés goutte à goutte au mélange ci-dessus. Après agitation à la même température pendant 20 h, le mélange est transféré dans une étuve à 80°C dans des conditions statiques pendant 24 h. Le produit blanc résultant est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée puis séché à température ambiante. Enfin, afin de libérer la porosité, l'agent structurant est éliminé par calcination. Ainsi, la poudre subit un traitement thermique (Figure 2) dans un four sous air: une première montée en température à 2°C/min jusqu'à 150°C suivi d'un maintien à cette température pendant 6 h, une deuxième montée à 1°C/min jusqu'à 600 C° suivi d'un maintien à cette température pendant 7 h, puis l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante. Ce traitement thermique a été mis en place en adéquation avec les résultats d'analyse thermogravimétrique effectués au préalable. La poudre ainsi obtenue sera appelée SBA-15 dans la suite du texte.

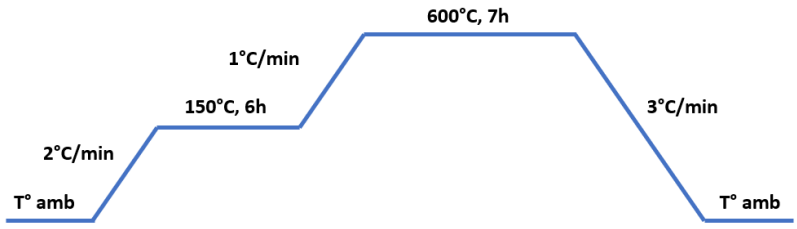


Figure 2 : Schéma représentatif de programme de calcination de la SBA-15.

1.1.2 Caractérisation de la microstructure et des propriétés texturales de la silice de type SBA-15

Après la calcination, afin de confirmer la réussite de la synthèse, nous avons procédé à la caractérisation de la microstructure et des propriétés texturales de la poudre par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), par Microscopie Électronique en Transmission (MET), par Diffraction des Rayons X (DRX) et par adsorption/désorption d'azote à 77 K.

Caractérisation de la microstructure

La microstructure de la silice de type SBA-15, a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont présentées sur la Figure 3 (a et b). Ces images montrent que les particules sont homogènes en taille et que leur taille est d'environ 500 nm, tandis que l'image c montre que ces particules sont poreuses.

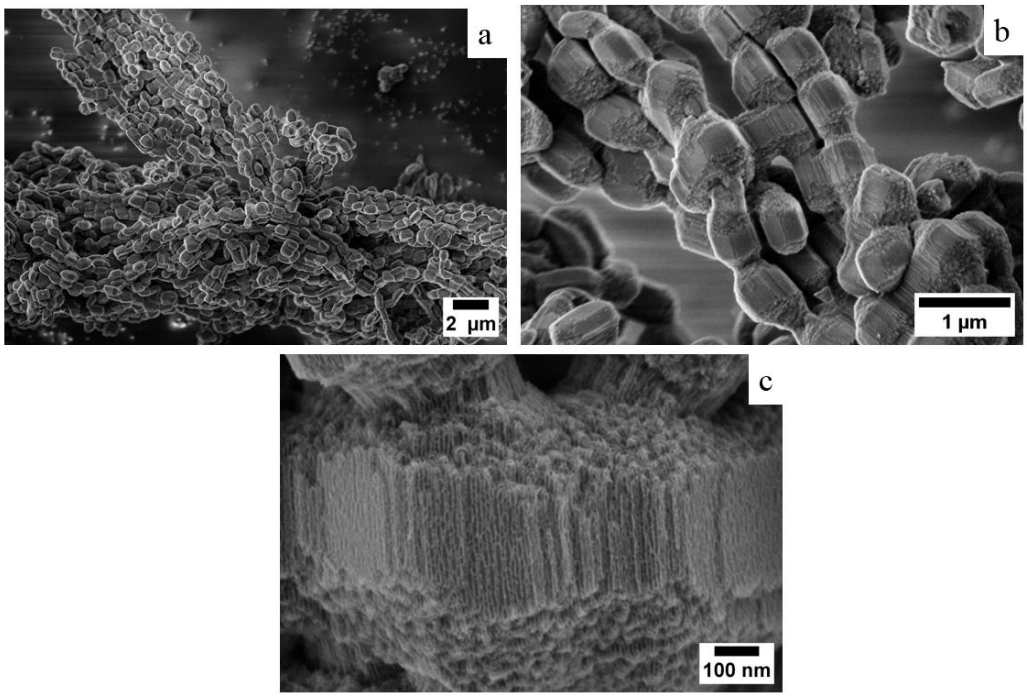


Figure 3 : Images MEB de la SBA-15 calcinée (a, b, c).

Caractérisation des propriétés texturales

Les propriétés texturales de la poudre de silice de type SBA-15 ont été étudiées dans un premier temps par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 4). L'image MET en vue du dessus de la SBA-15 (Figure 4a) montre un réseau hexagonal régulier et bien ordonné de mésopores. La taille moyenne des pores a été estimée à 6,0 ± 0,5 nm. L'image en vue latérale

(Figure 4b) révèle des canaux continus. Ces observations sont en accord avec ce qui a été rapporté dans littérature pour les SBA-15 [3], [4].

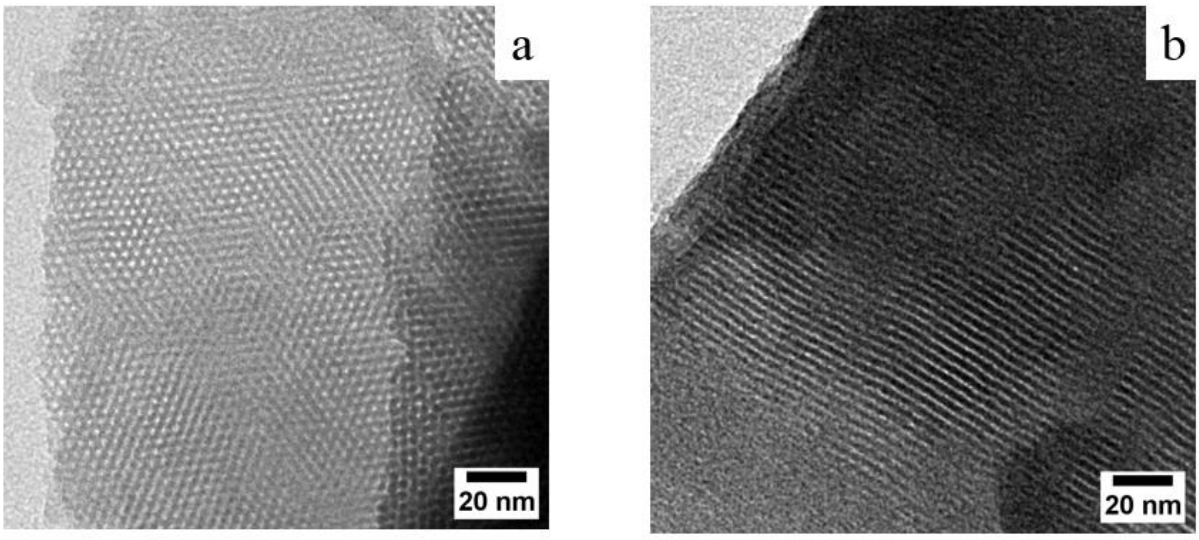


Figure 4 : Images MET de la poudre de SBA-15 calcinée, (a) vue de dessue, (b) vue latérale et image

L'organisation de la structure poreuse de la SBA-15 a été caractérisée par DRX aux petits angles. Le diffractogramme de rayons X de la poudre de SBA-15 est présenté à la Figure 5. Il met en évidence un pic de diffraction bien résolu à 2θ = 1,13°, ainsi que deux autres pics à 2θ = 1,83° et 2θ = 2,07°. Tous ces pics sont caractéristiques de la structure de la SBA-15 [5] et peuvent être indexés comme des réflexions (100), (110), (200) de la structure hexagonale p6mm [6], respectivement.

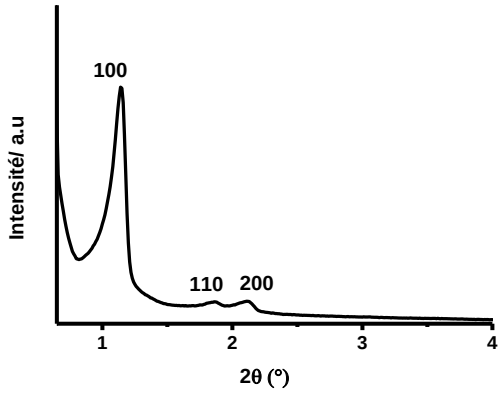


Figure 5 : Diffractogramme de rayons X de la poudre SBA-15

Les propriétés texturales de la SBA-15 ont également été étudiées par manométrie d'adsorption/désorption d'azote (N_2). L'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 a été mesurée à 77 K grâce à un appareil ASAP 2020. Dans une cellule de volume connu, environ 100 mg de la poudre SBA-15 est préalablement chauffée à 120°C sous vide pendant 12 heures. Cette étape,

appelée dégazage, permet l'élimination des molécules adsorbées sur la surface de l'échantillon. Après le dégazage, la poudre est pesée à nouveau et la cellule de mesure est placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide. L'appareil enregistre, point par point, un graphique appelé isotherme d'adsorption (puis de désorption), qui rapporte le volume de gaz (azote) adsorbé par gramme de silice (cm^3/g), en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable p, et de sa pression de vapeur saturante p°, à la température considérée.

L'isotherme d'adsorption-désorption de la SBA-15 est présentée à la Figure 6a. Sur la branche d'adsorption, quatre régions sont distinctes, correspondant aux étapes consécutives lors de l'adsorption. Tout d'abord, la forte augmentation initiale du volume adsorbé dans la région de pression relative p/p° inférieure à 0,05 est liée au remplissage des micropores. Elle est suivie par une augmentation progressive du volume adsorbé dans la gamme de pression relative de 0,05 à 0,64, qui correspond au remplissage mono-/ puis multimoléculaire des mésopores. Une augmentation brusque du volume adsorbé est ensuite observée pour des pressions relatives comprises entre 0,64 et 0,67, elle est attribuée au remplissage des mésopores par condensation capillaire. Enfin, un plateau constant, légèrement incliné, termine la branche d'adsorption à partir de la pression relative de 0,67, traduisant la saturation de la porosité. Lors de la désorption, après le « plateau » à des pressions relatives élevées, une forte diminution, en une seule étape, du volume adsorbé se produit à p/p° environ égal à 0,5. L'isotherme d'adsorption est, selon la classification de l'IUPAC, de type I et de type IV attribués aux échantillons contenant à la fois des micropores et des mésopores [7].

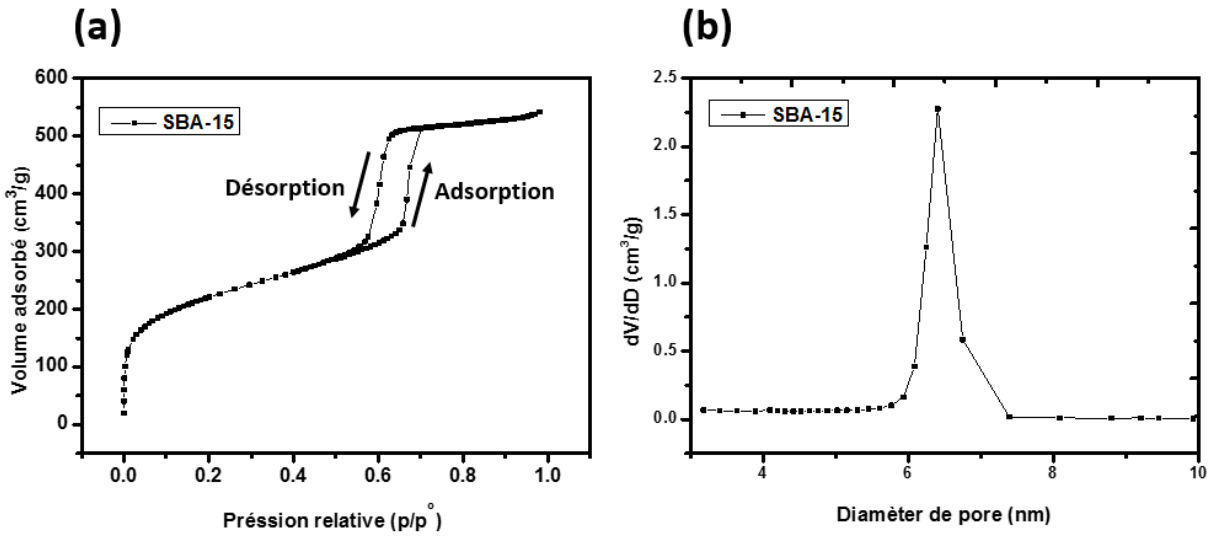


Figure 6 : Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 77K et b) distribution correspondante de la taille des pores de l'échantillon SBA-15.

Il est bien établi que l'utilisation de copolymères séquencés à base de PEO comme agents structurants, tels que les « Pluronic », conduit à la présence de micropores dans les parois de la silice en raison de la pénétration des chaînes de POE hydrophiles dans les murs de la silice [8]. De plus, les isothermes présentent une boucle d'hystérésis de type H1, typique de la silice mésoporeuse de type SBA-15 et caractéristique d'une géométrie de pore cylindrique de symétrie hexagonale. La largeur de la boucle d'hystérésis ainsi que le fait que les branches d'adsorption et de désorption y soient parallèles, indique une distribution étroite de la taille des pores [9]. Les propriétés texturales de la silice de type SBA-15 calcinée ont été calculées à partir de l'isotherme de sorption de N_2. La surface équivalente BET (S_{BET}) est de l'ordre à 810 $m^2.g^{-1}$. Le terme « équivalent » a été utilisé pour indiquer que cette surface a été calculée en prenant en compte les micropores. Une distribution étroite de la taille des pores, centrée sur environ 6,4 nm, a été obtenue l'aide de la méthode BJH (Barrette-Joyner-Halenda) appliquée à la branche de désorption de l'isotherme (Figure 6b). Le volume des micropores, déterminé par la méthode du t-plot, est de l'ordre de 0,13 $cm^3.g^{-1}$. Un volume total de pores proche de 0,75 $cm^3.g^{-1}$ a été obtenu sur le plateau de saturation à une pression relative de 0,95. Le volume des mésopores est donc d'environ 0,62 $cm^3.g^{-1}$. L'ensemble de ces résultats est en accord avec les valeurs rapportées pour le SBA-15 [3], [4].

1.1.3 Préparation de la silice de type SBA-15 hybride

La fonctionnalisation de la matrice de silice SBA-15 par le complexe PEG/Sel de lithium a été réalisée en deux étapes : l'incorporation du PEG par imprégnation suivi de l'incorporation du sel de lithium.

Fonctionnalisation de la SBA-15 avec le PEG par imprégnation

La première étape consiste en la fonctionnalisation de la silice SBA-15 par imprégnation avec différents PEG de faible masse molaire (M_n = 300, 600 et 1000 (1k) $g.mol^{-1}$). Sous argon, le polymère est dissous dans l'acétonitrile anhydre et la poudre de SBA-15 est dispersée dans la solution. Ce solvant a été choisi en raison de sa polarité élevée qui assure une bonne dissolution du polymère et parce qu'il possède une faible température d'ébullition, de 82 °C, ce qui facilite le séchage de la poudre. La concentration du polymère est fixée à 10 % en masse, la solution présentant alors une viscosité suffisamment faible pour s'affranchir de problèmes de diffusion dans les pores. Plus précisément, la poudre de SBA-15 calcinée est séchée sous vide à 120 °C pendant 12h pour éliminer les impuretés volatiles adsorbées à la surface. Ensuite, 250

mg de SBA-15 sont dispersés dans 4 ml d'une solution de PEG à 10 % massique dans l'acétonitrile. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solide est ensuite séparé par centrifugation puis rincé trois fois avec de l'acétonitrile pour éliminer l'excès de polymère présent sur la surface externe de la silice. La poudre hybride obtenue est enfin séchée à température ambiante. La poudre hybride finale sera appelée SBA-15-PEGX, où X est la masse molaire du PEG.

Caractérisation de la silice de type SBA-15 fonctionnalisée par le PEG

Afin de déterminer la quantité de PEG incorporé dans la matrice de silice SBA-15, des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG), ont été effectuées sur chaque poudre hybride SBA-15-PEGX. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil TGA Q500 (TA Instruments), avec une vitesse de chauffe de 10°C/min allant de la température ambiante jusqu'à 800°C, sous air. Les masses relatives ont été calculées par rapport à la masse finale à 700 °C (m_f) et normalisées par rapport à la masse initiale à 150 °C (m_i) afin de s'affranchir des pertes de masses liées au solvant ou à l'humidité. Les pourcentages des masses relatives sont ainsi calculés avec l'équation II.1 :

$$100 * (m - m_f)/m_i \qquad \text{Eq (II.1)}$$

La Figure 7a montre la perte de masse relative en fonction de la température pour la matrice SBA-15 calcinée et pour les trois silices hybrides SBA-15-PEG. Comme le montre cette figure, aucune perte de masse notable n'est observée pour l'échantillon SBA-15 calciné, ce qui permet de vérifier que l'agent structurant a été complètement éliminé lors de la calcination. Pour les trois échantillons fonctionnalisés, une perte de masse est observée entre 200 et 600 °C. Elle est attribuée à la décomposition thermique du PEG, conformément au signal de décomposition des PEG seuls (Figure 7b). Comme le montrent les résultats obtenus par ATG, la quantité de PEG incorporée dans les pores de la silice augmente avec la masse moléculaire ; elle est de 20, 18 et 14 % en masse, respectivement pour PEG1k, PEG600 et PEG300.

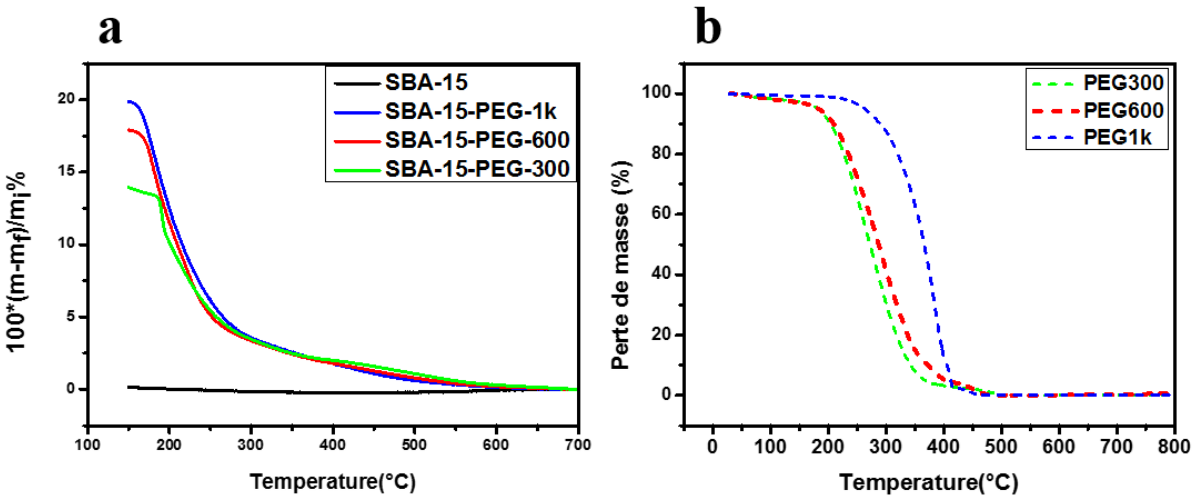


Figure 7 : a) Pertes de masses relatives de la SBA-15 avant et après la fonctionnalisation avec le PEG à différents M_n, b) Perte de masse des PEG présentant différents M_n.

Les propriétés texturales des échantillons hybrides de SBA-15-PEG ont été étudiées par manométrie d'adsorption/désorption de N_2 à 77K. Environ 100 mg de la poudre hybride est préalablement chauffé à 40°C sous vide pendant 12 heures. Cette température a été choisie afin d'éviter la dégradation du polymère. Les isothermes de sorption d'azote des échantillons SBA-15-PEGX pour les trois masses molaires (300, 600 et 1000 $g.mol^{-1}$) ainsi que celle de la silice SBA-15 (pour comparaison) sont présentées sur la Figure 8a. La fonctionnalisation avec le PEG entraîne un déplacement de l'ensemble de l'isotherme, dont l'allure est conservée, vers un volume adsorbé plus faible. Le volume adsorbé correspondant au plateau de saturation observé à des pressions relatives élevées est ainsi diminué de 550 $cm^3.g^{-1}$ pour SBA-15 à 250 $cm^3.g^{-1}$ pour SBA-15-PEG600 et à environ 400 $cm^3.g^{-1}$ pour SBA-15-PEG1k et SBA-15-PEG300. Cette évolution indique une diminution des propriétés texturales des échantillons par rapport à la silice SBA-15. Ceci montre clairement que le PEG été incorporé dans les pores et déposé sous forme d'un revêtement uniforme sur les parois des mésopores, sans les bloquer [10], [11]. De plus, la gamme de pressions relatives dans laquelle la condensation capillaire se produit est légèrement déplacée vers des valeurs plus basses de p/p°, d'environ 0,64 - 0,67 pour le SBA-15 à 0,61 - 0,64 après l'incorporation de PEG. Cette gamme de pression est la même pour les trois masses molaires de PEG. Ce faible décalage peut être lié à une diminution de la taille des pores induite par la présence du polymère sur leur surface. Ceci est confirmé par la distribution en taille des pores, présentée sur la Figure 8b. Une diminution de la taille des pores est observée lors de l'incorporation du PEG, passant de 6,4 nm pour le SBA-15 à 5,8 nm pour le SBA-15-PEG600, à 5,9 nm pour le SBA-15-PEG300 et à 5.7 nm pour le SBA-15-PEG1k. Enfin, l'adsorption à des pressions relatives p/p° inférieures à 0,05, qui correspond au remplissage des

micropores, est considérablement réduite après l'incorporation du PEG. Le volume des micropores déterminé diminue après incorporation de PEG, de 0,15 $cm^3.g^{-1}$ pour le SBA-15 à 0,02 $cm^3.g^{-1}$ pour SBA-15-PEG600 et à 0.04 $cm^3.g^{-1}$ pour SBA-15-PEG1k et SBA-15-PEG300. Ces micropores sont connus pour être situés à la surface interne des mésopores [8]. De plus, il a été rapporté que leur présence permet une fixation stable du polymère sur les parois de silice afin d'obtenir un revêtement uniforme [11]. La forte diminution du volume des micropores indique que la majeure partie de ces micropores n'est plus accessible [8] et est bloquée par le PEG qui couvre la surface interne des mésopores.

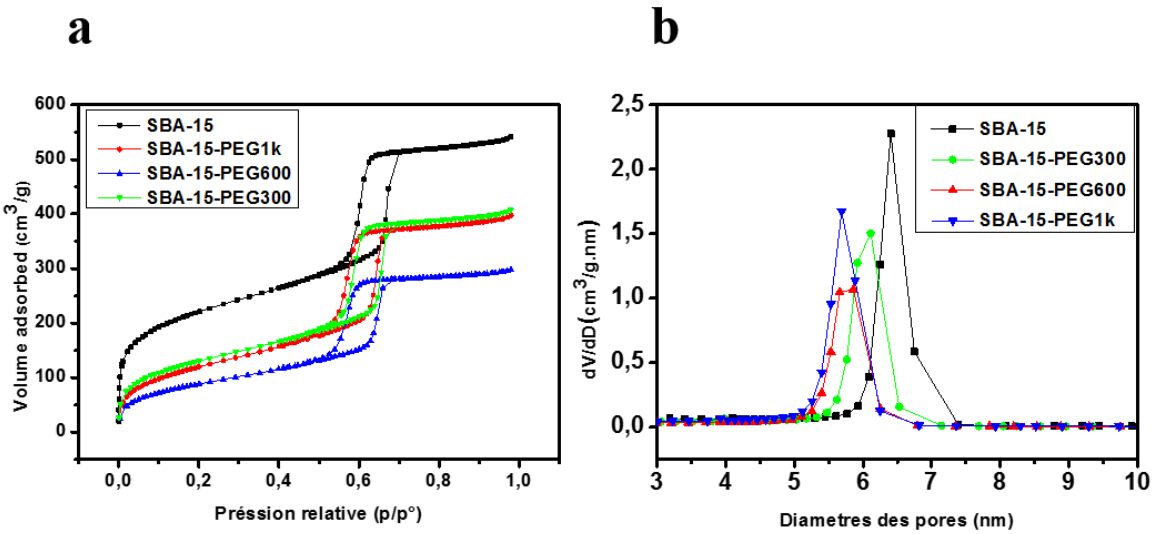


Figure 8 : a) Isothermes d'adsorption, b) distribution de la taille des pores de la SBA-15 avant et après fonctionnalisation avec du PEG, SBA-15-PEGX, X=300, 600, 1k $g.mol^{-1}$.

Les propriétés texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux hybrides avec PEG 1k, 600 et 300 $g.mol^{-1}$ sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés texturales de la SBA-15 avant et après fonctionnalisation avec le PEG.

Echantillon	**S_{BET} (m^2/g)** ± 30 m^2/g	**V_p (cm^3/g)** ± 0.03 cm^3/g	**D (nm)** ± 0.02 nm
SBA-15	810	0.75	6.4
SBA-15-PEG1k	410	0.50	5.7
SBA-15-PEG600	350	0.40	5.8
SBA-15-PEG300	470	0.52	5.9

Fonctionnalisation de la silice SBA-15-PEG avec un sel de lithium

La deuxième étape de la préparation de la poudre de silice hybride consiste à fonctionnaliser la poudre SBA-15-PEGX par le sel de lithium, LiTFSI. Cette étape été réalisé dans une boite à gants sous argon (avec O_2 < 0,5 ppm et H_2O < 0,5 ppm), car le sel est hygroscopique (il capte l'eau, ce qui peut affecter les propriétés du matériau final).

Comme lors de l'étape précédente, la fonctionnalisation est réalisée par imprégnation. La poudre hybride SBA-15-PEG est séchée sous vide à 50 °C dans un four à verre de marque Büchi afin d'éliminer les traces de solvants volatils, puis transférée dans une boîte à gants. Cette poudre est ensuite mélangée avec du LiTFSI dissous dans de l'acétonitrile, puis agitée pendant 4h. La quantité de LiTFSI est calculée en fonction du rapport molaire approprié des unités OE et Li^+ *via* l'équation (II.2). Enfin, le solvant est évaporé à température ambiante suivi d'un séchage sous vide à 50 °C pour assurer l'élimination totale du solvant. La poudre finale est dénommée SBA-15-PEGX-Li-Y où Y est le rapport molaire $n_{OE}/n_{Li}{}^+$. Trois valeurs de rapport ont été étudiées : 5, 10 ou 15. En effet, la concentration en ions lithium qui traduit le nombre d'ions de lithium dans la matrice polymère, diminue lorsque le rapport molaire augmente. Ainsi, la concentration la plus élevée correspond au rapport molaire 5. Ces valeurs de rapport molaire sont plus faibles (concentration élevée) par rapport à celles rapportées dans la littérature pour des électrolyte à base de POE (autour de 25) [12], car la dissociation de sel est d'autant plus forte que les chaines sont courtes, ce qui permet d'avoir des conductivités plus élevées avec des courte chaines .

$$m_{LiTFSI} = \frac{m_{OE} * M_{LiTFSI}}{M_{OE} * \left(n_{OE}/n_{Li+}\right)} \qquad \text{Eq (II.2)}$$

avec m_i : la masse, n_i : le nombre de mole, M_i: la masse molaire pour l'oxyde d'éthylène (OE) et le LiTFSI.

Caractérisation des silices fonctionnalisées SBA-15-PEGX-Li

Après la fonctionnalisation avec le sel de lithium, comme le montre la Figure 9, une étape de dégradation supplémentaire est observée dans la gamme de température de [350-500°C], par rapport aux solides de SBA-15-PEG. Elle est due à la décomposition thermique des groupes trifluorométhanesulfonimide ($TFSI^-$) [13]. Sur la base de ces résultats, la composition des poudres hybrides a été calculée. Par exemple, pour la SBA-15-PEG600-Li-10, elle a été estimée à : 15,2 % PEG, 10,6 % LiTFSI et 74,2 % SBA-15. Ce calcul prend en compte les 5 % en masse des composants de LiTFSI résiduels à des températures supérieures à 500 °C [14]. A partir de cette composition, le rapport expérimental $n_{EO}/n_{Li}{}^+$ a été calculé et il est de l'ordre de 9,4, proche

de la valeur attendue de 10. Les compositions finales des trois matériaux hybrides fonctionnalisés avec le PEG et le sel de lithium avec le rapport de sel molaire 10 (n_{OE}/n_{Li^+}) sont résumées dans le Tableau 2. La quantité du complexe PEG-Li dans la poudre hybride augmente avec la masse molaire puisque la quantité de PEG incorporé dans la première étape, augmente avec la masse molaire du PEG.

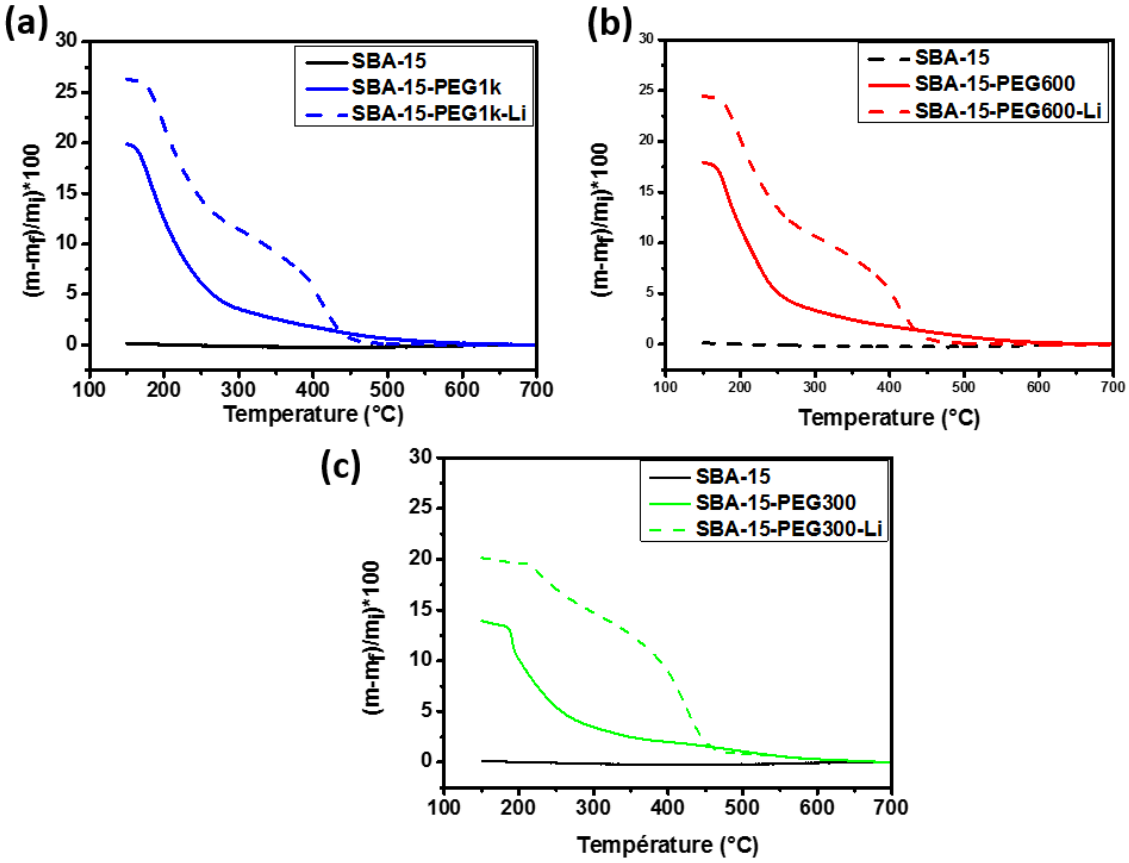


Figure 9 : Pertes de masses relatives des échantillons de SBA-15-PEGX avant et après fonctionnalisation avec le LiTFSI a) X=1000g.mol^{-1}, b) X=600 g.mol^{-1} et c) X=300 g.mol^{-1}.

Tableau 2 : Composition des poudres de silices hybrides SBA-15-PEGX-Li-10 pour différentes masses molaires de PEG.

	Masse molaire M_n = 1 kg.mol^{-1}	**Masse molaire M_n = 600 g.mol^{-1}**	**Masse molaire M_n = 300 g.mol^{-1}**
wt.% PEG	17	15,2	12,6
wt.% LiTFSI	11	10,6	8,9
wt.% SBA-15	72	74,2	78,5
n_{EO}/n_{Li^+} calculé	9.5	9.4	9.7

Après la fonctionnalisation avec le sel de lithium, les propriétés texturales des poudres hybrides ont été étudiées par manométrie d'adsorption/désorption d'azote. La Figure 10 montre, pour les 3 matériaux hybrides, les isothermes de SBA-15-PEGX-Li-10, de SBA-15-PEG-X ainsi que celle de la SBA-15 pour comparaison. Comme nous l'avons constaté précédemment en comparant avec les échantillons de SBA-15 et de SBA-15-PEGX, Les isothermes des échantillons SBA-15-PEGX-Li-10 sont décalés vers des volumes adsorbés plus faibles, ce qui indique une diminution des propriétés texturales et, donc, que le sel de lithium a été incorporé dans les pores (Figure 10 a, b, c). De plus, comme l'allure des isothermes est maintenue, les échantillons sont toujours mésoporeux, ce qui indique que le sel est adsorbé sur le polymère sans blocage des mésopores [10], [11]. Comme précédemment, la gamme de pression relative dans laquelle la condensation capillaire se produit est également légèrement déplacée vers des valeurs plus basses de p/p° (environ 0,61 - 0,64 pour le SBA-15-PEG600 à 0,56 - 0,61 après l'incorporation du sel de lithium). Ces valeurs sont (presque) similaires pour les autres masses molaires de 1k et 300 $g.mol^{-1}$. Ces changements de position sont liés à une légère diminution de la taille des pores induite par la présence du sel de lithium, ce qui est confirmé par la distribution en taille des pores (Figure 10 a',b'c'). Enfin, l'adsorption à p/p° inférieur à 0,05, qui correspond au remplissage des micropores, déjà considérablement diminuée, est quasi nulle après l'incorporation du LiTFSI.

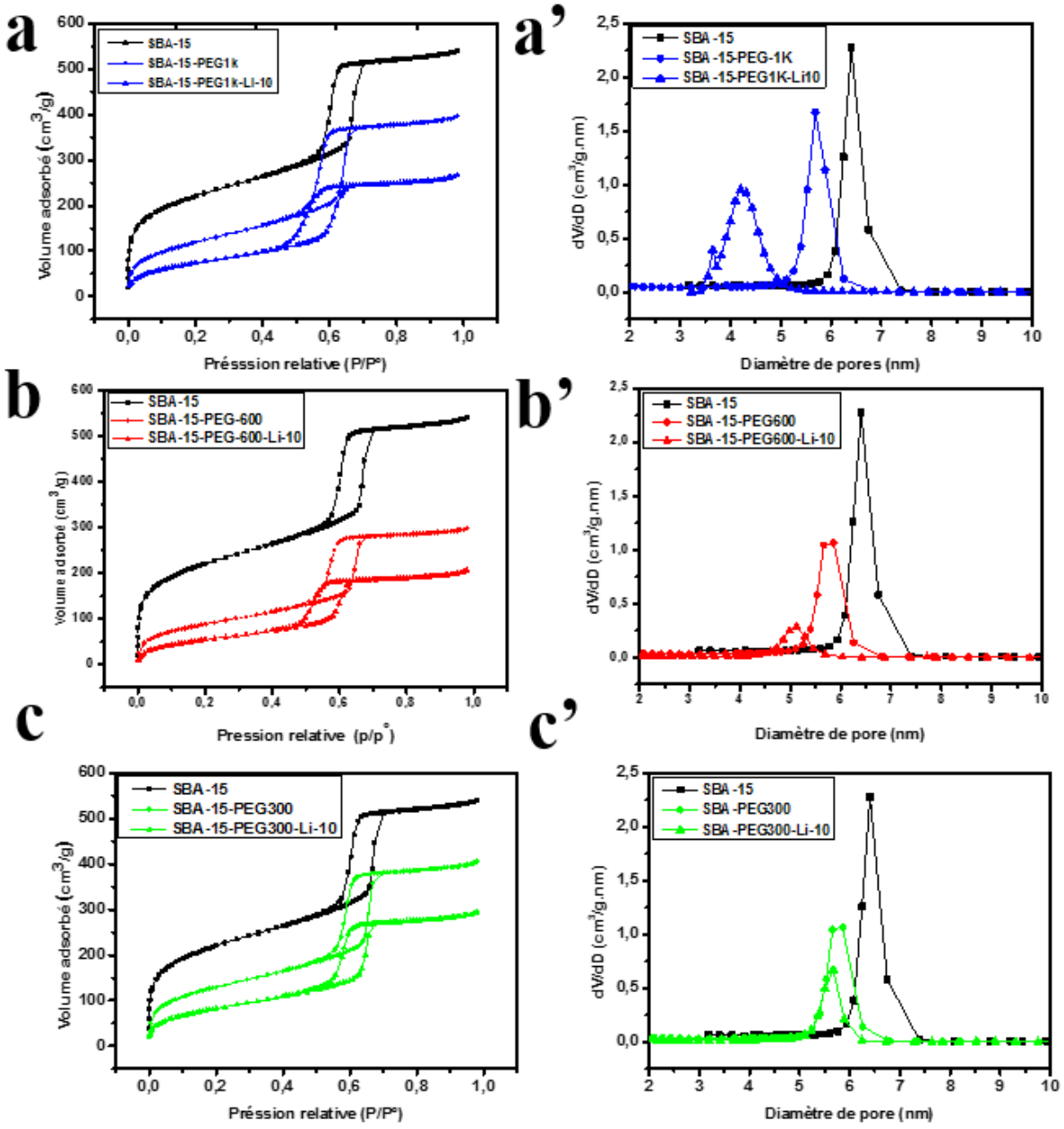


Figure 10 : Isothermes d'adsorption des poudres de silice SBA-15, SBA15-PEGX et SBA-15-PEG X-Li10 a) X=1000g.mol^{-1}, b) X=600 g.mol^{-1} et c) X=300 g.mol^{-1} et distribution de la taille des pores a') X=1000g.mol^{-1}, b') X=600 g.mol^{-1} et c') X=300 g.mol^{-1}.

Les propriétés texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux hybrides SBA-15-PEGX-Li-10 avec X égal à 1k, 600 et 300 g.mol^{-1}, sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Propriétés texturales de la SBA-15 avant, et après fonctionnalisation avec le PEG, SBA-15-PEGX, X=300, 600, 1k g.mol^{-1}, après fonctionnalisation avec le LiTFSI, SBA-15-PEGX-LiY, Y=10.

Echantillon	**S_{BET} (m^2/g)** ± 30 m^2/g	**V_p (cm^3/g)** ± 0.03 cm^3/g	**D (nm)** ± 0.02 nm
SBA-15	810	0.75	6.4
SBA-15-PEG1k	410	0.50	5.7
SBA-15-PEG1k-Li-10	290	0.33	4.3
SBA-15-PEG600	350	0.40	5.8
SBA-15-PEG600-Li-10	240	0.24	5.1
SBA-15-PEG300	470	0.52	5.9
SBA-15-PEG300-Li-10	310	0.38	5.8

Tous les échantillons restent poreux après les deux étapes de post-fonctionnalisation. En outre, le volume poreux (V_p), la surface (S_{BET}) et la taille des pores (D) diminuent. Cette diminution est plus significative pour la première étape, en raison de la plus grande quantité de PEG incorporée par rapport au sel de lithium. En effet, en moyenne, S_{BET} et Vp sont réduits d'environ 50% et 33% respectivement pendant la première étape et de 15% et 22% respectivement après l'ajout du sel de lithium.

1.2 Nouvelle méthode de synthèse d'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par le PEG

Dans cette partie du travail, nous allons présenter la préparation de la silice hybride à partir d'une silice mésoporeuse synthétisée via l'utilisation d'un copolymère diblocs amphiphile de type poly (éthylène glycol) – acide polylactique, (PEO-PLA en anglais pour *poly (ethylene glycol) - poly(lactide)*) (Figure 11). Dans ce polymère, le PEG qui est la partie hydrophile et le PLA est la partie hydrophobe. Ce copolymère a été synthétisé par Trang Phan de l'Institut Chimie Radicalaire (ICR) d'Aix Marseille Université.

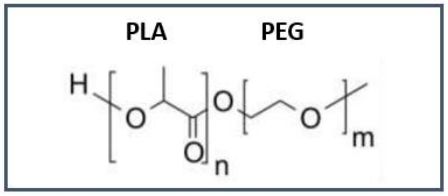


Figure 11 : Copolymère à blocs PLA (partie hydrophobe), PEG (partie hydrophile).

Ce copolymère a été choisi pour deux raisons : la première est qu'il possède des propriétés amphiphiles et d'auto-organisation en solution et peut être ainsi utilisé comme agent structurant ; la deuxième est que le bloc PLA devrait pouvoir, après condensation de la silice, être éliminé par extraction sélective et permettre la fonctionnalisation de la silice par le PEG restant [15] [16]. Cela devrait nous permettre d'obtenir une silice hybride uniformément fonctionnalisée avec du PEG à l'intérieur des pores.

Ce travail comporte différentes étapes. La première étape consiste en la synthèse de la poudre de silice mésostructurée. Dans une deuxième étape, une partie de la poudre sera calcinée pour éliminer l'agent structurant, afin de vérifier que la silice est bien mésoporeuse et d'avoir une silice de référence en termes de propriétés texturales (surface spécifique, taille et volume des pores). Lors de l'étape 3, nous procéderons à l'extraction sélective par voie liquide de la partie hydrophobe (PLA), afin d'avoir une silice mésoporeuse hybride SiO_2-PEG.

1.2.1 Protocole de synthèse

Dans ce travail, nous avons utilisé un copolymère de masse moléculaire PEG2000-PLA4700. Dans un ballon en verre, 1 gramme du copolymère PEG2000-PLA4700 est dissout dans 8 mL de tétrahydrofurane (THF). La solution est maintenue sous agitation moyenne pendant quelques minutes à température ambiante. Après dissolution complète du copolymère, 2 grammes de tetraméthylorthosilicate (TMOS) sont ajoutés, suivis de 2 grammes d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl à pH=2) pour ajuster le pH du mélange. La composition massique initiale est de 1 : 2 : 2 : 7.1 (copolymère : HCl : TMOS : THF). L'agitation du mélange est maintenue à température ambiante jusqu'à gélification. Le gel est ensuite séché à température ambiante.

1.2.2 Elimination de l'agent structurant par traitement thermique

Une quantité suffisante de cet échantillon est ensuite calcinée afin d'être ensuite caractérisée. Afin de déterminer le traitement thermique nécessaire pour éliminer l'agent structurant, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique avec une vitesse de chauffage de 10°C/min dans un domaine température allant de la température ambiante jusqu'à 800°C, sous air. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 12.

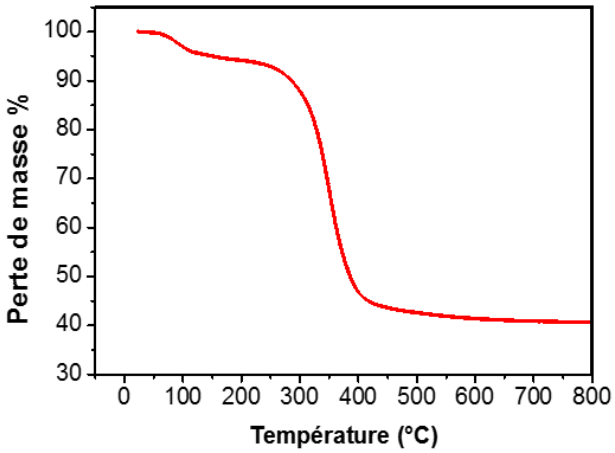


Figure 12 : Thermogramme ATG de l'hybride SiO_2-PEG-PLA.

La courbe présente deux étapes de pertes de masse, avec une perte de masse totale de l'ordre de 60 %. La première perte d'environ 6 % (varie légèrement d'une poudre à une autre) apparaît entre 25 et 200°C. Elle correspond à la désorption des solvants volatils, qui sont l'eau et d'autres solvants organiques, piégés dans le matériau lors de la synthèse, et durant le stockage de la poudre. La deuxième perte de poids d'environ 54 % apparut dans la plage de températures de 200 à 650°C. Elle est attribuée à la décomposition thermique de l'agent structurant qui est le copolymère PEG-PLA (partie organique). Lorsque la température est supérieure à 650 °C, aucune perte de masse n'est observée, ce résidu correspond à la matrice de silice stable thermiquement, ce qui indique l'élimination totale du copolymère. La perte totale observée entre 200 et 650°C, d'environ (54 %) est proche de pourcentage de masse théorique du copolymère calculé à partir de la composition molaire initiale de mélange réactionnel. A partir de ces résultats, nous avons défini le programme approprié de traitement thermique de la poudre qui est une chauffe jusqu'à 650°C avec une vitesse de 100°C/h, un palier de 6h à cette température et un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de 100°C/h. La poudre calcinée sera noté C-SiO_2.

Après calcination de la poudre de silice C-SiO_2, des analyses MET et des mesures d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées, pour vérifier la porosité de la poudre. Comme la montre la Figure 13a, la poudre de silice présente une structure poreuse non organisée de taille moyenne de 6,2 nm.

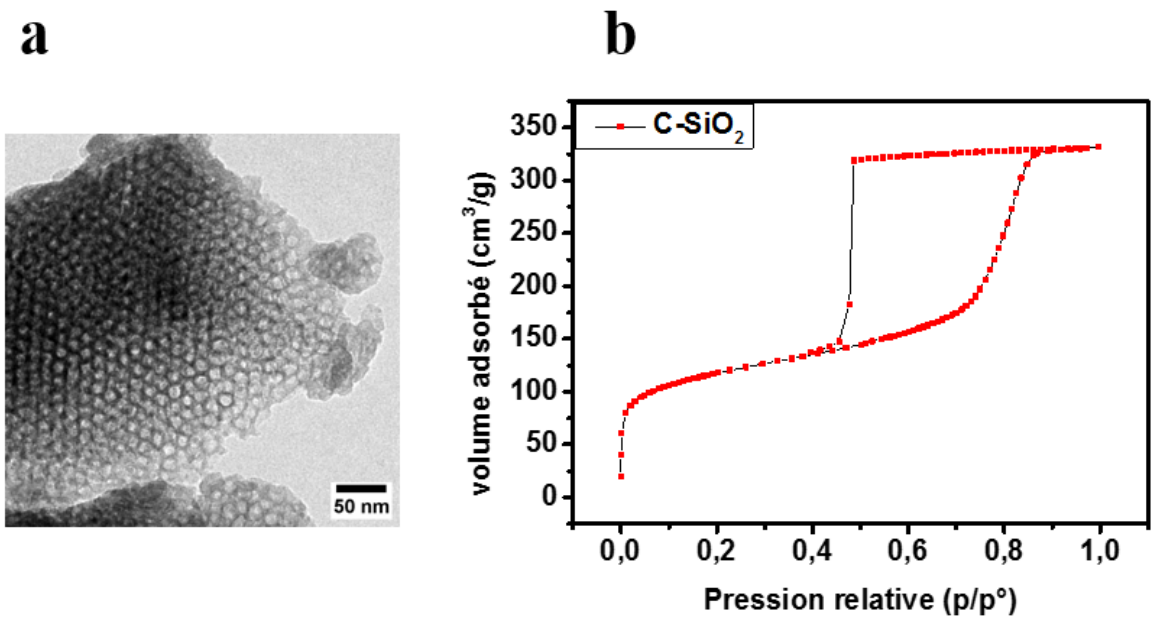


Figure 13 : a) Image MET en vue de dessue, b) Isotherme d'adsorption-désorption de N2 à 77K de l'échantillon de silice calcinée (C-SiO_2).

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 k obtenue pour la poudre calcinée C-SiO_2 est représentée sur la Figure 13b. Sur la branche d'adsorption quatre régions sont distinctes, correspondant aux étapes consécutives lors de l'adsorption. Tout d'abord, la forte augmentation initiale du volume adsorbé dans la région de pression relative p/p° inférieure à 0,05 est liée au remplissage des micropores, comme vu précédemment. Ensuite, l'augmentation progressive du volume adsorbé dans la gamme de pression relative de 0,05 à environ 0,7 correspond au remplissage mono-/ puis multimoléculaire des mésopores. Une augmentation brusque du volume adsorbé est ensuite observée pour des pressions relatives comprises entre 0,7 et 0,9, elle est attribuée au remplissage des mésopores par condensation capillaire. Enfin, un plateau légèrement pentu termine la branche d'adsorption à partir de la pression relative 0,9, traduisant la saturation de la porosité. Dans la branche de désorption, un palier est observé jusqu'à la pression relative de 0,5 où une diminution brutale de volume adsorbé a lieu., formant une hystérésis dans la région de pression relative allant jusqu'à 0,48. L'isotherme présente un caractère de type I et IV selon IUPAC [17], qui est la caractéristique d'un matériau micro/mésoporeux. De plus, la forme de type H2 avec une fermeture vers la pression relative de 0,48, est typique des matériaux avec des pores en forme de bouteilles, avec des petites entrées [18]. Les propriétés texturales de la silice calcinée ont été calculées à partir de l'isotherme de sorption de N_2. La surface équivalente BET (S_{BET}) est de l'ordre à 410 $m^2.g^{-1}$. Une distribution de la taille des pores centrée sur environ 6,5 nm a été obtenue l'aide de la méthode BJH (Barrette-Joyner-Halenda) appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Le volume des

micropores, déterminé par la méthode du t-plot, est de l'ordre de 0,09 $cm^3.g^{-1}$. Un volume total de pores proche de 0,49 $cm^3.g^{-1}$ a été obtenu sur le plateau de saturation à une pression relative de 0,95.

1.2.3 Élimination sélective du bloc PLA par extraction chimique

Le bloc hydrophobe PLA appartient à la famille des polyesters, dont les groupements esters sont hydrolytiquement dégradables. Il est reporté dans la littérature que le copolymère PEG-PLA possède deux sites hydrolisables, celui de groupement ester du PLA (Figure 14. A), et celui de l'ester reliant les deux blocs PLA et PEG (Figure 14. B) [15], [16].



Figure 14 : Structure chimique des deux sites de dégradation du copolymère PEG-PLA [16].

Le protocole d'extraction a été inspiré de travaux précédents [19]. Ainsi, 400 mg de la poudre de silice hybride broyée sont dispersés dans 20 ml du solvant THF/Eau à 75/25 en volume (pH=7,5). La solution est maintenue sous agitation, à une température de 60 °C, pendant 16 heures. Le solvant est changé toutes les 2 heures. La poudre est récupérée par centrifugation, ensuite rincée avec du THF, afin d'éliminer le PLA de la surface des particules de silice. A la fin la poudre est séchée à l'étuve sous air à 40°C pendant une nuit. Enfin les poudres récupérées sont caractérisées par (IRTF) Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier, afin de vérifier l'efficacité de l'extraction du PLA. Les spectres IRTF ont été réalisés sur un appareil Spectrum One de PERKIN ELMER Instruments en mode transmission sur des pastilles de KBr, dans la gamme de nombre d'onde 4000-400 cm^{-1}.

La Figure 15 représente la réponse infra-rouge de la silice calcinée C-SiO_2 et de la silice extractée SiO_2-PEG. Pour la C-SiO_2, on observe la présence de pics caractéristiques du réseau de silice : un pic intense à 1083 cm^{-1} qui correspond à la bande de vibration d'étirement asymétrique de Si-O-Si, avec un petit épaulement à 1200 cm^{-1}, un pic vers 798 cm^{-1} qui correspond à la bande de vibration d'étirement symétrique du Si-OH [20], un pic à 462 cm^{-1} qui correspond à la bande de vibration de Si-O-Si [21]. En plus de ces pics, une bande large vers 3340 cm^{-1} et un pic fin à 1637 cm^{-1} sont observés, correspondant à la vibration d'élongation du groupe OH de la matrice silice et des molécules d'eau adsorbées, et à la vibration en flexion

des molécules d'eau adsorbées, respectivement [20], [22], [23]. Des petits pics de très faible intensité vers 2800 cm^{-1} sont aussi observés. Ils sont généralement attribués aux groupements CH_X. Ils ne sont pas supposés être présent dans le cas de la silice calciné, donc ils sont surement liés à des impuretés (traces du solvant organique), soit dans la poudre, soit dans le KBr.

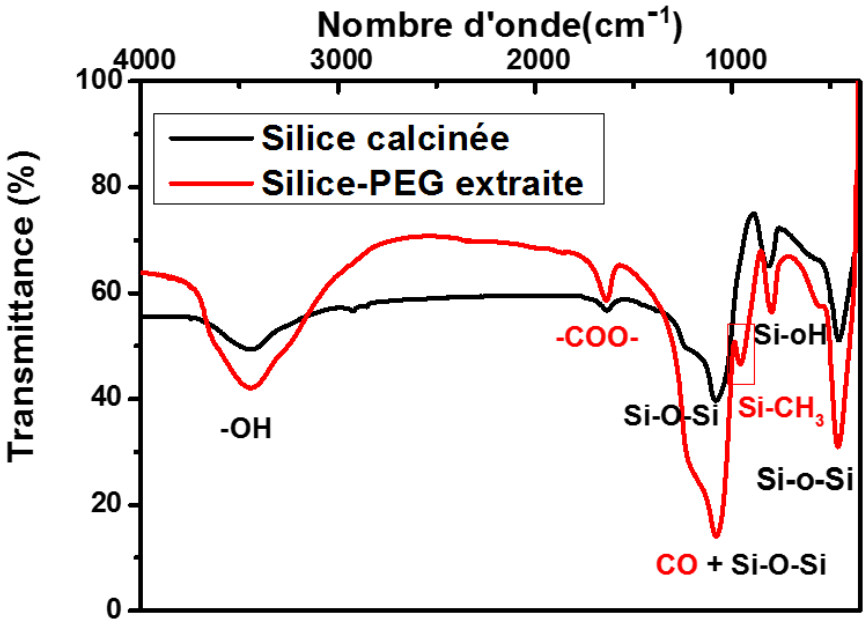


Figure 15 : Spectre Infra-rouge de la silice extractée, SiO_2-PEG, et de la silice calcinée, C-SiO_2. Utilisé les notations SiO_2-PEG et C-SiO_2 comme légende sur la figure.

Pour la silice extractée, en plus de ces pics observés dans le cas de l'échantillon C-SiO_2, d'autres pics sont apparus. Ils sont attribués à l'agent structurant (partie organique). Ainsi, la bande intense entre 1050 -1200 cm^{-1} est-elle attribuée à la fonction C-O d'un ester chevauché avec celle de Si-O-Si, le pic à 953 cm^{-1} peut être attribué au groupement C-O-C du PEG, ou bien à la bande de vibration des Si-OH [24][25]. Un pic à 1953 cm^{-1} est attribué à la fonction C-O-C, un pic vers 1640 cm^{-1} est attribué à la fonction (-COO-) du groupement ester. Cette dernière fonction correspond au bloc PLA [16]. Cela indique que PLA est toujours présent dans la silice. Plusieurs essais d'extraction ont été testés et il s'est avéré que l'extraction n'est pas sélective pour le bloc PLA et qu'une certaine partie du PEG est également éliminée. Dans ces conditions, il ne nous a pas paru pertinent de poursuive ces travaux avec ces copolymères diblocs bifonctionnels.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les électrolytes hybrides seront réalisés à partir de la poudre de SBA-15 fonctionnalisée.

2 *Préparation des électrolytes hybrides : élaboration et caractérisation des pastilles*

2.1 Mise en forme des électrolytes hybrides sous forme de pastilles

Des électrolytes hybrides ont été préparés en façonnant les poudres hybrides de type SBA-15-PEGX-Li-Y sous forme de pastilles. En bref, 150 mg de poudre ont été introduits dans un moule de diamètre 10 mm et une pression de 2 tonnes a été appliquée. Des pastilles d'une épaisseur d'environ 1,4 mm ont été obtenues (Figure 16). Elles sont nommées dans la suite de ce manuscrit, P-SBA-15-PEGX-Li-Y, avec P pour Pastille. La mise en forme de la poudre sous forme de pastille génère un nouveau type de porosité en plus de la porosité intra-particulaire, il s'agit de la porosité inter-particulaire. Après l'avoir caractérisée du point de vue de ses propriétés texturales, cette porosité inter-particulaire sera remplie par le complexe PEG-LiTFSI.

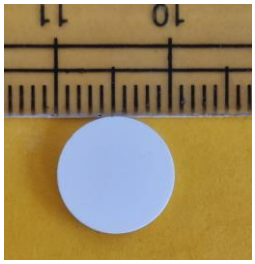


Figure 16 : Photo d'une pastille P-SBA-15-PEG-Li.

2.2 Caractérisation de la microstructure des pastilles

La microstructure des pastilles a été caractérisée par MEB. La Figure 17 présente les images MEB de la surface et de la tranche (intérieur) des pastilles P-SBA-15 et P-SBA15-PEG1k-Li-10. Comme le montrent les images de la surface (a, b), la forme des particules est modifiée durant la mise forme : les particules sont aplaties. Ce phénomène est plus marqué pour la pastille P-SBA-15. De plus, nous pouvons voir des vides entre les particules (porosité inter-particulaire). Les images de la tranche des pastilles P-SBA-15 et P-SBA15-PEG1k-Li-10 (Figures a' et b') montrent, qu'à l'intérieur, la forme des particules n'est pas modifiée ni écrasée. La porosité intra-particulaire à l'intérieur de la pastille ne semble, également, pas être affectée par l'étape de mise en forme (Figure 17c).

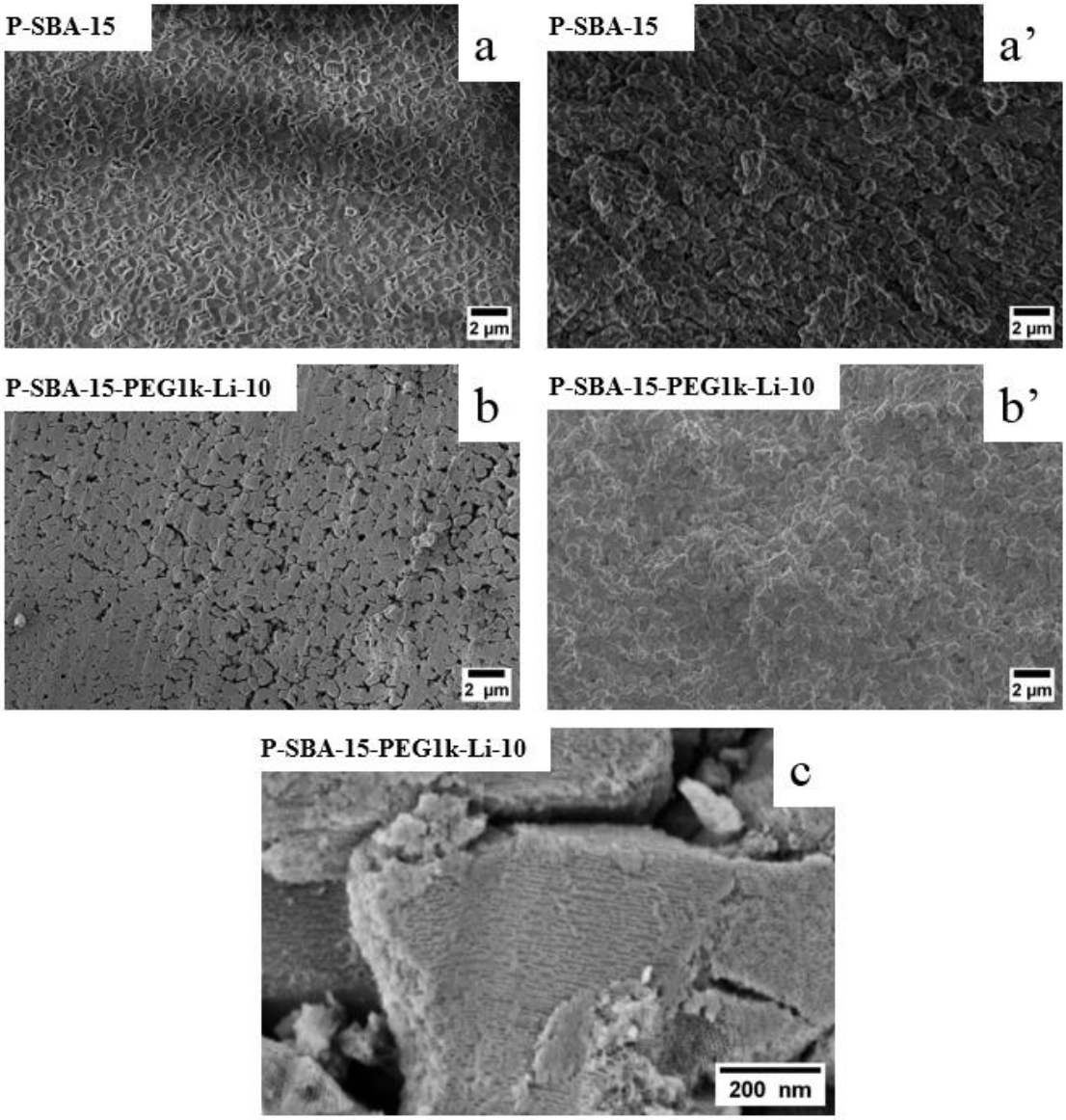


Figure 17 : Image MEB des pastille P-SBA-15 et P-SBA-15-PEG1k-Li-10, (a,b) vue en surface, (a',b') vue en tranche, (c) zoom dans la tranche.

2.3 Caractérisations des propriétés texturales des pastilles

La complexité des propriétés texturales des pastilles rend difficile leurs mesures par une seule technique. Ainsi, nous avons utilisé trois techniques de caractérisations complémentaires : la technique de saturation par un fluide, la porosimétrie au mercure et la manométrie d'adsorption/désorption de N_2 à 77K.

Dans un premier temps, la porosité totale de l'échantillon P-SBA-15-PEG1k-Li-10 (avant remplissage de la porosité inter-particulaire) a été mesurée en utilisant la technique de saturation par un fluide [26]. Le cyclohexane a été utilisé comme fluide puisqu'il ne dissout pas le PEG. Dans cette expérience, la porosité est calculée à partir de la variation de masse de la pastille avant et après trempage dans le liquide saturant de densité connue. La procédure a été effectuée

comme suit: la pastille P-SBA-15-PEG1k-Li-10 de masse et de dimension connues est immergée dans le cyclohexane sous vide jusqu'à saturation complète. Puis, l'excès de liquide est soigneusement retiré de la surface externe et la pastille est ensuite pesée.

La porosité est déterminée à partir de la variation de masse de la pastille en utilisant l'équation II.3 [26]:

$$\varepsilon = \frac{P_M - P_S}{\rho_{liquide} \cdot A \cdot l} \qquad \text{(Eq II.3)}$$

où P_M et P_S sont les masses de la pastille à l'état mouillé (M) et à l'état sec (S), $\rho_{liquide}$ est la densité du liquide saturant (cyclohexane, 0,78 $g.cm^{-3}$), A et l sont la surface de la section transversale et l'épaisseur de la pastille, respectivement.

La porosité totale de la pastille P-SBA-15-PEG1k-Li-10 est estimée à 0,32. Elle reflète à la fois la porosité inter-particulaire et la porosité intra-particulaire restante.

Afin de caractériser plus en détail les deux types de porosités de la pastille, des expériences de sorption d'azote à 77K puis de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur une pastille de SBA-15 pure, c'est-à-dire non fonctionnalisée, noté P-SBA-15 et sur la pastille d'électrolyte hybride P-SBA-15-PEG1k-Li-10, toutes les deux avant le remplissage de la porosité inter-particulaire. La porosimétrie au mercure est utilisée afin de compléter l'étude en ce qui concerne la gamme des pores présents dans la pastille (macropores). En effet, la porosimétrie au mercure permet d'analyser une large gamme de taille de pores allant des « petits » mésopores jusqu'au macropores, contrairement à la manométrie d'adsorption/désorption de N_2 limitée au micro et mésopores. Les mesures d'adsorption d'azote ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie « Caractérisation des poudres hybrides » (pages 65/66).

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque Quantachrome Poremaster. Préalablement aux mesures d'intrusion, les échantillons ont été dégazés sous vide à température ambiante pendant 40 minutes. La pression appliquée va de 0,2 à 50000 psi (14 mbar à 3450 bar). La mesure se fait en deux étapes. La première, dite à basse pression, est réalisée de 14 mbar à 1 bar. Elle correspond à l'étape de remplissage de la cellule avec du mercure et aussi de remplissage des vides entre les parties de l'échantillon à analyser. L'étape de mesure à haute pression est réalisée de 1 bar à 3450 bar. Durant cette étape, le mercure sera « poussé » vers les macropores et les mésopores de l'échantillon. C'est cette étape qui permet d'extraire les propriétés texturales de l'échantillon et elle sera discutée dans la suite de cette partie. Un angle de contact de $\theta = 130°$ est utilisé. En effet, le mercure possède une tension superficielle élevée, il forme ainsi des angles d'environ 130° avec la silice. Le diamètre

des pores est calculé à partir du cycle d'intrusion avec l'équation de Laplace-Washburn (voir Annexe c page 157) [27].

La Figure 18 présente les courbes d'intrusion-extrusion de mercure à haute pression allant de 1 à 3450 bar (premier cycle) en fonction du diamètre de pores pour des diamètres compris entre 0.0001 µm à 1 µm, représentés en échelle logarithmique et en ordre décroissant de la gauche vers la droite. Pour les deux pastilles P-SBA-15 et P-SBA-PEG1k-Li-10, deux étapes dans le remplissage des pores ont été mises en évidence dans les courbes d'intrusion en lien avec la présence d'un point d'inflexion pour un diamètre de pores d'environ 0,01 µm. Le premier domaine, pour les pores de 0,01 µm jusqu'à 0,15 µm de diamètre, correspond au remplissage progressif de la porosité inter-particulaire (mésopores et macropores) alors que le second, pour les pores inférieurs à 0,01 µm, correspond au remplissage de la porosité intra-particulaire (mésopores).

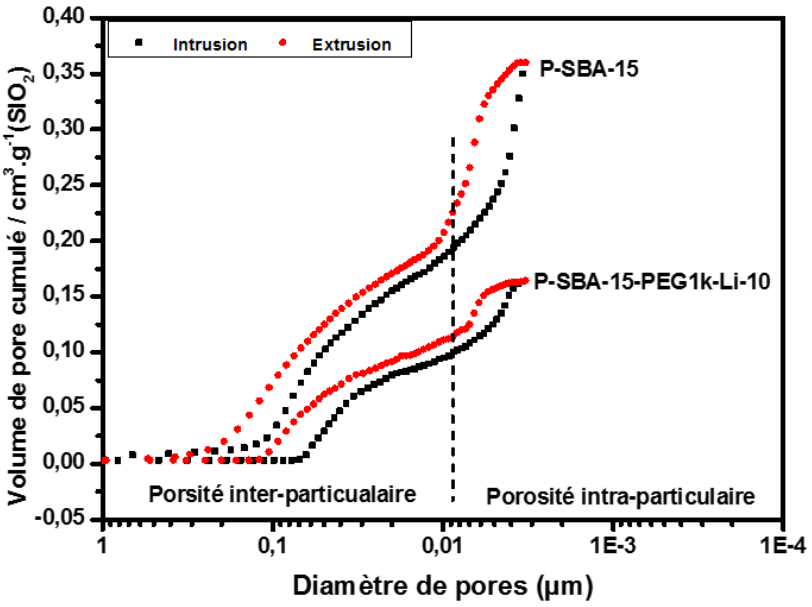


Figure 18 : Mesures de porosimétrie au Hg pour les pastilles P-SBA-15 et P-SBA-15-PEG1k-Li-10 avant remplissage de la porosité inter-particulaire.

Dans les deux domaines, une hystérésis est observée, comme cela est généralement le cas avec la porosimétrie au mercure [28]. L'hystérésis dans le domaine des petits pores (<0.01 µm) est équivalente à celle obtenue par sorption d'azote. Pour les deux échantillons, il n'y a pas de point de fermeture entre les deux hystérésis, ce qui indique que le processus de pression appliqué pour former les pastilles crée une architecture complexe où les domaines (mésopores et macropores) de pores ne sont pas indépendants. A partir de ces courbes d'intrusion-extrusion, la présence des deux types de porosité, inter-particulaire et intra-particulaire est confirmée :

c'est-à-dire que le grand domaine de pores est principalement constitué de macropores, alors que le petit domaine de pores est constitué de mésopores, comme attendu de la structure du SBA-15.

Les volumes poreux intra- et inter-particulaires des pastilles déterminées par porosimétrie au mercure ainsi que le volume poreux intra-particulaire issu des mesures de sorption d'azote sont reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Volumes poreux inter et intra-particulaire des pastilles P-SBA-15 et P-SBA-15-PEG1k-Li-10 déterminés à partir de mesures de sorption d'azote et de porosimétrie au mercure.

	V_{intra} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{inter} ($cm^3.g^{-1}$)
P-SBA-15		
Porosimétrie Hg	0.16	0.2
Sorption d'N_2	0.42	-
P-SBA-15-PEG1k-Li-10	0.055	0.17
Porosimétrie Hg	0.072	-
Sorption d'N_2		

Comme le montre le Tableau 3, une grande différence est observée entre la valeur du volume poreux intra-particulaire mesurée par porosimétrie au mercure et celle mesurée par sorption de N_2 pour l'échantillon P-SBA-15 : 0,16 $cm^3.g^{-1}$ et 0,42 $cm^3.g^{-1}$, respectivement. Cette différence peut être expliquée en considérant que l'intrusion du mercure ne se fait que pour des pores de taille supérieure à 4 nm, comme proposé par Galarneau *et al.* dans ses travaux [29]. La pression maximale appliquée (50000 psi, équivalent à 3450 bar), n'est pas assez élevée pour conduire à l'intrusion du mercure dans les micropores et les mésopores inférieur à 4 nm, par conséquent, aucun plateau de saturation n'est observé à haute pression (voir Figure 18). Cette technique ne permet donc pas la détection des micropores et sous-estime le volume des « petits » mésopores dont le diamètre est inférieur à 4 nm [22], [29], [30]. Pour l'échantillon P-SBA-15-PEG1k-Li-10, le volume poreux intra-particulaire trouvé *via* N_2 est de 0,072 $cm^3.g^{-1}$. Il est légèrement supérieur mais comparable à la valeur trouvée par porosimétrie au mercure (0,055 $cm^3.g^{-1}$). Cela est dû au fait que l'échantillon SBA-15-PEG-1k-Li-10 ne possède pas de microporosité, comme nous l'avons déjà montré. En ce qui concerne le volume poreux inter-particulaire, il est presque identique pour les deux échantillons P-SBA-15 et P-SBA-15-PEG1k-Li-10 (0,2 *vs.* 0,17 $cm^3.g^{-1}$), indiquant la reproductibilité des mesures de la porosité inter-particulaire. Ceci

nous permet également de confirmer que la majorité du complexe PEG-LiTFSI est incorporé à l'intérieur des pores et non pas à la surface des particules.

Après avoir déterminé les volumes de pores inter et intra-particulaire, nous allons chercher à quantifier la porosité inter-particulaire qui sera ensuite remplie par le complexe PEG-LiTFSI. La pastille étant d'une architecture poreuse complexe et composée d'un matériau hybride (silice et PEG-LiTFSI de différentes masse volumiques), nous ne pouvons pas appliquer une équation directe pour déterminer la porosité. Nous avons besoin d'abord de déterminer la porosité intra-particulaire pour ensuite en déduire la porosité inter-particulaire en utilisant la relation qui relie la porosité totale et la porosité intra-particulaire de la pastille.

La porosité intra-particulaire, ε_{intra} a été calculée en utilisant l'équation II.4 :

$$\varepsilon_{intra} = \frac{V_P}{V_P + {}^{1}/_{\rho_{Si}} + (x_{complexe}/\rho_{complexe})} \qquad \text{(Eq II.4)}$$

où V_P est le volume des pores pour 1 g de silice déterminé par des mesures de sorption de N_2 ou par porosimétrie au mercure, ρ_{si} et $\rho_{complexe}$ sont les densités des particules de silice et du complexe, respectivement, et $x_{complexe}$ est le rapport massique complexe/silice du matériau hybride.

La porosité inter-particulaire du P-SBA-15-PEG1k-Li-10 a été estimée en utilisant l'équation II.5 établie par Barrande *et al.* [31] :

$$\varepsilon_{inter} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{intra}}{1 - \varepsilon_{intra}} \qquad \text{(Eq II.5)}$$

où, ε est la porosité totale mesurée par la technique de saturation en fluide $\varepsilon = 0{,}32$ (Eq II.3) et ε_{intra} est la porosité intra-particulaire trouvée précédemment (Eq II.4).

Les porosités intra-particulaire et inter-particulaire déterminées à partir des volumes mesurés par sorption de N_2, et celles déterminées déterminé à partir des volumes mesurés par porosimétrie au mercure sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Porosités inter et intra-particulaire de la pastille P-SBA-15-PEG1k—Li-10 déterminées à partir des volumes mesurés par sorption de N_2 et par porosimétrie au mercure.

	ε_{intra}	ε_{inter}
P-SBA-15-PEG1k-Li-10		
Porosimétrie Hg	0.067	0.272
Sorption d'N_2	0.085	0.265

Comme le montre le Tableau 4, la porosité intra-particulaire déterminée à partir des mesures de sorption de N_2 et celle déterminée à partir des mesures de porosimétrie au mercure sont très similaire (0,085 et 0,067, respectivement). Il en est de même pour la porosité inter-particulaire (0,272 et 0,265). La valeur de 0,27 a donc été considérée pour le remplissage de la porosité inter-particulaire avec le complexe PEG-LiTFSI. Pour ce faire, un volume bien défini d'une solution de PEG + LiTFSI (de même concentration en sel que pour la poudre hybride, n_{OE}/n_{Li^+}=10) à 10 % en poids dans l'acétonitrile anhydre a été versée goutte à goutte de chaque côté de la pastille (Figure 19). La pastille a ensuite été séchée sous vide à 50 °C pendant 24 heures dans un four en verre pour éliminer les traces de solvants volatils et l'humidité piégée, et enfin transferer à la boite à gants. Les pastilles ayant la porosité inter-particulaire remplie, seront notées RP-SBA-15-PEGX-Li-Y, où R indique le remplissage de cette porosité.

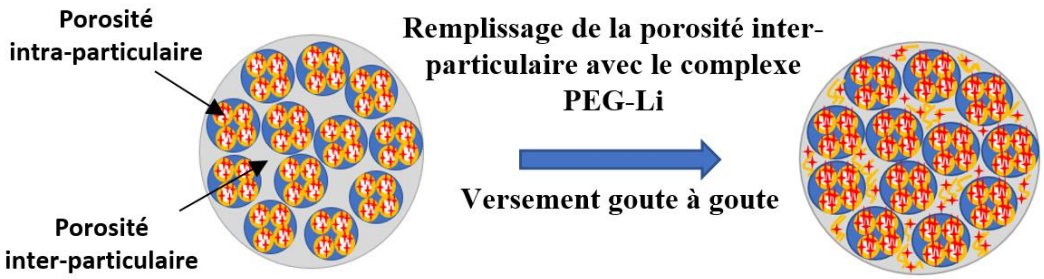


Figure 19 : Illustration du remplissage de la porosité inter-particulaire avec le complexe PEG-LiTFSI.

La porosimétrie au mercure a été utilisée pour vérifier l'efficacité de la procédure de remplissage de la porosité inter-particulaire. Comme le montre la Figure 20 , il y a, cette fois-ci, une séparation nette entre les hystérésis de chaque domaine pour l'échantillon RP-SBA-15-PEG1k-Li-10. Après la procédure de remplissage, une grande partie de la porosité inter-particulaire a été remplie par le PEG-LiTFSI puisque le volume poreux inter-particulaire est passé de 0,17 à 0,02 cm^3/g (Tableau 5). Ce petit volume « non rempli » est dans la gamme de valeurs des erreurs expérimentales. Ceci est en accord avec les images MEB (Figure 21) de la pastille remplie qui montre la présence de quelques vides inter-particulaires même après le remplissage. De plus, il est intéressant de mentionner que le volume poreux intra-particulaire n'évolue que très peu avant et après remplissage de la porosité inter-particulaire, avec 0,055 et 0,042 cm^3/g respectivement. Ceci indique que seule une fraction très limitée du complexe a pu être introduite dans la porosité intra-particulaire lors du remplissage de la porosité inter-particulaire.

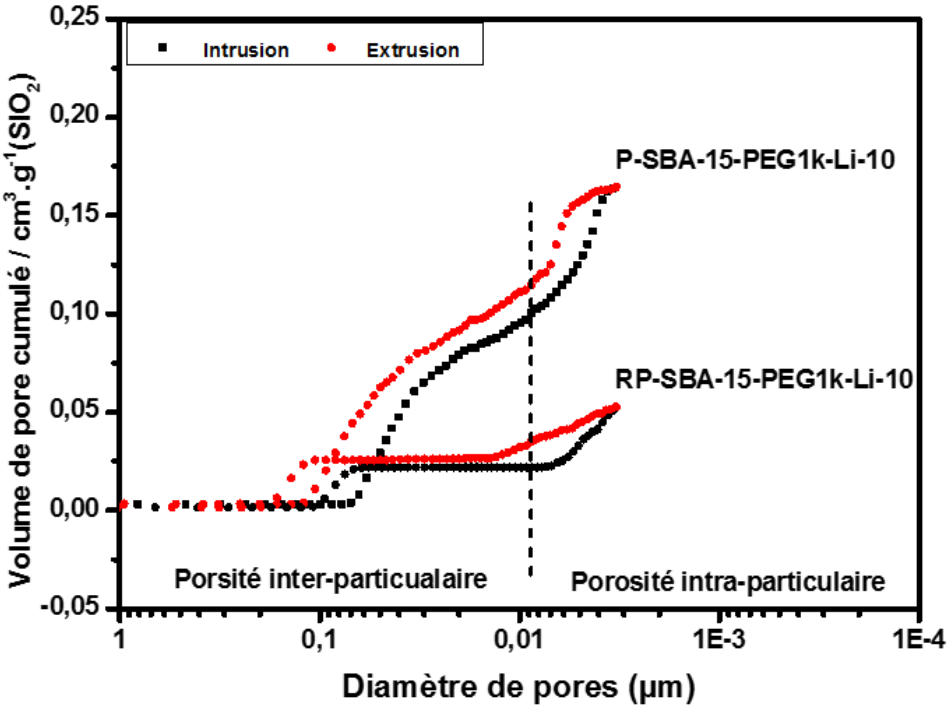


Figure 20 : Mesures de porosimétrie au Hg pour les pastilles P-SBA-15-PEG1k-Li-10 (avant remplissage) et R-P-SBA-15-PEG1k-Li-10 (après remplissage) de la porosité inter-particulaire. Titre ordonnées : SIO_2 au lieu de SiO_2.

Tableau 5 : Propriétés texturales des pastilles P-SBA-15-PEG1k-Li-10 et RP-SBA-15-PEG1k-Li-10 déterminées à partir de mesures de porosimétrie au mercure

	V_{intra} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{inter} ($cm^3.g^{-1}$)
P-SBA-15-PEG1k-Li-10	0.055	0.17
FP-SBA-15-PEG1k-Li10	0.042	0.02

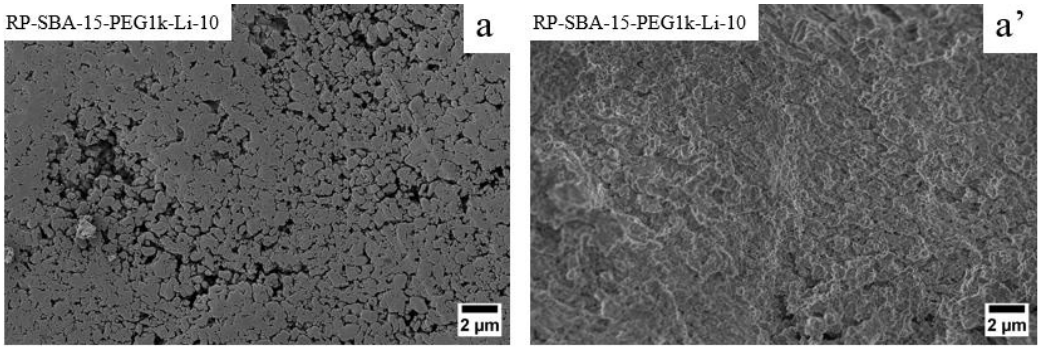


Figure 21 : Images MEB des pastille R-P-SBA-15-PEG1k-Li-10, (a) vue en surface, (b) vue en tranche.

2.4 Composition finale des pastilles

A partir des résultats obtenus pour l'échantillon P-SBA-15-PEG1k-Li-10, nous avons procédé à la préparation des pastilles P-SBA-15-PEG300-Li-10 et P-SBA-15-PEG600-Li-10. La composition finale des trois échantillons, après remplissage de la porosité inter-particulaire, a été déterminée quantitativement par ATG. Les résultats sont résumés dans le Tableau 6. La composition en PEG-LiTFSI augmente avec masse molaire du PEG, en raison des quantités différentes de PEG incorporé au cours de la première étape (voir partie 1.1.3).

Tableau 6 : Composition finale des pastilles RP-SBA-15-PEGX-Li-10

Pastille	wt.% PEG-LiTFSI	wt.% SBA-15
RP-SBA-15-PEG1k-Li-10	48	52
RP-SBA-15-PEG600-Li-10	46	54
RP-SBA-15-PEG300-Li-10	41	59

3 Étude de la conductivité ionique des électrolytes hybrides sous forme de pastilles

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés de conductivité ionique des électrolytes hybrides poreux en fonction de plusieurs paramètres : le remplissage de la porosité inter-particulaire, la concentration en ions lithium et la masse molaire du PEG.

La conductivité ionique des électrolytes hybrides a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Annexe d page 164) à l'aide du potentiostat multicanaux VSP 300 (Biologic). Les mesures ont été réalisé dans la gamme de température allant de 30 à

100 °C par pas de 10 °C, sur une plage de fréquences allant de 7 MHz à 10 Hz avec une amplitude de signal sinusoïdal de 20 mV, au potentiel de circuit ouvert (OCV, *open circuit voltage*). La pastille a été placée entre deux électrodes polies en acier inoxydable (SS, *stainless steel*) dans une cellule de type « Swagelock ». La cellule a été maintenue à chaque température pendant 1 h avant les mesures pour s'assurer de l'équilibre thermodynamique. La conductivité ionique a été calculée à l'aide de l'équation (II.6).

$$\sigma = \frac{L}{R*A} \qquad \text{(Eq II.6)}$$

où L est l'épaisseur de la pastille, A, la surface de la pastille, et R, la résistance globale de l'électrolyte hybride qui est l'intersection du demi-cercle avec l'axe es abscisses (déterminé à partir de la modélisation du diagramme de Nyquist Figure 22).

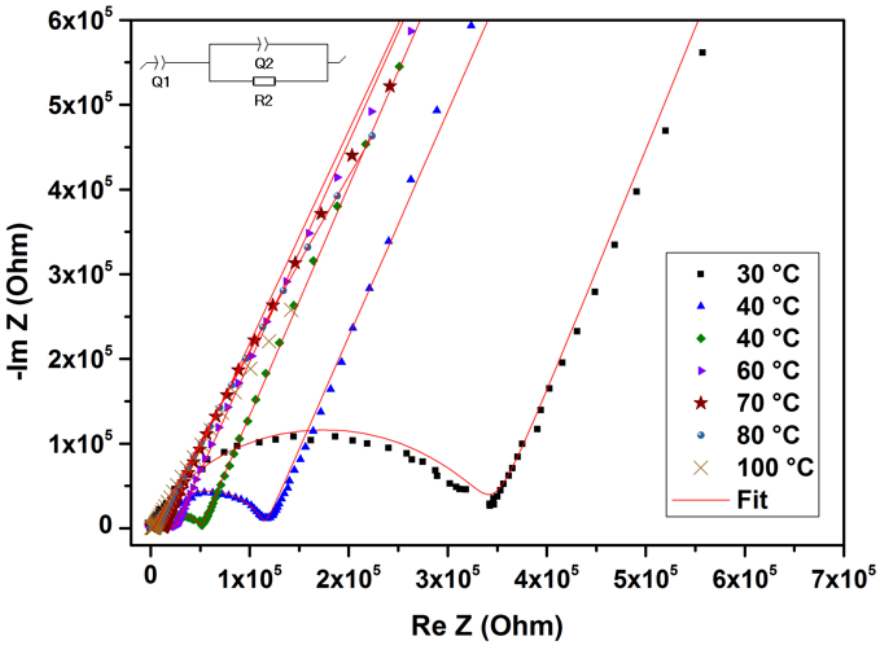


Figure 22: Digramme de Nyquist obtenu pour une cellule symétrique SS/électrolyte/SS à OCV avec une amplitude de 20mV de 7 MHz à 10 Hz, pour différentes températures, et la modélisation correspondante à l'aide du circuit électrique équivalent. Electrolyte : pastille P-SBA15-PEG-LiTFSI-10

3.1 Influence du remplissage de la porosité inter-particulaire sur les propriétés de conductivité ionique

Dans cette première partie, l'effet du remplissage de la porosité inter-particulaire de la pastille sur la conductivité ionique est étudié. La Figure 23 représente la dépendance en température de la conductivité ionique (σ) de trois pastilles comprenant l'électrolyte PEG600-Li10: P-SBA-15-PEG600-Li-10 sans remplissage de la porosité inter-particulaire, RP-SBA-15-

PEG600-Li-10 après remplissage de la porosité inter-particulaire, et RP-SBA-15 avec de la silice poreuse non fonctionnalisée où seule la porosité inter-particulaire est remplie. De plus, un électrolyte à base de PEG de masse molaire 600 $g.mol^{-1}$ contenant le sel de lithium LiTFSI à la même concentration a été préparé afin de comparer la conductivité ionique de nos matériaux à un électrolyte sans particules de silice.

La dépendance en température de la conductivité ionique permet d'expliciter les mécanismes de transport ionique dans les échantillons. Comme le montre la Figure 23, pour les quatre échantillons, aucune rupture de conductivité n'est observée dans la plage de température. En comparant les courbes de conductivité de l'électrolyte hybride à celle du PEG-LiTFSI, nous pouvons remarquer que les courbes ont la même allure et qu'elles sont parallèles les unes aux autres. Ceci indique que le mécanisme de transport ionique dans les électrolytes hybrides est le même que celui de PEG-LiTFSI. Le transport ionique des ions Li^+ est conduit par la dynamique des chaînes de polymères (théorie du volume) [32] dans les matériaux hybrides tandis que la silice inerte assure le support mécanique.

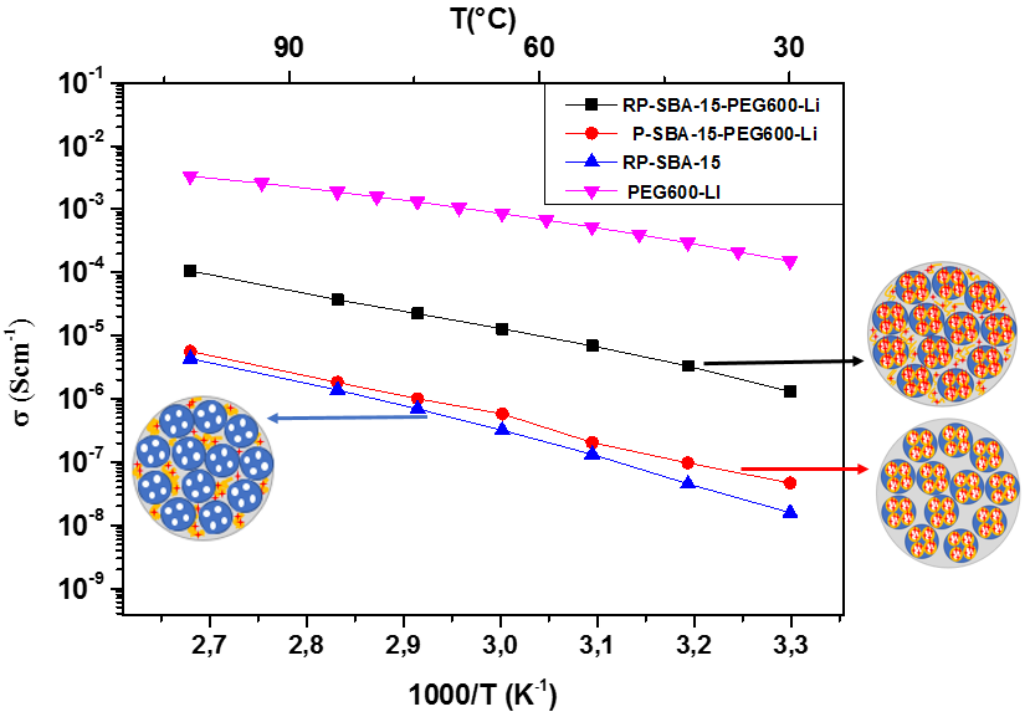


Figure 23 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température pour les électrolytes hybrides, RP-SBA-15, P-SBA-15-PEG600-Li-10, RP-SBA-15-PEG600-Li-10 et PEG600-Li-10 (électrolyte polymère de référence, pour comparaison).

En ce qui concerne la conductivité des matériaux, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les échantillons RP-SBA-15 (triangle bleu, $1{,}6.10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ à 30 °C) et P-SBA-15-PEG600-Li-10 (ronds rouge $4{,}7.10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ à 30 °C). Des valeurs plus élevées de presque deux ordres

de grandeur sont obtenues pour l'échantillon RP-SBA-15-PEG600-Li-10 (carrés noir, $1{,}3.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ à 30 °C). La température de 30°C a été choisie afin de facilité la comparaison avec les valeurs de la littérature, mais la même tendance est observée pour toute la plage de température étudiée. Ces résultats mettent clairement en évidence que le remplissage des deux types de porosité, inter-particulaire et intra-particulaire, est nécessaire pour optimiser les propriétés de conductivité ionique de la pastille. En effet, sans le remplissage de la porosité inter-particulaire, le complexe PEG-LiTFSI est principalement confiné dans les mésopores, ce qui entraîne un manque de chemins de conduction continus entre les pores adjacents ainsi qu'entre les particules de silice. Sans le remplissage de la porosité intra-particulaire, la conduction serait limitée à la conduction inter-particulaire où les pores sont moins ordonnés par rapport aux mésopores de la SBA-15 de forme cylindrique qui facilite et favorise la conduction. Ce résultat nous permet également d'exclure le fait que la conductivité de l'échantillon RP-SBA-15-PEG600-Li-10 soit principalement due au PEG-LiTFSI situé entre les particules de silice. Ce comportement est confirmé par les travaux de Seshumani *et al.* [33], qui ont rapporté que la conductivité ionique d'un électrolyte PEO confiné dans des méso- et macro-pores d'Al_2O_3 augmentait lorsque le diamètre des pores diminuait. Ils ont expliqué ce phénomène par l'amélioration de la conduction ionique dans la région de l'interface polymère-Al_2O_3 des petits pores. Nous pouvons supposer que dans notre matériau, les « petits » pores de la porosité intra-particulaire de la SBA-15 bien ordonnée et bien orientée, permet de former de bonnes interfaces avec la phase PEG/LiTFSI ce qui favorise la conduction ionique. En effet, nous pouvons voir sur l'image MET (Figure 4), l'orientation des pores qui traversent les particules et qui sont ouverts des deux côtés.

3.2 Influence de la concentration en ions lithium sur les propriétés de conductivité ionique

La conductivité des pastilles remplies RP-SBA-15-PEGX-Li-Y a ensuite été étudiée en fonction de la concentration en ions lithium exprimée par le rapport molaire n_{EO}/n_{Li^+}. La dépendance en température de la conductivité ionique du RP-SBA-15-PEG600 pour les 3 rapports molaires n_{EO}/n_{Li^+} de 15, 10 et 5 est présentée sur la Figure 24. Elle montre que la conductivité augmente avec la concentration en ions lithium : de 4.12 10^{-8} S.cm-1 pour n_{EO}/n_{Li^+} = 15 jusqu'à $1{,}3.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ pour n_{EO}/n_{Li^+} = 10, à une température de 30 °C. Ceci est lié à l'augmentation de la concentration en ions Li^+ libres. Pour la plus forte concentration en lithium, soit n_{EO}/n_{Li^+} = 5, la valeur de la conductivité décroît à une valeur proche de 3,6 10^{-7} $S.cm^{-1}$ à 30 °C. Ce comportement met en évidence l'existence d'un optimum du rapport n_{EO}/n_{Li^+} pour la

conductivité, ce qui a été reporté dans la littérature pour les électrolytes à base de PEG [34]. En effet, lorsque la concentration en ions lithium augmente, la conductivité augmente jusqu'à un optimum puis chute, en raison de la diminution de la flexibilité des chaînes polymères et de la formation de paires d'ions [35], [36], réduisant ainsi le nombre de porteurs de charge Li^+ efficaces [37]. De plus, une concentration élevée en ions lithium peut conduire à une augmentation de la cristallinité des chaînes de PEG. Ainsi, le rapport molaire n_{EO}/n_{Li^+} de 10 s'avère être le rapport proche de l'optimal pour nos électrolytes, parmi les valeurs étudiées. Un comportement identique a été mis en évidence pour les échantillons RP-SBA-15-PEG300 et RP-SBA-15-PEG1k.

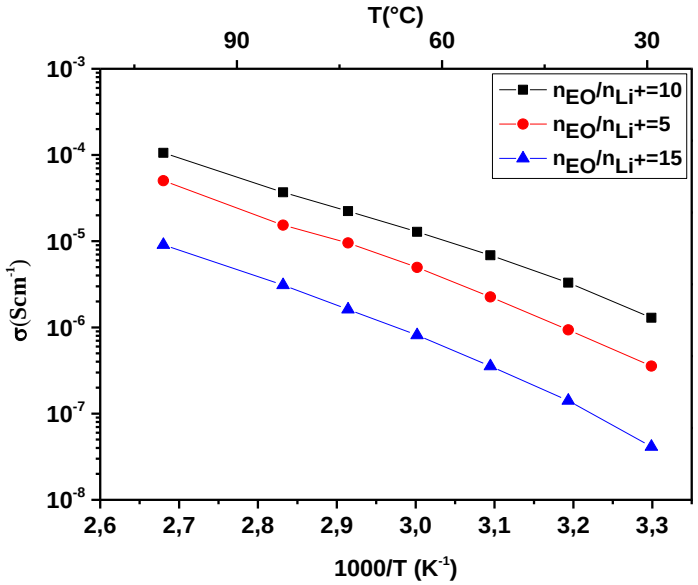


Figure 24 : Influence du rapport n_{EO}/n_{Li^+} (Y) sur la conductivité ionique en fonction de la température des électrolytes hybrides de type SBA-15-PEG-600-Li-Y.

3.3 Influence de la masse molaire du PEG sur les propriétés de conductivité ionique

L'influence de la masse molaire du PEG sur la conductivité de l'électrolyte hybride, a été étudié en utilisant trois masses molaires différentes de 300, 600 et 1000 (1k) $g.mol^{-1}$, ce qui correspond aux échantillons RP-SBA-PEG300-Li-10, RP-SBA-PEG600-Li-10 et RP-SBA-PEG1k-Li-10 respectivement. Comme nous l'avons montré grâce à l'analyse thermogravimétrique, la composition de la poudre hybride finale n'est pas la même pour les trois échantillons en raison des quantités différentes de PEG incorporées au cours de la première étape (voir Tableau 6). Ainsi, la fraction massique de la phase conductrice dans la pastille diffère d'un échantillon à un autre. Afin de pouvoir les comparer, la conductivité a été normalisée à la même fraction en PEG-Li-10 suivant l'équation II.7; elle est notée σ_N.

$$\sigma_{N(RP-SBA-15-PEGX-Li-10)} = \sigma_{(RP-SBA-15-PEGX-Li-10)} * \left(\frac{x_{PEG1k-Li-10}}{x_{PEGX-Li-10}}\right) \quad \text{(Eq II.7)}$$

avec $\sigma_{(RP-SBA-15-PEGX-Li-10)}$ la conductivité déterminée pour une pastille pour une taille de chaine X, $x_{PEG1k-Li-10}$ la fraction en masse de PEG1k-Li-10 qui est de 0.48 (Voir Tableau 6), $x_{PEGX-Li-10}$ la fraction en masse de PEGX-Li-10 pour une taille de chaine X.

La Figure 25 présente la dépendance en température de la conductivité ionique normalisée, pour les électrolytes hybrides avec des PEG 300, 600 et 1k et un rapport n_{EO}/n_{Li^+} fixé à 10. Comme le montre la Figure 25, la conductivité des électrolytes hybrides augmente avec la diminution de la longueur de la chaîne PEG : des conductivités de $2{,}9.10^{-7}$, $1{,}3.10^{-6}$ et $1{,}6.10^{-6}$ S.cm^{-1} ont ainsi été obtenues à 30 °C pour des masses molaires de PEG de 1k, 600 et 300 g.mol^{-1}, respectivement. Cette évolution est similaire à celle rapportée dans la littérature pour les électrolytes à base de PEG , la conduction ionique est assuré par le mouvements des chaînes et ce mouvement est favorisé dans le cas de chaînes courtes, où le taux de cristallinité est plus faible [38]–[40]. Les valeurs de conductivité sont comparables à celles reportées pour les électrolytes composites. En effet, Wang *et al.* ont rapporté que la conductivité de la pastille hybride composée de PEG-800 confiné dans des cadres organiques covalents (COFs) poreux est de $1{,}4.10^{-6}$ S.cm^{-1} à 30 °C [41].

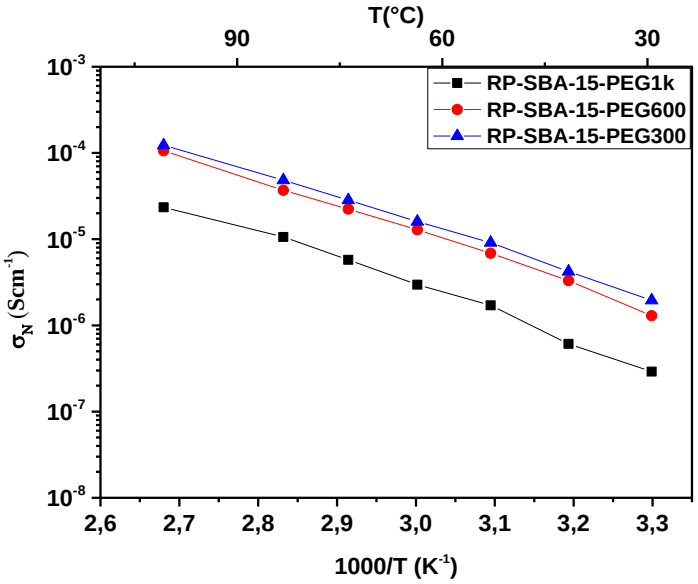


Figure 25 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température de l'électrolyte hybride RP-SBA-15-PEG-X-Li-10 pour différentes tailles de chaînes.

Dans la suite de cette partie, nous nous sommes penchés sur le mécanisme de transport ionique. Dans ce contexte, seule la théorie concernant le polymère [42] est prise en compte et discutée, en considérant la matrice de silice uniquement sous l'angle de ses effets potentiels sur le polymère. Dans ce cas, l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Eq II.8) donnée ci-dessous, décrit l'évolution de la conductivité en fonction de la température de l'électrolyte polymère :

$$\sigma(T)\frac{A_{VTF}}{\sqrt{T}}\exp\left(\frac{E_a'}{R(T-T_0)}\right) \qquad \text{(Eq II.8)}$$

où A_{VTF} est le facteur pré-exponentiel, E_a' est l'énergie de pseudo-activation, R la constante des gaz parfaits, et T_0 est la température de transition vitreuse idéale calculée comme $T_0 = T_g - 50$, T_g étant la température de transition vitreuse expérimentale.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la valeur de T_g de notre matériau par calorimétrie à balayage différentiel (DSC, en anglais) à l'aide d'un appareil de marque Mettler Toledo. Préalablement aux mesures, les échantillons ont été scellés dans des creusets hermétiques en aluminium dans une boîte à gants remplie d'Argon. Tous les échantillons ont été chauffés à 120 °C (avec une rampe de 5 °C/min), puis refroidis à -100 °C (avec une rampe de 10 °C/min) et chauffés à nouveau à 120 °C (avec une rampe de 5 °C/min). La température de transition vitreuse (T_g) a été extraite des résultats obtenus pour le deuxième cycle de chauffage. La Figure 26 représente la courbe DSC de l'électrolyte hybride RP-SBA-PEG300-Li-10. L'électrolyte ne montre aucun pic correspondant à la fusion, ce qui indique que le complexe est amorphe dans la matrice de silice. Seule la température de transition vitreuse Tg est observée et sa valeur est de l'ordre de -52 °C.

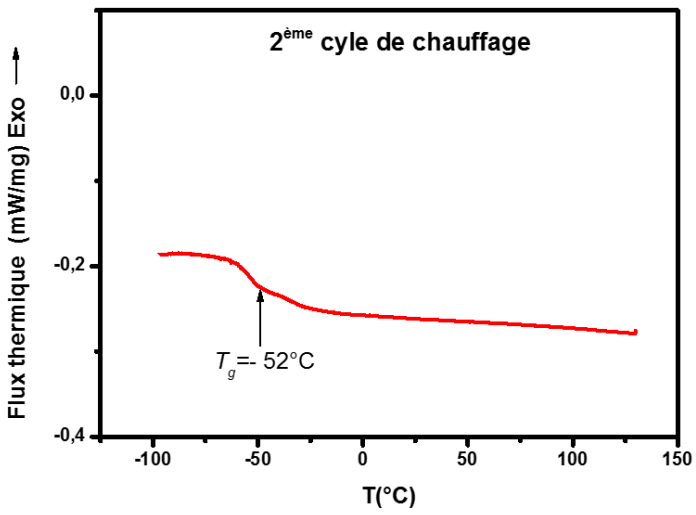


Figure 26 : Courbe DSC de l'échantillon RP-SBA-15-PEG300-Li-10 enregistrée avec une rampe de de chauffe de 5 °C/min.

La valeur de Tg ainsi déterminée a ensuite été introduite dans l'équation VTF afin de réaliser une modélisation de la conductivité ionique des électrolytes hybrides. Cette modélisation nous permettra de mieux comprendre le mécanisme de transport des ions, et aussi d'extraire des valeurs d'énergie de pseudo-activation pour pouvoir comparer les différents électrolytes. La Figure 27 représente les résultats graphiques de l'ajustement VTF pour les matériaux RP-SBA-15-PEGX-Li-10 (X = 300, 600 et 1k). Elle montre que l'équation VTF approxime bien les données expérimentales, ce qui confirme que la conduction ionique est assurée par le mouvement segmentaire des chaines, connu dans les électrolytes polymères.

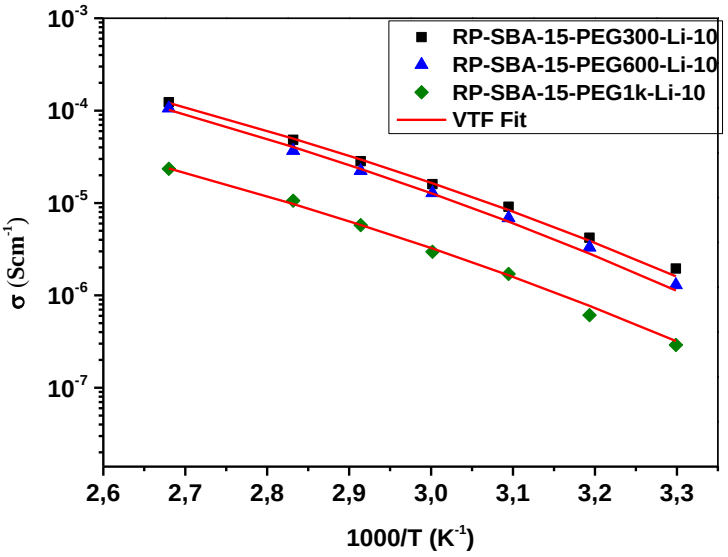


Figure 27 : Évolution de la conductivité ionique en fonction de la température des électrolytes hybrides RP-SBA-15-PEGX-Li-10 et modélisation VTF pour les trois échantillons.

Les résultats du meilleur ajustement ($\chi^2 > 0,99$) sont fournis dans Tableau 7. Les énergies de pseudo-activation obtenues en kJ.mol^{-1} et converties en eV pour faciliter la comparaison avec les valeurs de la littérature. Par exemple, pour l'électrolyte hybride, RP-SBA-15-PEG300-Li-10, elle vaut 0,14 eV tandis qu'elle est de l'ordre de 0,10 eV pour l'échantillon PEG300-Li-10 seul. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme que le transport ionique dans les électrolytes hybrides est bien piloté par la dynamique des chaînes de polymères. Les valeurs de l'énergie de pseudo-activation n'évoluent que très légèrement lorsque la masse molaire du polymère diminue, de 0,15 eV à 0,14 eV. Ceci indique le mécanisme de transport ionique est le même pour tous les échantillons. Il est intéressant de noter que les conductivités en fonction de la température de l'échantillon RP-SBA-15 (avec uniquement la porosité inter-particulaire remplie) et du P-SBA-15-PEG600-Li-10 (avec uniquement la porosité intra-particulaire remplie) ont également pu être ajustées par l'équation VTF et donnent des énergies

de pseudo activation de l'ordre de 0.19 eV et 0.18 eV, respectivement. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles des échantillons RP-SBA-15-PEGX-Li-10, ce qui est en accord avec un manque de chemins de conduction continus et efficaces pour les ions Li^+ lorsque la porosité inter-particulaire n'est pas remplie. L'ordre de grandeur des énergies de pseudo-activation déterminées pour les échantillons RP-SBA-15-PEGX-Li-10 (voir Tableau 7) est similaire à celui rapporté dans la littérature pour un CPE à base de PEO (0,13-0,17 eV) avec 23 % en poids de nanoparticule de SiO_2 [43]. Au contraire, pour un électrolyte type *polymer-in-ceramic*, avec 80 % en masse de $LiAlO_2$ et 20 % en masse de PEO, une énergie de pseudo-activation beaucoup plus élevée, dans la gamme de 0,9 à 1.2 eV a été trouvée [44]. Cela montre qu'avec notre approche, nous arrivons à élaborer des électrolytes avec un taux en phase non conductrice élevé (propriétés mécanique importantes, comme les électrolytes *polymer-in-ceramic*) tout en gardant les conductivité comparables (énergie de pseudo-activation faible) à celle des composites. Pour aller plus loin, l'étude de la conductivité ionique à des températures inférieures à la température ambiante, et inférieures à la température de fusion du PEG, serait intéressante. En effet, un bénéfice de la grande interface PEG/SiO_2 dans notre matériau est la réduction de la cristallinité sur un domaine de températures plus étendu et déplacé vers les basses températures [45].

Tableau 7 : Paramètres dérivés de l'équation VTF ajustés aux courbes de conductivité.

	RP-SBA-15-PEG300-Li-10	**RP-SBA-15-PEG600-Li-10**	**RP-SBA-15-PEG1K-Li-10**	**RP-SBA-15-PEG600-Li-5**	**RP-SBA-15-PEG600-Li-15**
$E_a{}'$ (kJ.mol^{-1})	13.8	14.4	14.7	15.8	16.7
$E_a{}'$ (eV)	0.14	0.15	0.15	0.16	0.17

3.4 Approche de conductivité-tortuosité de la pastille « modèle théorique »

Le transport ionique dans les électrolytes hybrides de structure complexe dépend de la conductivité apparente de la phase conductrice (PEG-LiTFSI) et de la topologie du réseau conducteur qui peut être quantifiée par le paramètre de tortuosité τ. Nous utilisons ici le concept de tortuosité défini par Carman *et al.* pour expliquer la différence entre les valeurs de conductivité modélisées et expérimentales [46]. Carman *et al*. ont proposé la détermination de la tortuosité à partir des mesures de conductivité dans des milieux poreux remplis d'un électrolyte de conductivité globale σ_0. Dans un milieu composite aléatoire isotrope, le réseau conducteur disponible pour la conductivité a une fraction volumique ε qui correspond à la porosité du milieu. Cependant, expérimentalement, il apparaît que tous les chemins de

conduction ne sont pas utilisés avec la même efficacité pour le transport. Par conséquent, la conductivité effective σ_{eff} du composite est plus petite que le produit $\sigma_0\varepsilon$ par un facteur $1/\tau$, où τ est la tortuosité (> 1), conduisant à l'équation II.9 :

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma^0 \varepsilon}{\tau} \quad \text{(Eq II.9)}$$

Par extension, dans le cas de l'électrolyte hybride RP-SBA-15-PEG600-Li-10 composé du domaine conducteur PEG600-Li-10 dispersé dans une phase matricielle isolante de silice SBA-15, l'équation II.9 peut être utilisée pour relier la conductivité σ_0 du complexe pur PEG600-Li-10 à ε la fraction volumique de la phase polymérique conductrice et à la tortuosité τ du réseau de silice [47]. La dépendance de la tortuosité τ de la fraction volumique de la phase conductrice ε, a été proposée par Weissberg *et al*. [48] avec l'équation II.10 en considérant une distribution aléatoire de particules denses ou poreuses dispersées dans une solution conductrice :

$$\tau = 1 - p \ln \varepsilon \quad \text{(Eq II.10)}$$

où p est spécifique de la morphologie des pores de la SBA-15 avec une valeur de p = 0,49 pour les sphères [49].

En raison de la distribution aléatoire des particules de SBA-15 dans la pastille finale et en considérant les particules comme des sphères, par analogie avec l'équation de Weissberg, une valeur de p = 0,49 peut être utilisée pour calculer la tortuosité à partir de l'équation II.10. Cette tortuosité peut ensuite être utilisée pour calculer théoriquement la conductivité effective de l'électrolyte hybride en utilisant l'équation II.11 :

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma^0 \varepsilon}{1 - 0.49 \ln \varepsilon} \quad \text{(Eq II.11)}$$

La fraction volumique de la phase conductrice calculée à partir de l'équation II.5 (voir section 2.3), en utilisant les valeurs des porosités intra- et inter-particulaires déterminées par porosimétrie au mercure est de $\varepsilon = 0{,}44$. En utilisant l'équation II.11, nous avons calculé, pour l'échantillon RP-SBA-15-PEG600-Li-10, la conductivité effective théorique que nous devrions obtenir si toute la phase conductrice était utilisée avec la même efficacité pour le transport. Elle est de l'ordre $5{,}3.10^{-5}$ S.cm^{-1} à 30°C. Cependant, cette valeur trouvée est très différente de la valeur expérimentale mesurée qui est de $1{,}3.10^{-6}$ S.cm^{-1} à 30°C. Par conséquent, nous avons calculé la valeur de la fraction volumique effective ε_{eff} qui correspond à la conductivité effective σ_{eff} mesurée. Cette valeur est de l'ordre de $\varepsilon_{eff} = 0{,}05$, ce qui est très faible par rapport à la fraction déterminée expérimentalement $\varepsilon = 0{,}44$. Pour expliquer ce résultat, nous proposons que cette faible valeur de ε_{eff} peut être expliquée par la présence de porosités fermées conduisant à

des parcours discontinus ou à une modification de la morphologie des particules de silice lors de la mise en forme des pastilles (écrasement des particules notamment en surface de la pastille comme le montre les images MBE Figure 17 b et b'). De plus, en utilisant l'équation II.9, la tortuosité calculée à partir de ε_{eff} est de 2,5, ce qui indique un milieu très tortueux et donc un transport ionique difficile dans la structure complexe hybride. Des travaux complémentaires, sur des données avec un pas en température plus faible (<10°C) et sur gamme de température étendue jusqu'aux basses températures, sont nécessaires pour compléter l'étude de la tortuosité de l'électrolyte hybride. De plus, il serait intéressant de faire varier la composition de l'électrolyte (quantité de silice et de complexe PEG-LiTFSI) afin de voir l'évolution de la tortuosité.

3.5 Fenêtre de stabilité électrochimique

En considérant notre matériau comme un électrolyte potentiel dans une batterie Li^+ ion, nous nous sommes intéressés à la détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique, c'est-à-dire la gamme de potentiel où l'électrolyte n'est pas électrochimiquement actif. Dans ce contexte, une attention particulière est portée à la partie oxydation de cette fenêtre car elle définit le potentiel de fonctionnement le plus élevé qui conduit à la sélection des matériaux actifs de la cathode.

Dans une première approche, la fenêtre de stabilité électrochimique a été déterminée par voltampérométrie à balayage linéaire (LSV). La Figure 28 montre la courbe LSV de l'électrolyte hybride RP-SBA-15-PEG600-Li-10 enregistrée à 0,1 mV s^{-1} à 50 °C entre 0 et 6 V vs. Li^+/Li. La détermination du potentiel estimé comme le début de l'oxydation, ou la valeur minimale du courant considérée comme une valeur réaliste signifiant qu'une oxydation se produit, sont assez différents selon les paramètres expérimentaux fixés tels que la vitesse de balayage ou la température [50].

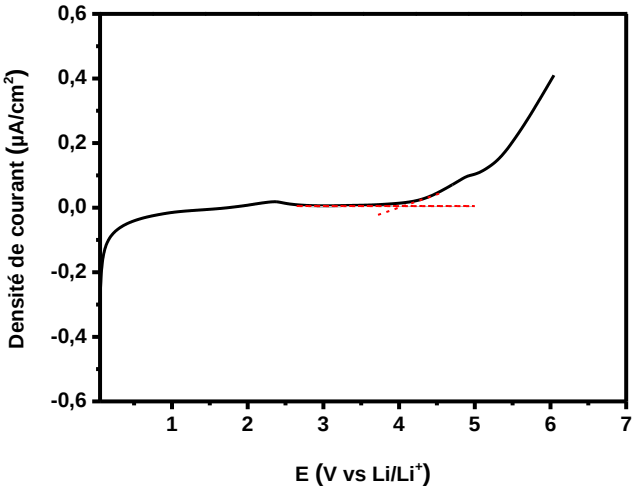


Figure 28 : Voltampérométrie à balayage linéaire à 0,1mVs^{-1}, 50°C pour RP-SBA-15-PEG600-Li-10.

Dans la Figure 28, le potentiel d'oxydation de début d'oxydation est considéré comme celui correspondant à une densité de courant de 0,01 µA.cm^{-2} à l'intersection entre la ligne de base (0 µA.cm^{-2}) et la tangente du signal d'oxydation (lignes pointillées rouges dans la Figure 28), conformément à la littérature [51]. L'électrolyte hybride présente une stabilité électrochimique jusqu'à 3,9 V vs Li$^+$/Li. Ceci est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature, notamment celle de l'électrolyte polymère composite à base de POE dopé avec des particules de silice type SBA-15 (4 V) [52], et ceux des électrolytes à base de PEG uniquement (3.8 V) [53], [54]. Le signal anodique mesuré est généralement attribué à l'oxydation irréversible du complexe PEG-LiTFSI [55].

4 Conclusion

Dans ce chapitre, des électrolytes hybrides poreux à base de PEG et de silice mésoporeuse de type SBA-15 ont été élaborés. Dans un premier temps, les pores de la silice mésoporeuse ont été fonctionnalisés en deux étapes avec le complexe PEG-LiTFSI comme phase conductrice. Puis, cette poudre a été façonnée sous forme de pastilles offrant un support mécanique à l'électrolyte. Dans une troisième étape, la porosité inter-particulaire de la pastille a, elle aussi, été remplie avec le complexe PEG-LiTFSI. La conductivité des électrolytes poreux hybrides finaux a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence du remplissage de la porosité inter-particulaire sur les propriétés de conductivité ionique. Les résultats obtenus ont montré que, pour avoir accès à une conductivité optimale des pastilles, les deux types de porosité, inter- et intra-particulaire, devaient contenir le complexe

PEG-LiTFSI. Puis, l'influence de la concentration en ions lithium (exprimé en rapport molaire n_{EO}/n_{Li^+}) sur les propriétés de conductivité ionique a été étudiée. Le rapport molaire de n_{EO}/n_{Li^+} de 10 s'est avéré être le rapport molaire optimal dans le cadre de cette étude. Finalement, l'évolution des propriétés de conductivité ionique en fonction de la masse molaire du PEG a montré que les PEG ayant une masse faible molaire de 300 et 600 $g.mol^{-1}$ donnent les conductivités les plus élevées de 1.6 x 10^{-6} $S.cm^{-1}$ et 1,3.10^{-6} $S.cm^{-1}$ 30°C, respectivement. De plus, les pastilles possèdent une bonne stabilité dimensionnelle jusqu'à T=100°C et sont mécaniquement robustes permettant une manipulation aisée pour leur caractérisation électrochimique et leur future intégration dans un dispositif.

Nous nous sommes ensuite intéressés au mécanisme de conduction ionique de nos électrolyte hybrides en réalisant une modélisation. La dépendance de la conductivité à la température a montré un comportement VTF, avec des énergies d'activation de 0,14-0,17 eV. Ces résultats nous permettent de dire que le transport ionique dans nos électrolytes hybrides est relié à la dynamique des chaînes de polymères, tandis que la silice inerte assure le support mécanique.

Enfin, nous avons montré que la stabilité électrochimique des électrolytes hybrides poreux atteint 3,9 V vs Li^+/Li, ce qui est en accord avec les résultats trouvés pour les électrolytes à base de polymère pour les batteries au lithium.

Comme perspectives de ce travail, il serait intéressant d'étudier la conductivité des électrolytes hybrides à basse température. D'autres études de modélisation, incluant le caractère composite de notre électrolyte, aideraient probablement à comprendre le mécanisme de conductivité ionique sous-jacent ainsi que l'effet de la tortuosité sur la conductivité ionique.

Références

[1] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric sufactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, Jun. 1998, doi: 10.1021/ja974025i.

[2] C. V Subba Reddy, G. P. Wu, C. X. Zhao, Q. Y. Zhu, W. Chen, and R. R. Kalluru, "Characterization of SBA-15 doped (PEO + LiClO 4) polymer electrolytes for electrochemical applications," 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.010.

[3] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, and C. Marichal, "Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 153, pp. 100–114, May 2012, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2011.12.016.

[4] M. Almáši *et al.*, "Cytotoxicity study and influence of SBA-15 surface polarity and pH on adsorption and release properties of anticancer agent pemetrexed," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 109, p. 110552, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.MSEC.2019.110552.

[5] H. Yamashita, P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, and R. Raja, "Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications," 2020, doi: 10.1039/d0nr00732c.

[6] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, and G. D. Stucky, "Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 275–279, Feb. 2000, doi: 10.1021/CM9911363.
[7] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/PAC-2014-1117/HTML.
[8] M. Imperor-Clerc, P. Davidson, and A. Davidson, "Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 48, pp. 11925–11933, Dec. 2000, doi: 10.1021/JA002245H.
[9] Y. Zeng, L. Prasetyo, S. J. Tan, C. Fan, D. D. Do, and D. Nicholson, "On the hysteresis of adsorption and desorption of simple gases in open end and closed end pores," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 158, pp. 462–479, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ces.2016.10.048.
[10] R. Guillet-Nicolas, M. Wainer, L. Marcoux, M. Thommes, and F. Kleitz, "Exploring the confinement of polymer nanolayers into ordered mesoporous silica using advanced gas physisorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 579, pp. 489–507, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.05.103.
[11] M. Choi, F. Kleitz, D. Liu, H. Y. Lee, W.-S. Ahn, and R. Ryoo, "Controlled Polymerization in Mesoporous Silica toward the Design of Organic-Inorganic Composite Nanoporous Materials," 2005, doi: 10.1021/ja044907z.
[12] A. Vallée, S. Besner, and J. Prud'Homme, "Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF3SO2)2, LiCF3SO3 and LiClO4: Thermal properties and conductivity behaviour," *Electrochim. Acta*, vol. 37, no. 9, pp. 1579–1583, Jan. 1992, doi: 10.1016/0013-4686(92)80115-3.
[13] J. F. Vélez, M. Aparicio, and J. Mosa, "Covalent silica-PEO-LiTFSI hybrid solid electrolytes via sol-gel for Li-ion battery applications," *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 831–841, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.146.
[14] Z. Lu, L. Yang, and Y. Guo, "Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 555–559, Jun. 2006, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2005.05.085.
[15] S. M. Li, I. Rashkov, J. L. Espartero, N. Manolova, and M. Vert, "Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with long poly(L-lactic acid) blocks," *Macromolecules*, vol. 29, no. 1, pp. 57–62, 1996, doi: 10.1021/ma950531l.
[16] I. Rashkov, N. Manolova, S. M. Li, J. L. Espartero, and M. Vert, "Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with short poly(L-lactic acid) chains," *Macromolecules*, vol. 29, no. 1, pp. 50–56, Jan. 1996, doi: 10.1021/ma950530t.
[17] T. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and Siemieniewska, "." *Pure. Appl. Chem*, vol. 57, 1985.
[18] E. Bloch, T. Phan, D. Bertin, P. Llewellyn, and V. Hornebecq, "Direct synthesis of mesoporous silica presenting large and tunable pores using BAB triblock copolymers: Influence of each copolymer block on the porous structure," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 112, no. 1–3, pp. 612–620, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2007.10.051.
[19] C. Knöfel, M. Lutecki, C. Martin, M. Mertens, V. Hornebecq, and P. L. Llewellyn, "Green solvent extraction of a triblock copolymer from mesoporous silica: Application to the adsorption of carbon dioxide under static and dynamic conditions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 128, pp. 26–33, 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.07.021.
[20] J. Mosa, J. F. Vélez, and M. Aparicio, "Blend Hybrid Solid Electrolytes Based on LiTFSI Doped Silica-Polyethylene Oxide for Lithium-Ion Batteries," *Membranes (Basel).*, vol. 9, no. 9, p. 109, Aug. 2019, doi: 10.3390/membranes9090109.
[21] P. B. Sarawade, G. N. Shao, D. Viet Quang, and H. Taik Kim, "Effect of various structure directing agents on the physicochemical properties of the silica aerogels prepared at an ambient pressure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, pp. 84–90, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.072.
[22] R. Guillet-Nicolas, L. Marcoux, and F. Kleitz, "Insights into pore surface modification of mesoporous polymer-silica composites: Introduction of reactive amines," *New J. Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 355–366, Feb. 2010, doi: 10.1039/b9nj00478e.
[23] P. B. Sarawade, G. N. Shao, D. Viet Quang, and H. Taik Kim, "Effect of various structure directing agents on the physicochemical properties of the silica aerogels prepared at an ambient

pressure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, pp. 84–90, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.072.
[24] G. Vargas, J. L. Acevedo, J. López, and J. Romero, "Study of cross-linking of gelatin by ethylene glycol diglycidyl ether," 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.04.020.
[25] H. Y. Jung, R. K. Gupta, E. O. Oh, Y. H. Kim, and C. M. Whang, "Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs," doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.004.
[26] L. M. Anovitz and D. R. Cole, "Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 80, no. 1, pp. 61–164, Jan. 2015, doi: 10.2138/RMG.2015.80.04.
[27] E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 115–116, Apr. 1921, doi: 10.1073/pnas.7.4.115.
[28] M. Nespoulous, M. Antoni, C. Chassigneux, and R. Denoyel, "Porous silica beads produced by nanofluid emulsion freezing," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 305, p. 110362, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2020.110362.
[29] A. Galarneau *et al.*, "Pore-Shape Effects in Determination of Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas by Mercury Intrusion," doi: 10.1021/jp075815.
[30] C. Schlumberger and M. Thommes, "Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 4, p. 2002181, Feb. 2021, doi: 10.1002/admi.202002181.
[31] M. Barrande, R. Bouchet, and R. Denoyel, "Tortuosity of porous particles," *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 23, pp. 9115–9121, Dec. 2007, doi: 10.1021/AC071377R/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AC071377RE00018.GIF.
[32] J. L. Souquet, M. Duclot, and M. Levy, "Salt-polymer complexes: strong or weak electrolytes?," *Solid State Ionics*, vol. 85, no. 1–4, pp. 149–157, May 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00052-5.
[33] S. Vorrey, D. T.-E. acta, and undefined 2003, "Study of the ion conduction of polymer electrolytes confined in micro and nanopores," *Elsevier*, Accessed: Jun. 09, 2022. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603001968.
[34] M. Deepa, S. Agnihotry, D. Gupta, R. C.-E. Acta, and undefined 2004, "Ion-pairing effects and ion–solvent–polymer interactions in LiN (CF3SO2) 2–PC–PMMA electrolytes: a FTIR study," *Elsevier*, Accessed: Jun. 06, 2022. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603006716.
[35] W. Huang, R. F.- Polymer, and undefined 1994, "Dependence of ionic association on polymer chain length in poly (ethylene oxide)-lithium triflate complexes," *Elsevier*, 1994, Accessed: Jun. 06, 2022. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619490684X.
[36] J. F. Vélez, M. Aparicio, and J. Mosa, "Effect of Lithium Salt in Nanostructured Silica-Polyethylene Glycol Solid Electrolytes for Li-Ion Battery Applications," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 40, pp. 22852–22864, Oct. 2016, doi: 10.1021/ACS.JPCC.6B07181/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2016-07181A_0012.GIF.
[37] M. Marzantowicz, J. Dygas, F. Krok, … A. T.-E., and undefined 2010, "Phase segregation phenomena in poly (ethylene oxide): LiN (CF3SO2) 2 electrolyte studied by local Raman spectroscopy," *Elsevier*, Accessed: Jun. 06, 2022. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610006006.
[38] Y. Wang *et al.*, "Examination of the fundamental relation between ionic transport and segmental relaxation in polymer electrolytes," *Polymer (Guildf).*, vol. 55, no. 16, pp. 4067–4076, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.POLYMER.2014.06.085.
[39] O. E. Geiculescu *et al.*, "The effect of low-molecular-weight poly(ethylene glycol) (PEG) plasticizers on the transport properties of lithium fluorosulfonimide ionic melt electrolytes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 19, pp. 5135–5143, May 2014, doi: 10.1021/JP500826C/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2014-00826C_0011.JPEG.
[40] D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, and R. Denoyel, "Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups," 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.09.020.

[41] Z. Guo *et al.*, “Fast Ion Transport Pathway Provided by Polyethylene Glycol Confined in Covalent Organic Frameworks,” 2019, doi: 10.1021/jacs.8b13551.

[42] E. Quartarone and P. Mustarelli, “Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives,” *Chem. Soc. Rev*, vol. 40, pp. 2525–2540, 2011, doi: 10.1039/c0cs00081g.

[43] L. Mezzomo *et al.*, “Composite solid-state electrolyte based on hybrid poly(ethylene glycol)-silica fillers enabling long-life lithium metal batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 411, p. 140060, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140060.

[44] S. Menkin *et al.*, “Evaluation of ion-transport in composite polymer-in-ceramic electrolytes. Case study of active and inert ceramics,” *Electrochim. Acta*, vol. 304, pp. 447–455, May 2019, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2019.03.006.

[45] J. S. Syzdek *et al.*, “Reversed phase composite polymeric electrolytes based on poly(oxyethylene).,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 1785–1797, Apr. 2011, doi: 10.1021/cm103021r.

[46] J. M. DallaValle, “ Flow of Gases through Porous Media . P. C. Carman. Academic Press, New York; Butterworths, London, 1956. 182 pp. Illus. $6. ,” *Science (80-.).*, vol. 124, no. 3234, pp. 1254–1255, Dec. 1956, doi: 10.1126/SCIENCE.124.3234.1254.B.

[47] R. Bouchet *et al.*, “Charge Transport in Nanostructured PS−PEO−PS Triblock Copolymer Electrolytes,” 2014, doi: 10.1021/ma500420w.

[48] H. L. Weissberg, Weissberg, and H. L., “Effective Diffusion Coefficient in Porous Media,” *JAP*, vol. 34, no. 9, pp. 2636–2639, 1963, doi: 10.1063/1.1729783.

[49] E. Mauret and M. Renaud, “Transport phenomena in multi-particle systems—II. Proposed new model based on flow around submerged objects for sphere and fiber beds-transition between the capillary and particulate representations,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 1819–1834, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0009-2509(96)00500-3.

[50] A. Méry, S. Rousselot, D. Lepage, and M. Dollé, “A Critical Review for an Accurate Electrochemical Stability Window Measurement of Solid Polymer and Composite Electrolytes,” *Mater. 2021, Vol. 14, Page 3840*, vol. 14, no. 14, p. 3840, Jul. 2021, doi: 10.3390/MA14143840.

[51] M. S. Grewal, M. Tanaka, and H. Kawakami, “Free-standing polydimethylsiloxane-based cross-linked network solid polymer electrolytes for future lithium ion battery applications,” *Electrochim. Acta*, vol. 307, pp. 148–156, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2019.03.172.

[52] J. Xi *et al.*, “Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 13–14, pp. 1249–1260, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.02.016.

[53] L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, “Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethyleneoxide)/LiClO4. I. Structural properties,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 19, p. 194911, May 2005, doi: 10.1063/1.1899643.

[54] J. Kim, K. J. Jeong, K. Kim, C. Y. Son, and M. J. Park, “Enhanced Electrochemical Properties of Block Copolymer Electrolytes with Blended End-Functionalized Homopolymers,” *Macromolecules*, vol. 55, no. 6, pp. 2028–2040, Mar. 2022, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.1C02461.

[55] C. F. N. Marchiori, R. P. Carvalho, M. Ebadi, D. Brandell, and C. M. Araujo, “Understanding the Electrochemical Stability Window of Polymer Electrolytes in Solid-State Batteries from Atomic-Scale Modeling: The Role of Li-Ion Salts,” *Cite This Chem. Mater*, vol. 32, pp. 7237–7246, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01489.

CHAPITRE III : FILMS MINCES DE SILICE MESOPOREUSE HYBRIDES COMME ÉLECTROLYTES : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE

Le présent chapitre est consacré à l'étude de films minces hybrides poreux comme électrolytes. Nous présenterons dans un premier temps le dépôt de films de silice mésoporeuse par la méthode sol-gel assistée par électrochimie, sur une électrode de carbone vitreux. Cependant, comme les films obtenus avec cette technique sont recouverts par un lit de particules de silice ce qui limite leur utilisation pour notre application, nous utiliserons cette technique en régime stationnaire en utilisant une électrode à disque tournant, dans l'objectif d'avoir des films mésoporeux sans lit de particules et avec des épaisseurs qui dépassant les valeurs rapportées dans la littérature (<150 nm). Après avoir caractérisé ces films du point de vue des propriétés texturales et de la microstructure, ces derniers seront fonctionnalisés par le complexe PEG-LiTFSI via un procédé d'imprégnation et l'étude préliminaire de leur conductivité ionique sera réalisée. D'autres voies de synthèse seront explorées, d'une part une autre configuration de cellule à convection, d'autre part, l'utilisation de nouveaux agents structurants.

1 Synthèse

La synthèse des films de silice mésoporeuse a été réalisée en utilisant la méthode sol-gel dite EASA pour Electro-Assisted Self Assembly, en anglais, et qui peut être traduit par auto-assemblage assisté électrochimiquement. Cette méthode est basée sur l'application d'un potentiel cathodique à une électrode immergée dans une solution contenant le précurseur de silice pré-hydrolysé et un tensioactif cationique, le CTAB (*cf.* Chapitre 1 page 23).

Dans un bécher, un sol est préparé en mélangeant 20 ml de $NaNO_3$ (électrolyte support qui fournit une conductivité suffisante) à 0.1 M et 20 ml d'éthanol, puis 400 µl d'une solution HCl à 0.1 M sont ajoutés pour ajuster le pH à une valeur proche de 3. La solution est maintenue fermée sous agitation pendant 20 minutes. Puis, 3 ml de TEOS et 1.5 grammes de CTAB sont ajoutés [1]. Les concentrations de TEOS et de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) dans le sol sont de 340 mM et de 190 mM, respectivement, avec un ratio molaire de (n_{CTAB}/n_{TEOS}) égal à 0.32. Ce dernier a été optimisé par Walcarius *et al.* [1], afin d'avoir des

pores bien ordonnés et orientés perpendiculairement à la surface de l'électrode. La solution finale est maintenue fermée sous agitation pendant 2h30, ce qui conduit à la formation d'espèces silylées hydrolysées (-Si-OH) (voir chapitre 1 équation I.1).

Le dépôt de films de silice est réalisé dans une cellule à trois électrodes constituée : (i) d'une électrode de travail en carbone vitreux notée GCE pour « Glassy Carbon Electrode », (ii) d'une pseudo référence d'Ag/AgCl, constituée par un fil d'argent recouvert d'AgCl, directement plongée dans la solution et placée très proche de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique, (iii) d'une contre-électrode constituée par une feuille de platine de grande surface et placée en face de l'électrode de travail. Nous avons mis en œuvre une cellule qui nous permet de fixer la distance entre l'électrode de travail et la contre électrode à une valeur de 1.5 cm afin que le champ électrique soit homogène sur toute la surface de l'électrode de travail et, ainsi, obtenir une meilleure homogénéité et reproductibilité des films.

L'électrode de carbone vitreux est préalablement polie en utilisant successivement des suspensions diamantées de 3µm, 1µm et 1/4 µm pendant 10 min et rincée dans l'acétone, l'éthanol et l'eau sous ultrasons, pour chaque suspension. Cette électrode est ensuite immergée dans la solution de sol préalablement hydrolysée. Un potentiel cathodique de -2.2 V [1] est appliqué par rapport à la pseudo électrode de référence d'Ag/AgCl. L'application de ce potentiel va entrainer l'auto-assemblage des molécules de CTAB sous forme de micelles à la surface de l'électrode. Simultanément, il va générer des ions hydroxyles OH^- à l'interface électrode-solution lors de la réduction de l'eau principalement, mais aussi de l'oxygène ou des ions nitrates selon les réactions suivantes (équations III.1 à III.3) :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad \text{Eq (III.1)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{Eq (III.2)}$$

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \rightarrow NH_3 + 9OH^- \qquad \text{Eq (III.3)}$$

Ainsi, une augmentation locale du pH se produit, passant d'un pH proche de 3 à un pH proche de 9 [1]. Elle conduit à une augmentation de la vitesse de condensation des espèces sylilées formant des ponts siloxane (Si-O-Si), ce qui permet la formation du réseau de silice autour des micelles de CTAB. Comme nous l'avons indiqué précédemment dans le chapitre 1, cette technique permet des dépôts très rapide d'environ quelques secondes à quelques minutes. Dans cette étude, nous avons travaillé sur des temps de dépôt allant de 10 s à 200 s.

Après le dépôt du film, l'électrode est immédiatement retirée de la solution et rincée délicatement avec de l'eau ultra pure afin d'éviter tout autre dépôt par un processus secondaire indésirable, telle que l'évaporation via l'EISA. Elle est ensuite rincée dans l'acétone, l'éthanol et l'eau sous ultrasons. Enfin, le film obtenu est séché à l'étuve à 130 °C pendant une nuit afin de consolider sa structure. Le film de silice hybride contenant toujours le CTAB sera noté CTAB-FSH (FSH, pour Film de Silice Hybride) dans la suite de ce chapitre. Afin de libérer la porosité, nous avons procédé à l'extraction du CTAB par immersion du film dans une solution de Ethanol/HCl 0.1 M pendant 10 minutes sous agitation. Le film de silice mésoporeuse sera noté FSM (pour Film de Silice Mésoporeuse) dans la suite de ce chapitre.

Cependant, comme il est mentionné dans la littérature [1], [2] et comme nous l'avons nous-même constaté, les films obtenus sont recouverts d'une couche de particules de silice de taille allant d'environ 500 nm à 1 µm et formant une couche d'épaisseur de quelques microns. Cette épaisseur est très élevée par rapport à celle de la couche du film mesporeux organisée (Figure 1). La présence de cette couche de particules est un inconvénient majeur puisqu'elle constitue une barrière réduisant fortement l'accessibilité aux pores (Figure 1 a et b). Pour résoudre ce problème, certaines approches ont été suggérées par Walcarius *et al.* [1], [3].Citons par exemple l'utilisant d'une méthode physique, qui consiste à utiliser un scotch pour enlever les particules au-dessus du film, ce qui peut causer un décollement et la dégradation du films poreux [1]. Une solution diluée en précurseur a également été utilisée (C < 125 mM). Cependant, les films obtenus dans de telles conditions ne sont pas appliqués uniformément sur toute la surface de l'électrode et leur épaisseur est limitée à 25-150 nm [1], [3].

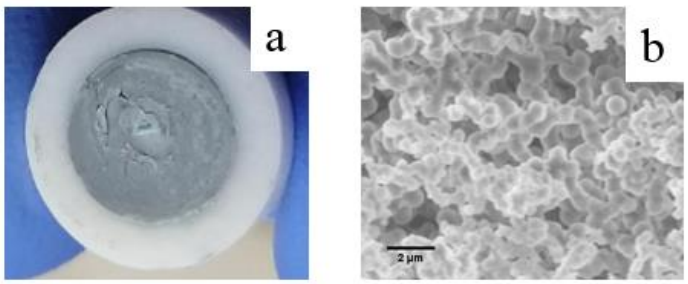


Figure 1:Film de silice déposé pendant 10 s sans convection, a) photo et b) image MEB.

Comme décrit dans le chapitre 1, le mécanisme essentiel pour déclencher la formation du film est une augmentation locale de pH à l'interface électrode/sol. Cette zone de variation de pH où les ions OH^- sont générés est appelé couche de diffusion. Dans le régime transitoire,

l'épaisseur de cette couche sur une électrode statique dépend du temps d'application du potentiel suivant la relation (équation III.4) [4] :

$$\delta(t) = \sqrt{\pi D t} \qquad \text{Eq (III.4)}$$

avec $\delta(t)$ l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du temps, D le coefficient de diffusion (cm^2/s), t le temps de dépôt (temps d'application de potentiel).

Comme le montre la Figure 2, qui représente le profil de concentration des ions OH^- en fonction de la distance de l'électrode, l'augmentation du temps d'application du potentiel (temps de dépôt, dans notre cas) entraine l'extension de la couche de diffusion. Les ions OH^- diffusent alors vers la solution en volume (région éloignée de la surface de l'électrode) où il n'y a pas l'autoassemblage du tensioactif (région où les molécules ne sont pas sous l'effet électrostatique). Il en résulte la condensation des précurseurs de silice hydrolysés dans la solution en volume, conduisant à la formation des particules de silice agrégées, dont l'épaisseur est supérieure à celle de film mésoporeux [1], [2], [5]. Cette formation de particules de silice est d'autant plus favorisée que la concentration du précurseur de silice dans le sol est élevée et/ou que la valeur du potentiel cathodique appliqué est faible. Ceci est dû au fait que lorsque le potentiel cathodique diminue, la quantité d'ions OH^- électrogénérés augmente fortement.

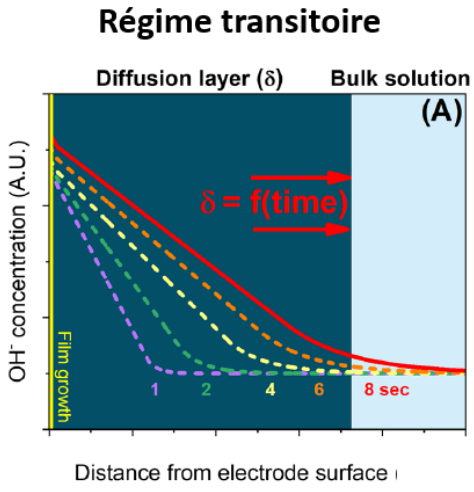


Figure 2 : Schéma du modèle proposé du profil de concentration OH^- durant le dépôt en régime transitoire (électrode immobile) [6].

En revanche, en régime stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion devient indépendante du temps d'application du potentiel après un court régime transitoire et elle atteint une valeur suivant l'équation de Levich (Eq III.5) (Figure 3) :

$$\delta = 0{,}643\nu^{1/6}D^{1/3}\omega^{-1/2} \qquad \text{Eq (III.5)}$$

avec ν qui représente la viscosité cinématique (cm^2/s), D le coefficient de diffusion (cm^2/s) et ω la vitesse de rotation de l'électrode (rad/s).

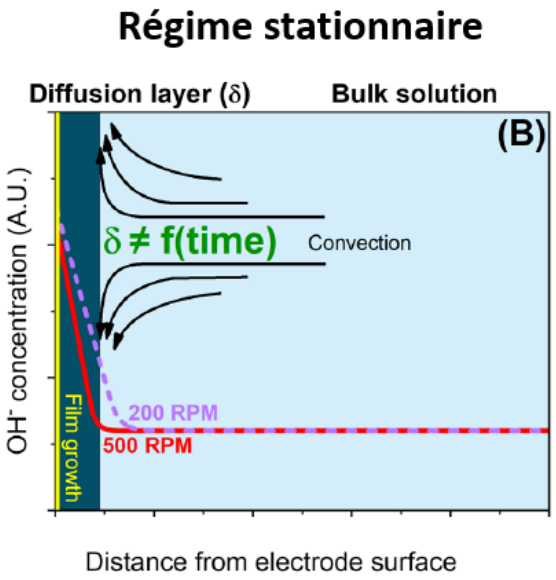


Figure 3 : Schéma du modèle proposé du profil de concentration OH^- durant le dépôt en régime stationnaire (électrode à disque tournant) [6].

Pour éviter la formation de la couche de particules de silice à la surface du film, il faudrait donc pouvoir diminuer la largeur de la couche de diffusion et cela, même pour des temps de dépôt longs. Dans ce contexte, nous supposons que le dépôt en régime stationnaire en utilisant une électrode à disque tourant (EDT) devrait permettre de maintenir l'épaisseur de la couche de diffusion constante et, donc, de supprimer la formation des particules. Cette stratégie a déjà été testée dans les travaux précédents pour des temps courts (10 s) [2], et récemment pour des dépôt de silice mésoporeuse sur des électrodes en nitrure de titane TIN [6].

2 *Vérification de la pertinence de l'utilisation de l'électrode à disque tournant*

Afin de vérifier notre hypothèse quant à l'utilisation d'une EDT pour éliminer la formation de la couche de particules de silice, nous avons réalisé un premier essai de dépôt en régime stationnaire pendant 30 s à partir d'une solution de même composition que celui réalisé précédemment et avec une vitesse de rotation de 3200 tr/min. Cette vitesse a été optimisée lors de travaux précédents [2]. La Figure 4 représente le schéma de dépôt du film de silice mésoporeuse en régime stationnaire en utilisant une EDT et une photo du film déposé pendant 30 s. Comme la montre la photo, le dépôt ne présente pas de couche blanche comme précédemment, ce qui peut être dû à l'absence ou à la réduction de la couche de particules de silice.

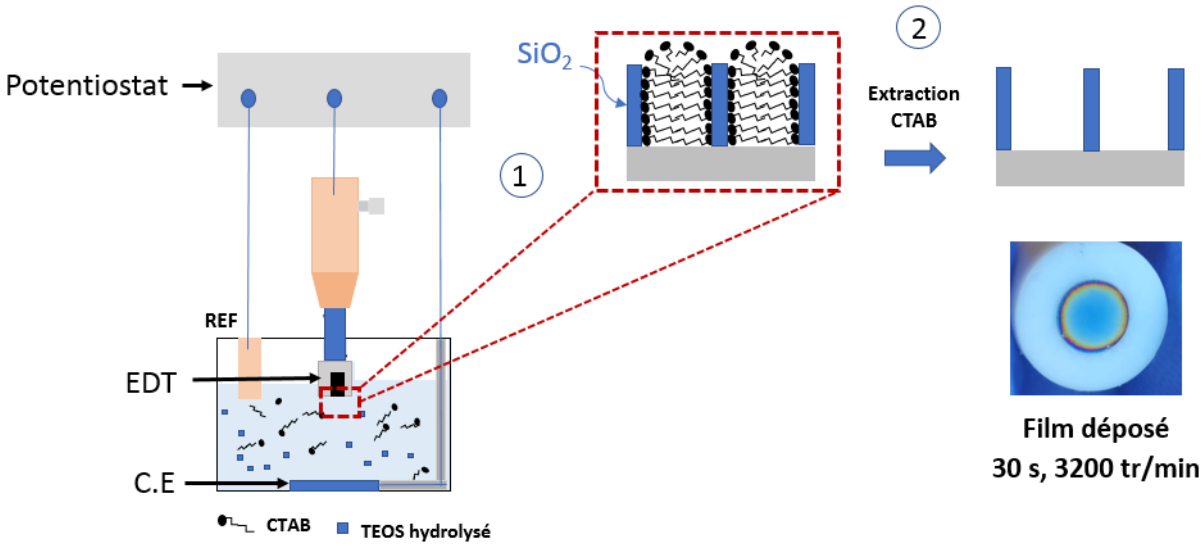


Figure 4 : Représentation schématique de dépôt de film de silices mésoporeux par la méthode EASA en utilisant une électrode à disque tournant (EDT).

Suite à cette observation, nous avons caractérisé plus précisément la microstructure du film déposé pendant 30s par microscopie à balayage (MEB). Le film a également été étudié par des mesures de voltammétrie cyclique qui permettent d'étudier sa perméabilité.

2.1 *Caractérisation électrochimique du dépôt et de la perméabilité du film*

Le film déposé pendant 30s a été caractérisé par des mesures de de voltammétrie cyclique en utilisant une sonde redox d'hexacyanoferrate de potassium $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à 10mM dans $NaNO_3$ à 0,1M à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Trois mesures ont été réalisées : la première consiste à mesurer la réponse de la sonde redox sur l'électrode de carbone vitreux sans dépôt,

la deuxième sur le film de silice contenant toujours l'agent structurant (CTAB-FSH) et la troisième sur le film de silice ne contenant plus l'agent structurant (FSM). Ainsi, la deuxième expérience permet-elle de recueillir des informations globales sur l'homogénéité et la continuité de la couche isolante déposée sur la surface de l'électrode [1]. Cela signifie qu'aucun courant correspondant au transfert d'électrons (courant faradique) ne devrait être enregistré puisque la surface de l'électrode est entièrement recouverte par le film isolant et, donc, que la sonde redox n'a plus accès à l'électrode. La troisième expérience permet de vérifier la perméabilité d'un film poreux déposé sur l'électrode [5], [7]. En effet, après élimination de l'agent structurant, la porosité est libérée et une certaine proportion de la surface de l'électrode devrait à nouveau être accessible pour la sonde redox. Le terme perméabilité fait référence à la capacité du film poreux à transporter une solution de sondes redox à travers les pores ouverts des deux côtés.

La Figure 5 représente les voltammogrammes cycliques du film CTAB-FSH, du film FSM après extraction du CTAB ainsi que de l'électrode « nue », pour comparaison. Le voltammogramme cyclique de l'électrode nue montre deux pics réversibles et bien définis de réduction ($I<0$) et d'oxydation ($I>0$) de la sonde rédox. L'absence de pics de courant notables pour la sonde avant l'extraction du CTAB (courbe bleue en trait plein), par rapport aux pics de réduction et d'oxydation réversibles et bien définis enregistrés sur l'électrode de carbone vitreux nue (courbe noire), indique que la sonde ne peut pas atteindre la surface de l'électrode. Cela confirme le fait que le film a recouvert toute la surface de carbone vitreux, sans fissures et sans zone non recouvertes. Après extraction du CTAB (courbe bleu en trait discontinu), les deux pics de courant notables (oxydation et réduction) associés à la sonde réapparaissent, indiquant la perméabilité du film. La sonde peut être transportée à travers le film mésoporeux pour atteindre la surface de l'électrode. La porosité est donc ouverte des deux côtés, du côté de l'électrode et du côté de la solution.

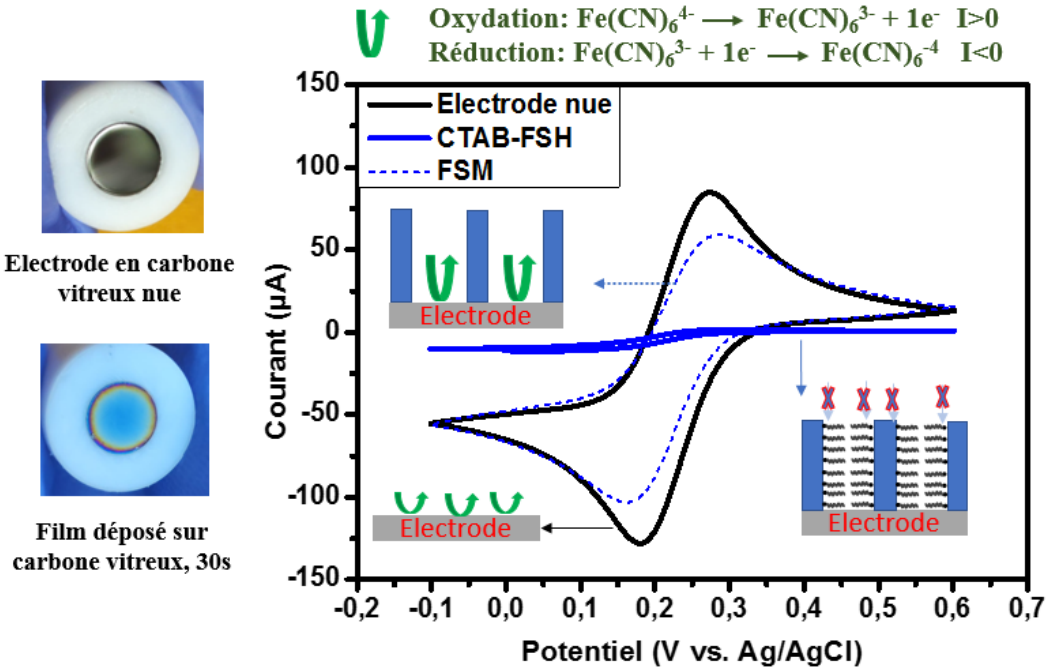


Figure 5 : Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution 10 mM $[Fe(CN)6]^{3-}$ en utilisant une électrode en carbone vitreux (surface= 0.2 cm^2) nue et recouverte avec un film de silice déposé en utilisant une EDT à 3200 tr/min pendant 30 s, avant et après extraction.

L'intensité des deux pics, anodique et cathodique, du film après extraction est comparable à l'intensité de l'électrode nue, mais plus faible. Ce comportement a déjà été rapporté par Walcarius *et al.* [1], [3] dans le cas des films avec lit de particules. Il a été expliqué par l'interaction électrostatique entre les molécules redox ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) et la surface des pores de silice. En effet, la surface de la silice est recouverte de groupes silanols et certains d'entre eux peuvent être déprotonés dans les conditions utilisées pour la caractérisation, ce qui entraîne des charges négatives à la surface des pores. Cela provoque ainsi une répulsion pour les anions de la sonde [1].

2.2 Caractérisation de la microstructure du film

La microstructure du film a été caractérisées par MEB. Les images en vue du dessus au centre et au bord du dépôt sont présentées sur les Figure 6a et b, respectivement. Nous pouvons voir que le film est homogène et continu sans craquelures, aussi bien au centre qu'au bord de l'électrode. De plus, seules quelques particules sphériques isolées de taille d'environ 150 nm et distribuées de manière aléatoire (entourées en rouge sur les clichés des Figure 6a et 6b) sont présentes sur le film. Ceci montre clairement que la formation de particules a été significativement réduite par le dépôt en régime stationnaire en utilisant une électrode à disque tounant à une vitesse de 3200 tr/min.

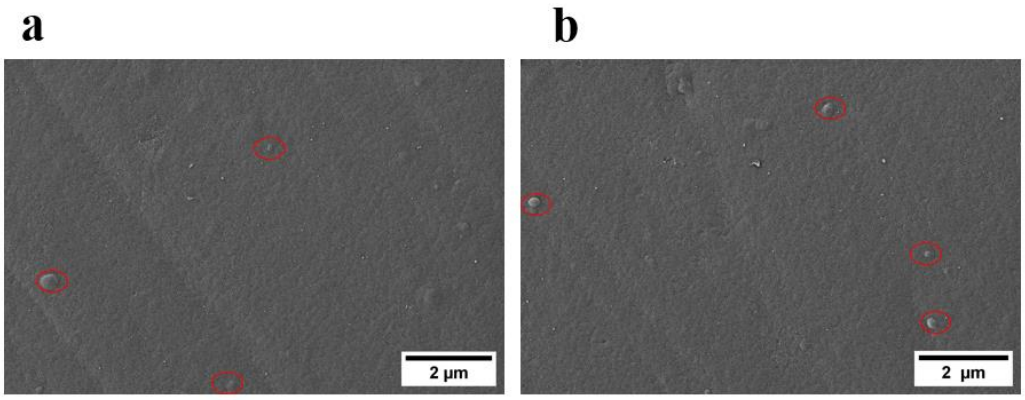


Figure 6 : Images MEB en vue de dessus du film synthétisé pour une durée de 30s sur une électrode en carbone vitreux en rotation à 3200 tr/min dans le sol avec (nCTAB/nTEOS = 0.32).

Comme le montrent les caractérisations, le dépôt en régime stationnaire en utilisant une EDT permet de réduire fortement la formation des particules sur la surface du film poreux. Dans la suite de ce travail, nous allons donc pouvoir étudier l'influence du temps de dépôt sur l'épaisseur, afin d'obtenir des dépôts épais et sans lit de particules.

3 Influence du temps de dépôt sur l'épaisseur de film

Des films ont été préparés avec des temps de dépôts de 90 s, 120 s, 160 s et 200 s. Une solution de même composition que précédemment a été utilisée ($n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0.32$) pour une vitesse de rotation de l'électrode maintenue à 3200 tr/min.

3.1 Caractérisation électrochimique des dépôts et de la perméabilité des films

Comme la montre la Figure 7, pour tous les temps de dépôt étudiés, nous n'observons pas la présence d'une couche blanche de particules et la différence de couleur est certainement liée à la différence d'épaisseur du film.

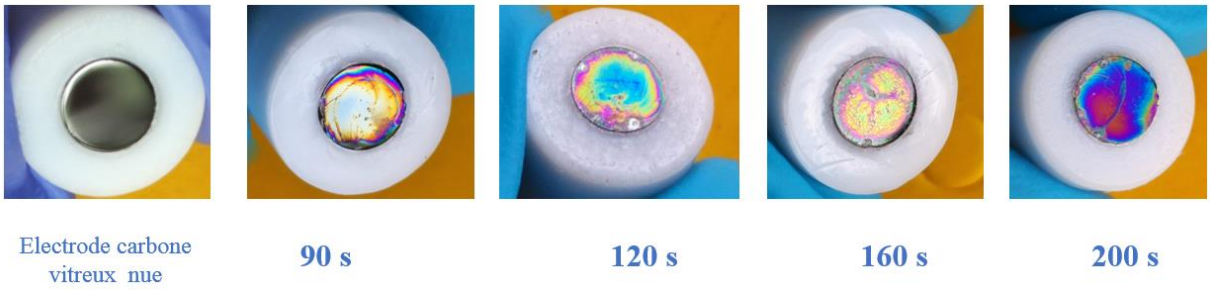


Figure 7 : Photos des films déposés en mode dynamique pour différents temps de dépôt.

Les films ont ensuite été caractérisés par voltammétrie cyclique afin d'étudier leur continuité et leur perméabilité. La Figure 8 représente les voltammogrammes cycliques obtenus sur des films déposés à différents temps de dépôt (90, 120, 160 et 200 s), avant extraction (CTAB-FSH), après extraction du CTAB (FSM) ainsi que sur l'électrode en carbone vitreux nue, pour comparaison. Les mesures ont été réalisées dans une solution d'hexacyanoferrate de sodium, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à 10 mM dans $NaNO_3$ à 0,1M avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Pour tous les temps de dépôt, l'absence des pics de courant notables pour la sonde avant l'extraction du CTAB (courbes bleues en trait plein), par rapport aux pics d'oxydation et réduction réversibles et bien définis enregistrés sur les électrodes de carbone vitreux nues (courbes noires), indique que la sonde ne peut pas atteindre la surface de l'électrode. Cela confirme que ces films recouvrent également toute la surface de carbone vitreux, sans fissures et sans zones non recouvertes. L'extension du temps de dépôt n'affecte donc pas l'homogénéité des films. Après extraction de CTAB, les pics d'oxydation et de réduction de la sonde réapparaissent pour tous les temps de dépôt, indiquant la perméabilité des films.

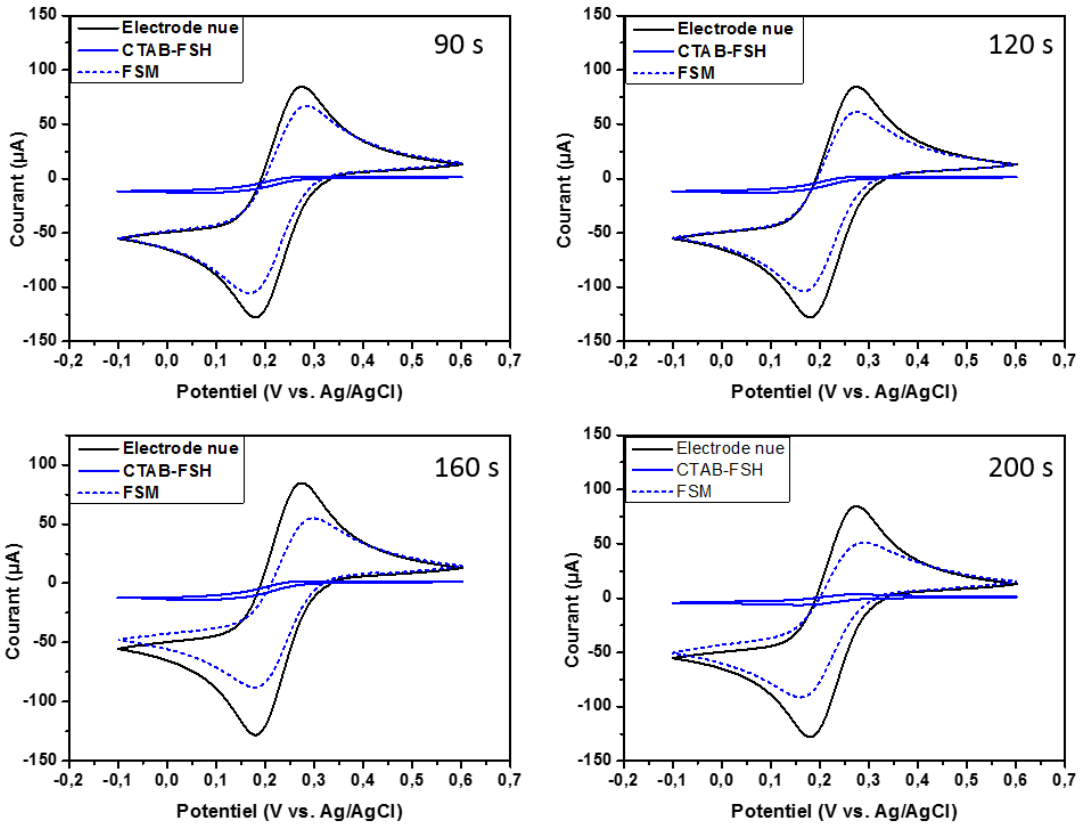


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en utilisant une électrode en carbone vitreux (surface= 0.2 cm^2) nue et recouverte avec un film de silice déposé pendant différénts temps de dépôt, avant extraction (CTAB-FSH) et aprés extraction (FSM). Vitesse de balayage 10 mVs^{-1}

Comme le montre la Figure 9 qui représente la superposition des courbes des films mésoporeux déposés pendant 90 s et 200 s, l'intensité des deux pics anodique et cathodique des films après extraction sont comparables à l'intensité des pics sur électrode nue, mais de plus en plus faible lorsque le temps de dépôt augmente. Ce comportement confirme l'implication de la répulsion électrostatique qui devient d'autant plus importante que l'épaisseur des films augmente.

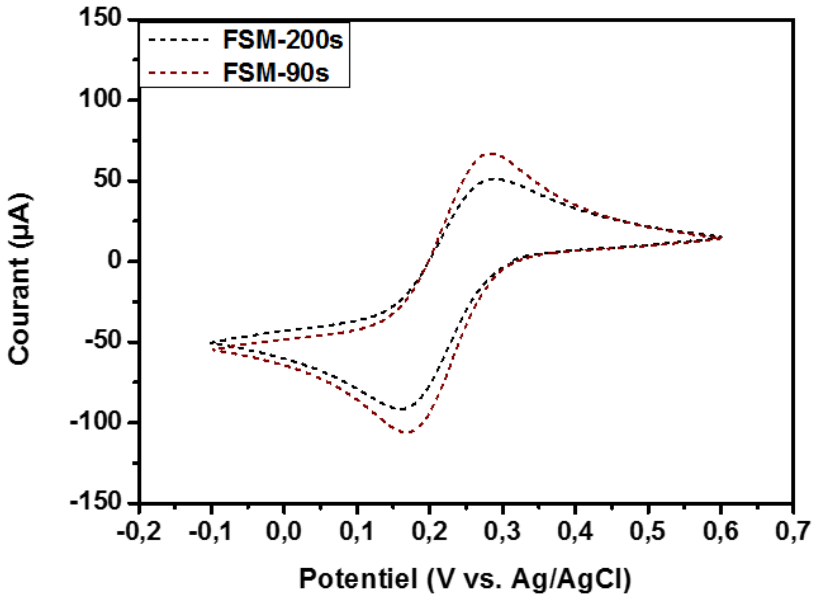


Figure 9 : Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en utilisant une électrode en carbone vitreux (surface= 0.2 cm^2) et recouverte avec un film de silice mésoporeux (FSM) déposé pendant 90 s et 200 s. Vitesse de balayage 10 mVs^{-1}.

3.2 Caractérisation de la microstructure des films

Nous avons caractérisé la surface des films par MEB afin de vérifier que le dépôt en régime stationnaire permet de supprimer efficacement la formation des particules même pour des temps de dépôt plus important, de 90 à 200 s. Les surfaces des films déposés pour des temps de dépôt de 90, 120, 160 et 200s sont présentées sur la Figure 10. Pour tous les temps de dépôt étudiés, la surface des films est homogène et sans fissures et très peu de particules sont présentes. Toutefois, dans quelques cas, des amas de particules de taille d'environ 300 nm sont observés sur la surface des films comme le montre la Figure 10e. De plus, comme le montre la Figure 10f, les films sont poreux, ce qui en accord avec ce qui a été observé lors de la caractérisation électrochimique des films.

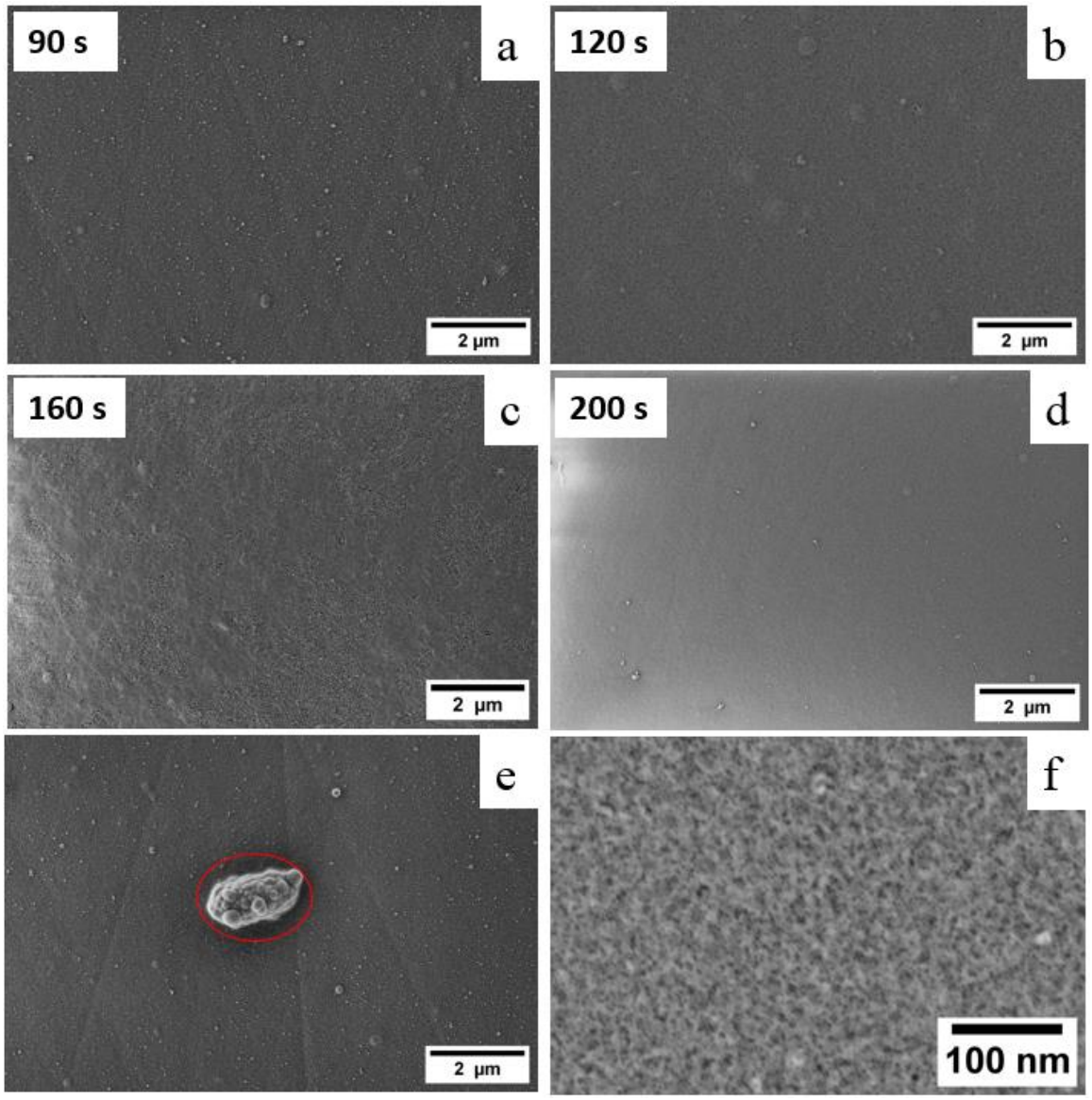


Figure 10 : Images MEB en vue de dessus des films déposés en régime stationnaire en utilisant une électrode à disque tournant à une vitesse de rotation de 3200 tr/min, pour des temps de dépôt de 90, 120, 160 et 200 s.

3.3 Caractérisation de l'épaisseur des films

La variation de l'épaisseur des films de silices mésoporeuses FSM déposés à différents temps (de 30 s jusqu'à 200 s) a été déterminée par deux techniques : par profilométrie mécanique et par ellipsométrie. Les mesures par ellipsométie ont été effectuées, en collaboration de D. Grosso et M. O'Byrne de l'IM2NP à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique UV-visible à angle variable (M2000 Woollam). Les mesures par profilométrie ont été réalisé en collaboration de D. Duché de l'IM2NP à l'aide d'un profilomètre mécanique (Dektak XT, Bruker). Pour déterminer l'épaisseur par profilométrie mécanique, nous avons d'abord réalisé une rayure avec une fine spatule métallique (entraînant une largeur de rayure

d'environ 0,5 mm) jusqu'à atteindre le support sur lequel le film a été déposé (électrode en carbone vitreux) afin de créer une ligne de base une pour déterminer l'épaisseur.

La Figure 11 représente la variation de l'épaisseur des films de silice mésoporeuse en fonction du temps de dépôt. Bien que les épaisseurs mesurées par les deux techniques soient légèrement différentes, elles présentent une même tendance et les mêmes ordres de grandeurs. Ainsi, l'épaisseur des films augmente-t-elle avec le temps de dépôt, pour atteindre une valeur maximale d'environ 300 nm pour un temps de dépôt de 200 s.

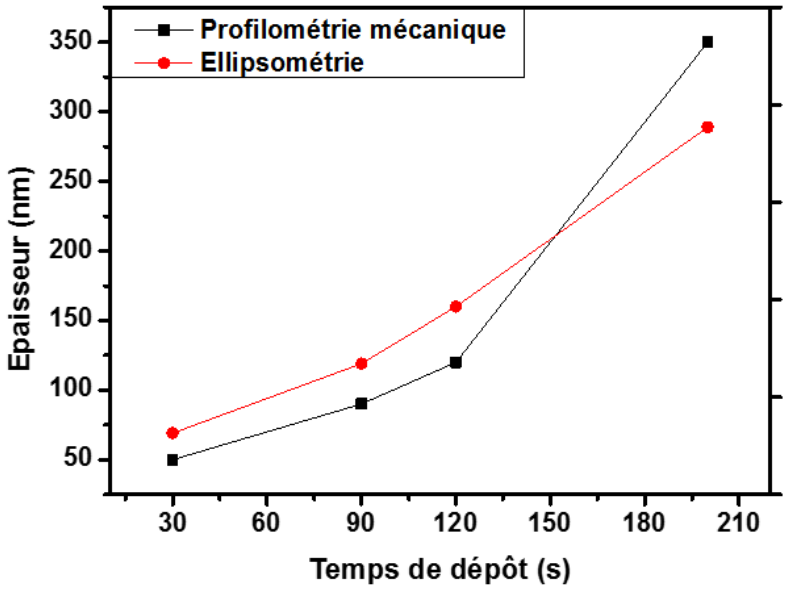


Figure 11: variation de l'épaisseur des films FSM en fonction du temps de dépôt. Les films ont été déposés en régime stationnaire en utilisant une électrode à disque tournant à une vitesse de rotation de 3200 tr/min, à partir d'une solution de concentration 340 mM en TEOS, (n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0.32).

3.4 Caractérisation des propriétés texturales

La texture des films a été caractérisée par microscopie électronique à transmission et par porosimétrie ellipsométrique. Les images obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (MET) (Figure 12) montre un réseau hexagonal régulier et bien ordonné de mésopores de taille moyenne de 3 nm (Figure 12a) et des canaux continus (Figure 12b). Ces observation sont en accord avec celles observées dans la littérature [2], [6] pour les films déposés sans rotation. Ces observations nous permettent de conclure que l'utilisation de l'électrode a disque tournant ne modifie pas la mésostructure du film de silice et donc, que l'auto-assemblage des molécules de CTAB n'est pas affecté par la rotation de l'électrode, à la vitesse utilisée.

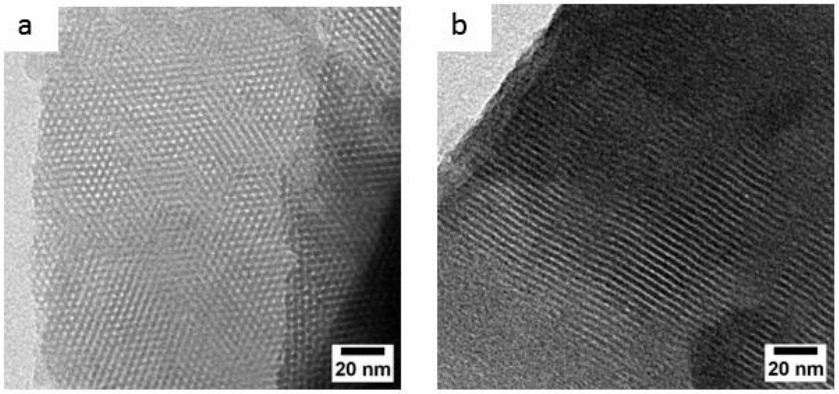


Figure 12 : Images MET d'un film de silice mésoporeux déposé en mode dynamique en utilisant une électrode à disque rotatif en carbone vitreux. a) vue de dessus, b) vue latérale.

La texture des films a également été caractérisée par porosimétrie ellipsométrique. Cette méthode est la méthode de choix pour la caractérisation des propriétés texturales des films minces poreux pour lesquels les techniques classiques de manométrie d'adsorption sont difficilement applicables en raison de la très faible quantité de matière et, donc, de la très faible surface mise en jeu [8]. La porosimétrie ellipsométrique permet d'obtenir des isothermes d'adsorption sur des films minces, en déterminant par une mesure ellipsométrique les quantités adsorbées en fonction de la pression relative [9],[10]. Les quantités adsorbées sont déterminées en mesurant la modification des propriétés optiques du film. En effet, les propriétés optiques d'un film mince poreux dans lequel viennent s'adsorber une certaine quantité de molécules en phase liquide seront celles du milieu effectif correspondant. En associant, l'ellipsométrie avec une expérience d'adsorption, il est ainsi possible de mesurer une isotherme d'adsorption (et de désorption) pour une très faible quantité de matériau [10]. Les mesures ont également été effectuées, en collaboration de D. Grosso et M. O'BYRNE de l'IM2NP sur le même éllipsométrie, équipé d'une cellule sous atmosphère controlée. Les mesures ont été effectuées à un angle d'incidence de 70°. Pour ces mesures, nous avons choisi l'eau comme adsorbable car elle est appropriée pour les matériaux siliciques. Dans le cas de l'adsorption d'eau, un montage en flux permet d'ajuster l'humidité relative dans l'enceinte, en faisant circuler un courant d'air humide au-dessus du film. L'humidité relative est ajustée en mélangeant un flux d'air sec avec un flux d'air ayant bullé dans de l'eau. Préalablement à la mesure, l'échantillon est chauffé à 250 °C pendant 20 min afin d'éliminer l'eau et d'éventuels résidus organiques physisorbés. Une première mesure ellipsométrique est effectuée et la pression de vapeur P, dans l'enceinte, est

ensuite augmentée pas à pas jusqu'à saturation à P_0 (pression de vapeur saturante) pour obtenir la branche d'adsorption, puis la pression est diminuée pour mesurer la branche de désorption. La Figure 13 représente les isothermes d'adsorption/désorption d'eau et la distribution de taille de pores des films déposés sur électrode en carbone vitreux en utilisant une électrode à disque tournant avec une vitesse de rotation de 3200 tr/min et à des temps de dépôt de 90 et 200 s.

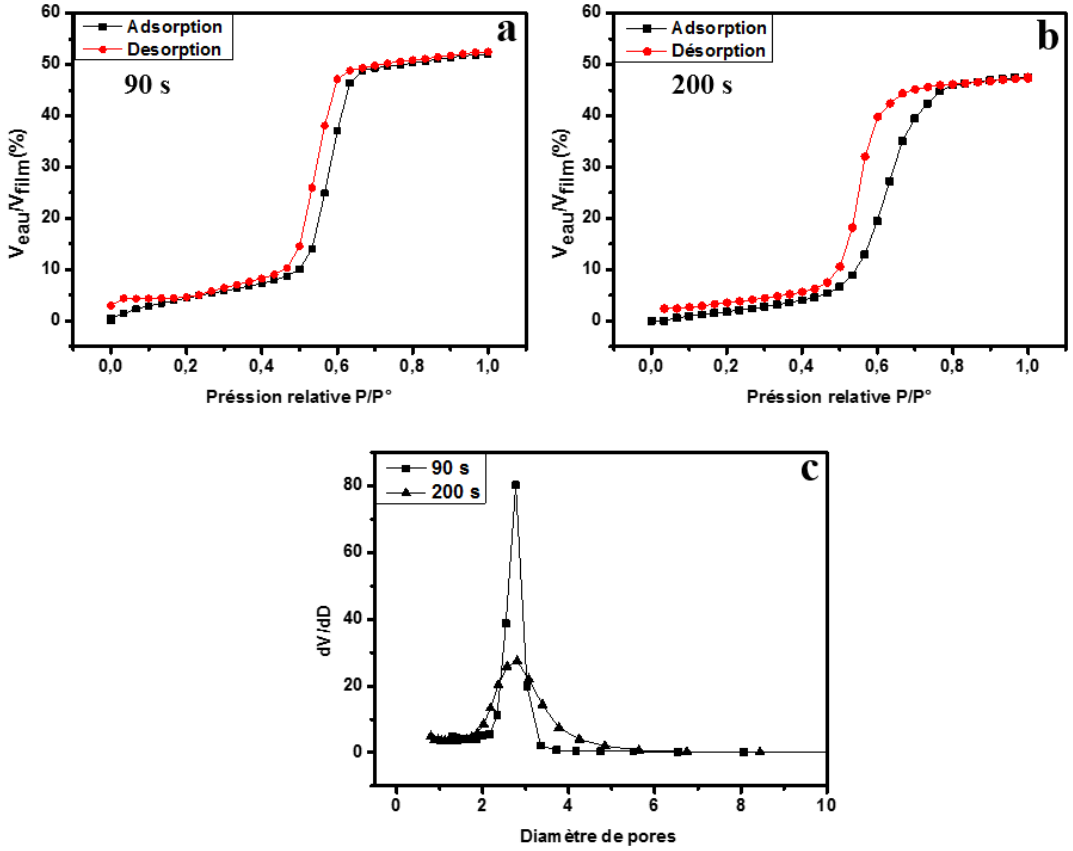


Figure 13 : a, b) isothermes d'adsorption-désorption d'eau et c) distribution de la taille des pores des films de silice mésoporeuse déposés avec une EDT à 3200 tr/min dans un sol (340 mM TEOS et n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0.32) pendant 90 et 200 s.

Les deux isothermes (Figure 13 a et b) présentent une même allure. La branche d'adsorption est caractérisée par une augmentation graduelle de la quantité d'eau pour les pressions relative inférieures à 0,5. Puis, une forte augmentation de la quantité adsorbée est observée dans la plage de pression relative d'environ 0,5 à 0.6 et d'environ 0,55 jusqu'à 0,8 pour les films déposés à 90 s et à 200 s, respectivement. Elle correspond au remplissage des mésopores par condensation capillaire. Enfin, un plateau, presque constant en volume adsorbé, termine la branche d'adsorption à partir de la pression relative de 0,6 et 0,8 pour les films déposés à 90 s et à 200 s, respectivement. La présence de ce plateau traduit la saturation des mésopores. Sur la branche de désorption, après le plateau à des pressions relatives élevées, une forte diminution en une

seule étape se produit à des pressions relatives proche de 0,5 et 0,6 pour les films déposés à 90 s et à 200 s, respectivement. Ainsi, une hystérésis est observée pour les deux films et elle est plus large dans le cas du film déposé à 200 s. Cela peut être due à l'organisation des micelles a des temps étendus. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [8]. La porosité des films a été estimée à partir de la branche de désorption en utilisant le modèle de Bruggeman de la théorie des milieux effectifs [11] (voir Annexe c page 161). Elle est d'environ 50 % pour les deux temps de dépôt, ce qui confirme que la structure du film ne change quasiment pas avec le temps de dépôt. De plus, la distribution de la taille des pores a été calculée à partir de la branche de désorption en utilisant l'équation de Kelvin modifiée [8]. Comme le montre la Figure 13c, la distribution est centrée sur environ un diamètre de pores de 3 nm pour les deux temps de dépôt. Nous remarquons que cette distribution est plus large pour le film déposé à 200 s, ce qui en accord avec la différence des hystérésis obtenues quand le temps de dépôt est étendu.

4 Films hybrides silice-PEG-LiTFSI comme électrolytes solides

Comme dans le chapitre 2, dans lequel nous avons étudié les propriétés de conductivité ionique du Li^+ des pastilles de silices hybrides polymère-sel de lithium, nous allons dans cette partie nous intéresser à ces mêmes propriétés dans le cas des films. Dans un premier temps, la préparation des films de silice poreuse hybrides polymère-sel de lithium sera présentée puis l'étude de leur conductivité ionique sera réalisée. Plusieurs avantages sont attendus pour cette morphologie :

1) Le film a une épaisseur comprise entre 200 et 300 nm, ce qui pourrait offrir une moindre résistance de diffusion des ions du fait d'une plus courte longueur de diffusion du Li^+,

2) Ils sont déposés directement sur la surface de l'électrode, ce qui permettrait une amélioration significative de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte,

3) Dans le film, les mésocanaux sont continus sur toute l'épaisseur du film, créant une voie de transport continue, non tortueuse, des ions Li^+.

4.1 Fonctionnalisation des FSM par le complexe PEG-LiTFSI

Après avoir confirmé la synthèse des films de silice poreuse exempte de particules en surface et présentant une porosité ouverte des deux côtés du film, nous avons choisi de réaliser la fonctionnalisation des films en une seule étape, c'est-à-dire d'introduire directement le mélange

polymère/sel de lithium au sein de la porosité en raison de la difficulté (anticipée) d'introduire successivement le polymère puis le sel de façon homogène, étant donné la petite taille de pores et le faible volume poreux. De plus, nous avons choisi de tester cette fonctionnalisation sur le film déposé à 200 s qui présente l'épaisseur la plus importante parmi les films élaborés, avec une épaisseur d'environ 300 nm. Pour ce faire, une solution contenant du PEG (300 g/mol) et du LiTFSI avec un rapport n_{OE}/n_{Li^+} égal à 10 (inversement proportionnel à la concentration, voir chapitre 2) a été préparée avec un rapport massique de 10 % dans l'acétonitrile anhydre. Nous utilisons ici le rapport molaire optimal établi dans le cas de la poudre de silice. L'utilisation du polymère à courte chaine devrait permettre un meilleur transport du polymère dans les pores du film qui sont plus petits que ceux de la SBA-15. Cette solution a ensuite été versée goutte à goutte sur la surface du film déposé sur l'électrode en carbone vitreux, et laissée sécher pendant 2h à température ambiante. La procédure est répétée trois fois pour pouvoir remplir les pores au maximum par le complexe. Enfin, l'électrode est séchée sous vide à 50 °C pendant 24 heures dans un four pour éliminer les traces de solvants volatils et l'humidité piégée. De plus, un séchage à cette température entraine une fusion du polymère, ce qui va favoriser sa pénétration dans les pores du film de silice. Les films avant et après fonctionnalisation seront notés par la suite FSM et FSM-PEG-LiTFSI, respectivement.

Afin de vérifier le remplissage des pores par le complexe polymère/sel de lithium, une caractérisation par voltammétrie cyclique du film hybride FSM-PEG-LiTFSI a été réalisée en utilisant une solution de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à 10mM + 0.1M $NaNO_3$ et comparée à celle du FSM avant la fonctionnalisation. La première mesure a été effectuée après avoir immergé les échantillons dans la solution pendant 5 min pour mouiller l'ensemble de l'échantillon et obtenir une courbe stable, 5 min ont été suffisantes pour enregistrer une courbe stable dans le cas du film FSM. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 14a, une courbe de faible intensité de courant par rapport à celle du film non fonctionnalisé est enregistrée. Ceci indique que la surface de l'électrode est devenue beaucoup moins accessible après la fonctionnalisation et que le complexe PEG-LiTFSI est présent dans les pores puisque le transport de la sonde vers la surface de l'électrode est empêché. Cependant, il n'est pas évident de conclure à la présence du complexe de polymère uniquement dans les pores. Il peut aussi bloquer les entrées des pores en se déposant sur la surface externe du film.

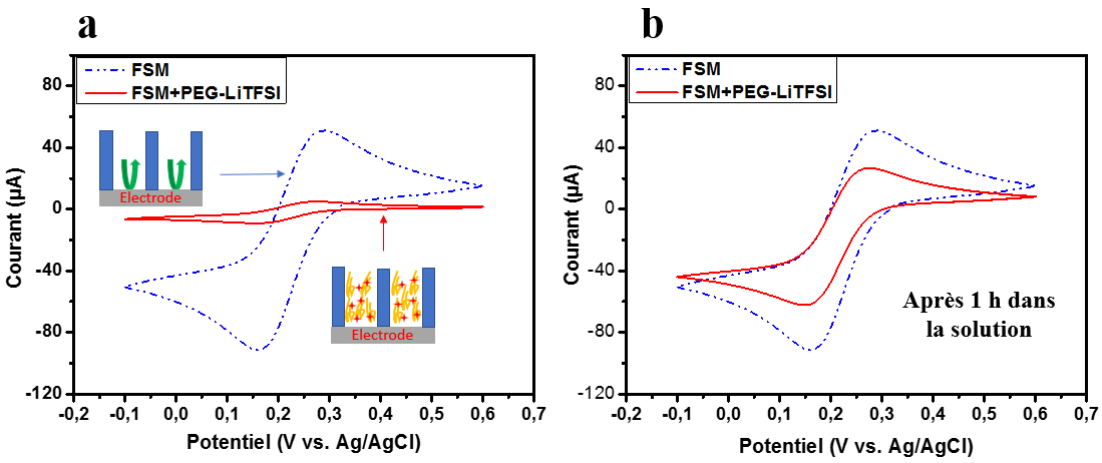


Figure 14 : Voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en utilisant une électrode en carbone vitreux récouvert avec un film de silice déposé pendant 200 s avant et aprés fonctionnalisation avec le complexe PEG-LiTFSI a) juste après trempage dans la solution, b) après une heure dans la solution. Vitesse de balayage 10 mVs^{-1}

La Figure 14b montre le voltammogramme enregistré après 1 h d'immersion dans la solution. Nous observons une évolution de l'intensité du courant qui peut être expliquée par le passage en solution d'une partie du complexe PEG-LiTFSI présent dans pores ou à la surface du film, étant donné que les PEG sont fortement solubles dans l'eau. Néanmoins, la persistance d'une limitation de l'accès à la surface de la sonde électrochimique après une heure indique que le PEG n'est toujours pas dissout complètement. Ceci supporte l'idée que le complexe PEG-LiTFSI serait, au moins en partie, à l'intérieure des pores. En effet, un passage en solution lent pourrait traduire une limitation de la diffusion du polymère dissout, ce qui serait en accord avec un confinement dans les pores.

Ce film hybride sera ensuite étudié comme étant un électrolyte solide. Les premières mesures préliminaires seront présentées dans la suite.

4.2 Mesures préliminaires de la conductivité

Après avoir fonctionnalisé le film avec le complexe PEG-LiTFSI, nous avons réalisé des mesures préliminaires de la conductivité ionique. La conductivité ionique de l'électrolyte hybride FSM-PEG-LiTFSI été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Annexe X) à l'aide du potentiostat multicanaux VSP 300 (Biologic), sur une plage de fréquences allant de 7 MHz à 10 Hz avec une amplitude de signal sinusoïdal de 20 mV, au potentiel de circuit ouvert (OCV). Pour ce faire, des cellules asymétriques ont été assemblées en intercalant l'échantillon entre une électrode bloquante en acier inoxydable (SS) et une électrode bloquante en carbone vitreux (GC) dans une cellule Swagelok (Figure 15). Le GC a

été utilisé ici car le film de silice mésoporeuse avait été déposé sur cette surface. Compte tenu de la fragilité du film de silice, nous avons utilisé une mousse en carbone conductrice entre le film et l'électrode en acier. Ceci nous permet de pouvoir fermer la cellule sans endommager le film dont l'épaisseur est de 300 nm et ainsi, sans provoquer un court-circuit. Brièvement, l'électrode en carbone vitreux (diamètre 5 mm) recouverte du film est déposé au centre de l'électrode en acier (diamètre 12,7 mm), centrée à l'aide d'un disque en polyéthylène (Figure 15 a,b). Puis, la mousse en carbone est déposée sur le film (Figure 15 c). Enfin nous déposons la deuxième électrode (en acier) sur la mousse en carbone et nous serons doucement jusqu'à la fermeture de la cellule (Figure 15 d). La préparation de la cellule est très délicate et de nombreux essais ont été nécessaires pour mettre au point la procédure la plus performante.

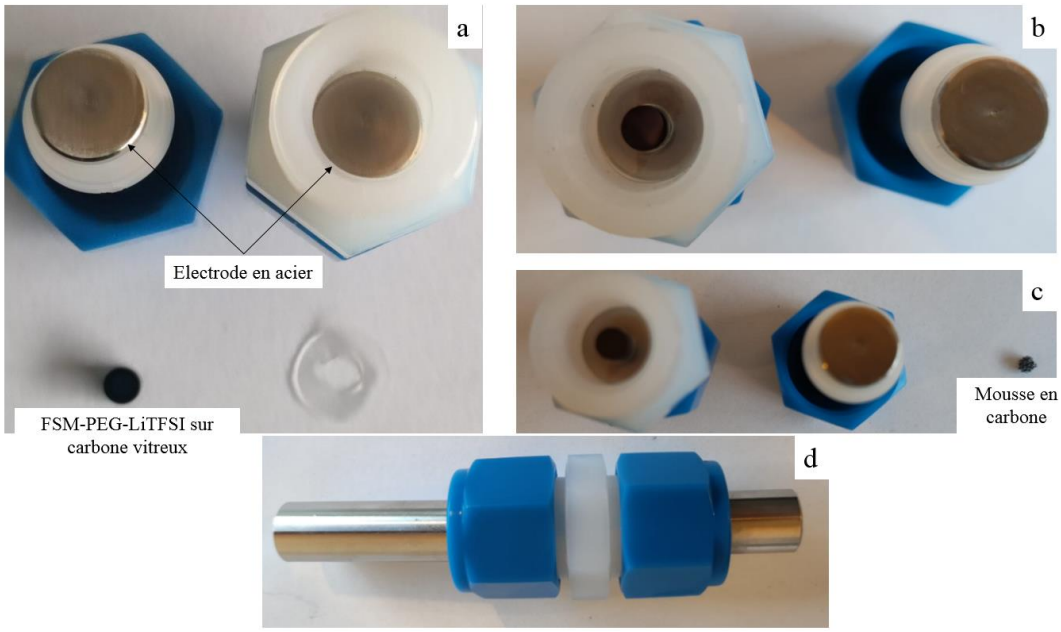


Figure 15 : Photos (a, b, c, d) des différentes étapes du montage de la cellule de conductivité.

La

Figure 16 représente le spectre d'impédance de l'électrolyte hybride FSM-PEG-LiTFSI, réalisé à température ambiante. La réponse d'impédance constituée d'un demi-cercle avec une translation le long de l'axe des x a été obtenue. La valeur de la résistance de l'électrolytes, est prise à la première intersection du demi-cercle avec l'axe des x ($R_e(z)$). La valeur de la conductivité est ensuite calculée en utilisant l'équation (Eq II.6 chapitre II), toute en tenant en compte la porosité du film qui est de 50 % (qui traduit aussi une surface de 50 %). Cependant,

comme nous avons utilisé une mousse en carbone poreuse, la constante de cellule est difficilement estimable. Néanmoins, nous ferons l'approximation que la mousse en carbone possède une surface égale à sa surface géométrique et nous négligerons sa porosité. Une valeur de conductivité aux alentours de $1{,}9.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante est obtenue. Cette valeur semble prometteuse et d'un ordre de grandeur supérieur a celle obtenue pour les pastilles, et de même ordre de grandeur que la valeur de conductivité (10^{-5} $S.cm^{-1}$ à température ambiante) pour des petites chaînes de (PEG-DME) poly (éthylène glycol) diméthyl éther de 1000 $g.mol^{-1}$, dans des feuillets d'alumine, avec une composition de 75% en masse de phase non conductrice [12], [13].

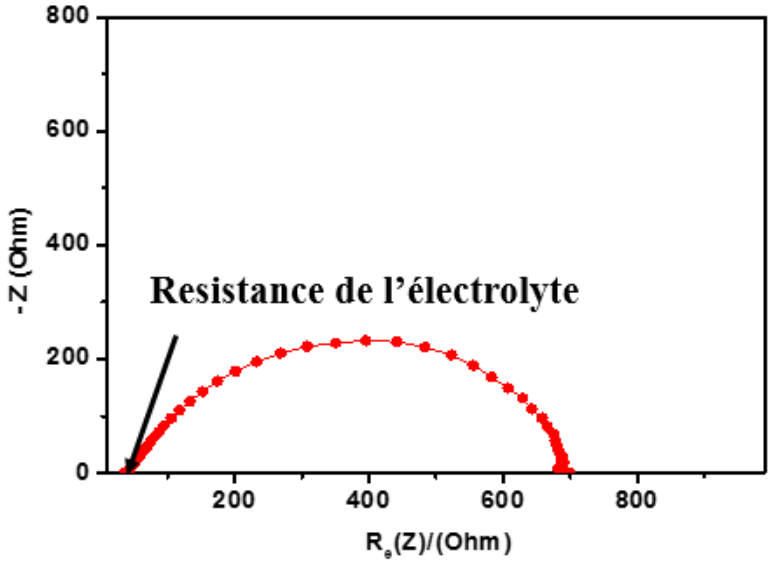


Figure 16 : Spectre d'impédance de type Nyquist de l'électrolyte hybride

5 *Nouvelles approches expérimentales pour le développement de la synthèse des films de silice poreuse par la méthode EASA*

5.1 Synthèse, caractérisation et utilisation de nouveaux agents structurants pour la préparation des films

Actuellement, seul le CTAB est utilisé comme agent structurant pour la préparation des films de silices poreuses via la méthode EASA [1]. Avec ce dernier, le diamètre des pores accessible est de l'ordre de 3 nm. La stratégie consistant à allonger la chaine alcane hydrophobe conduit à une faible augmentation de ce diamètre. Dans ce contexte, il nous a paru intéressant de

développer d'autres agents structurants afin de pouvoir accéder à des diamètres de pores plus grands.

Le choix de ces agents structurants a été orienté en considérant plusieurs critères. Nous avons choisi de travailler avec des copolymères à blocs préparés en laboratoire. En effet, les copolymères à blocs présentent une très grande versatilité chimique permettant de choisir de manière pertinente la composition chimique du bloc hydrophile ainsi que celle du bloc hydrophobe [14]. De plus, la structure de la phase lyotrope peut être modulée en jouant sur la balance hydrophile/hydrophobe [15], [16]. La taille des pores peut également être modulée en faisant varier la longueur de chaines des deux blocs [15], [16]. Enfin, afin qu'un copolymère à blocs puisse être utilisé comme agent structurant avec la méthode EASA, il est nécessaire que le bloc hydrophile soit porteur d'un charge positive comme dans le CTAB, nous avons donc choisi de travailler avec le poly (2-dimethylamonium)ethyl acrylate Iodate (Figure 17a et b). Concernant le bloc hydrophobe, notre choix s'est orienté sur le polystyrène, qui est un des blocs hydrophobes les plus utilisé et avec lequel nous avons le plus d'expérience. De plus, nous avons choisi de préparer deux copolymères de type PS-b-PDMAEA : un premier copolymère symétrique en masse molaire des deux blocs et un second dans lequel la masse molaire du bloc hydrophile est beaucoup plus élevée que celle du bloc hydrophobe.

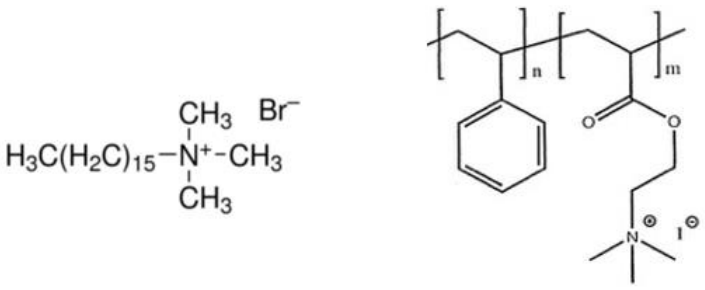


Figure 17 : Structures du CTAB (a) et du copolymère à bloc PS-b-PDMAEA (b).

Après avoir présenté brièvement la synthèse et la caractérisation des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA, nous nous étudierons leurs propriétés d'agent structurant pour la nanostructuration de la silice en préparant la silice poreuse sous forme de poudre via la méthode sol-gel classique. Puis, nous transposerons la méthode de synthèse mise en place à l'élaboration de films via la méthode EASA.

5.1.1 Synthèse et caractérisation des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA

La synthèse des deux blocs polystyrène (PS-S et PS-NS, avec S pour Symétrique et NS pour Non Symétrique) est réalisée en mélangeant 1,1 g d'alkoxyamine MAMA-SG1 et 15 g de monomères de styrène purifiés dans un ballon à fond rond à deux cols. Le mélange est ensuite agité sous argon pendant 30 minutes. Puis, il est immergé dans un bain d'huile de silicone thermostaté à 115°C et équipé d'un condenseur à reflux attaché à un ballon d'argon. La polymérisation est ensuite effectuée pendant 180 minutes pour PS-S et 110 minutes pour PS-NS. Le mélange brut de synthèse est analysé par RMN dans du $CDC1_3$ pour déterminer le taux de conversion du monomère. Le mélange est ensuite ajouté goutte à goutte à 400 ml d'éther diéthylique froid (4°C). Le précipité obtenu est séché à l'aide d'une pompe à vide et la poudre séchée est analysée par chromatographie par perméation de gel pour estimer la masse molaire moléculaire du polymère.

Les deux copolymères à blocs PS-b-PDMAEA-S et PS-b-PDMAEA-NS ont été synthétisés en mélangeant le polystyrène (PS-S et PS-NS) et le monomère 2-diméthylamino éthylacrylate (DMEAEA). Le mélange pour la synthèse de PS-b-PDMAEA-S est composé de 6,5 g de polymère PS-S, de 6,5 g de monomère DMAEA et de 4 g d'éthylbenzène. Le mélange pour la synthèse de PS-b-PDMAEA-NS est, quant à lui, composé de 2,666 g de polymère PS-NS et de 5,332 g de monomère DMAEA. Les mélanges sont ensuite agités sous argon pendant 30 minutes, puis immergés dans un bain d'huile de silicone thermostaté à 115°C et équipé d'un condenseur à reflux attaché à un ballon d'argon. La polymérisation a lieu pendant 80 minutes. Les mélanges bruts de synthèse sont analysés par RMN dans du $CDC1_3$ pour déterminer la conversion du monomère. Ils sont ensuite ajoutés goutte à goutte à 400 ml de n-hexane froid (4°C). Les précipités sont séchés à l'aide une pompe à vide et analysés par chromatographie par perméation de gel pour estimer la masse molaire moyenne du polymère et analysée par RMN dans $CDCl_3$ pour déterminer la fraction de chaque bloc.

La quaternisation des deux copolymères à blocs PS-b-PDMAEA-S et PS-b-PDMAEA-NS en copolymères à blocs 'quaternisés' (PS-b-PDMAEA-qS et PS-b-PDMAEA-qNS, avec q pour quaternisés) est réalisée en mélangeant chaque copolymère à bloc PS-PDMAEA avec du CH_3I. Ainsi, pour la synthèse de PS-b-PDMAEA-qS, 7,2 g de PS-b-PDMAEA-S sont ajoutés à 40 ml de THF, puis 2,5 ml de CH_3I sont introduits. Pour la synthèse de PS-b-PDMAEA-qNS, 5,56 g de PS-b-PDMAEA-NS sont ajoutés dans 70 ml de THF et 3 ml de CH_3I. Chaque mélange est équipé d'un septum et d'un ballon d'argon. Il est mélangé à température ambiante pendant 24 heures. Les mélanges bruts de synthèse sont extraits à l'aide d'un évaporateur rotatif puis séché à l'aide une pompe à vide. Les échantillons séchés sont

analysés par RMN dans du DMF deutéré, ce qui nous a permis de vérifier que l'étape de quaternisation a été réalisée avec succès.

La composition finale des deux copolymères à blocs est reportée dans le Tableau 1. Comme nous pouvons le voir, le copolymère à blocs PS-b-PDMAEA-qS est bien symétrique et le copolymère PS-b-PDMAEA-qNS est bien non-symétrique avec un rapport 3/1 entre les masses molaires des deux blocs.

Tableau 1: Composition des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA

Copolymère	Masse molaire du bloc PS ($gmol^{-1}$)	Masse molaire du bloc PDMAEA-q ($gmol^{-1}$)
PS-b-PDMAEA-qS	2400	2600
PS-b-PDMAEA-qNS	1500	4600

5.1.2 Synthèse et caractérisation de la silice poreuse sous forme de poudre élaborée à l'aide des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA

Concernant la synthèse des silices poreuses sous forme de poudre à l'aide de ces nouveaux agents structurants, nous nous sommes inspirés de la synthèse de la silice de type MCM41 en divisant les proportions par 10 afin de pouvoir faire un maximum d'essais [17]. Par rapport à la synthèse de la MCM 41, nous avons modifié la nature du solvant en travaillant avec un mélange 50/50 en volume de THF et d'eau. En effet, les blocs styrène des copolymères ne sont que très peu solubles dans l'eau.

Nous avons réalisé une dizaine d'essais de synthèse en faisant varier les paramètres suivants individuellement : la quantité de solvant, l'ajustement du pH en cours de synthèse et le temps de synthèse. Parmi ces synthèses, seules 2 d'entre nous ont permis d'obtenir des matériaux poreux en considérant les résultats obtenus par manométrie d'adsorption et de désorption d'azote. Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous.

Une masse de 0,2 g des nouveaux SDA (PS-b-PDMAEA-qS ou PS-b-PDMAEA-qNS) sont ajoutés à un mélange de 25 g de tétrahydrofurane (THF) et 25 g d'eau à pH 12 (ajusté par ajout de NaOH). Le mélange est ensuite agité jusqu'à ce qu'il devienne homogène. Puis, 0,93 g de TEOS e PS-b-PDMAEA-qS est ajouté goutte à goutte dans le mélange. Enfin, le mélange est agité pendant 29 heures à température ambiante. La poudre telle que préparée est finalement filtrée, rincée et séchée à l'étuve pendant 24 heures à 90°C. La poudre après séchage a été analysée par TGA afin de déterminer le programme de traitement thermique approprié pour

l'élimination de l'agent structurant. Pour les deux SDA, le programme est le même. Ainsi, la poudre a été calcinée avec le programme suivant : l'échantillon est chauffé à 150 °C à une vitesse de chauffe de 3 °C/min et il est maintenu à cette température pendant 3 heures. Cette première étape est suivie d'une augmentation de la température à 300 ° C avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min, suivi d'un maintien pendant 3 heures à 300 °C, la température est à nouveau augmentée à 650 °C à une vitesse de chauffe de 1 °C/min. Enfin, l'échantillon est maintenu pendant 7 heures à 650°C puis la température est abaissée jusqu'à 25°C. Les deux poudres calcinées sont nommées SiO_2-P-S et SiO_2-P-NS avec P pour poudre, S pour symétrique et NS pour non-symétrique. Elles ont été analysées par des mesures de sorption d'azote et par MET. Les résultats obtenus par manométrie d'adsorption d'azote sont reportés dans le Tableau 2. La silice synthétisée à l'aide du copolymère symétrique présente une surface spécifique de l'ordre de 1000 m^2/g et un diamètre de pores de l'ordre de 4 nm. Pour celle préparée à l'aide du copolymère non symétrique le diamètre de pores est plus élevé (de l'ordre de 6 nm) et la surface spécifique est plus faible (S_{BET} =380 m^2/g). La différence observée pour le diamètre de pores pour les deux échantillons pourrait être expliquée par la différence de masse molaire des blocs hydrophiles et des blocs hydrophobes.

Tableau 2:Propriétés texturales des matériaux poreux sous forme de poudres obtenus à l'aides des copolymères à blocs PS-b-PDMAEA-qS et PS-b-PDMAEA-qNS comme agents structurants.

Échantillon de silice	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)
SiO_2-P-S	1000	4
SiO_2-P-NS	380	6

Les images TEM des échantillons SiO_2-P-S et SiO_2-P-NS sont présentées sur les Figure 18 a et b, respectivement. Comme les montre les photos, pour les deux échantillons de silice, une structure poreuse homogène mais non organisée est obtenue.

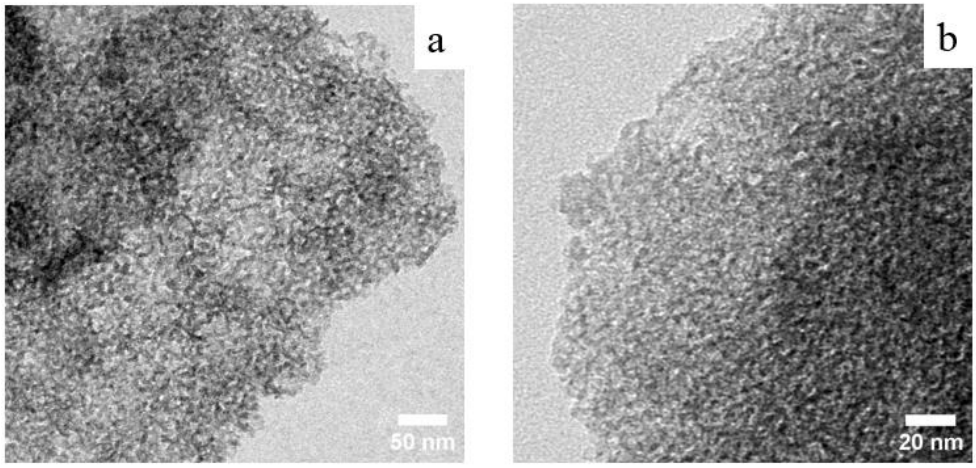


Figure 18 : Images MET de la poudre de silice (a) SiO_2-P-S et (b) SiO_2-P-NS.

5.1.3 Synthèse et caractérisation de films poreux élaborés à l'aide des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA

La synthèse du film mince à l'aide du copolymère à blocs PS-b-PDMAEA-qS comme SDA a été réalisée en modifiant la méthode utilisée précédemment pour la synthèse des films avec le CTAB. De nombreux essais ont été réalisés afin de déterminer les bons paramètres. Premièrement, le rapport entre l'éthanol et la solution NaNO3 0.1M a été ajusté à 1:4 afin d'augmenter la polarité du solvant et de diminuer la concentration micellaire critique d'agrégation (CMC) du copolymère. Deuxièmement, la concentration en TEOS, le précurseur de silice, a été diminuée de 0,34 M à 0,1 M. Cet ajustement a été fait pour compenser la quantité de SDA nécessaire. Le rapport entre la concentration de TEOS et la concentration de SDA est fixé dans cette étude à 0,32. La masse molaire du copolymère est 13,64 fois supérieur à celle du CTAB. Par conséquent, si la concentration de TEOS était fixée à 0,34 M, une quantité 46,38 fois supérieure de copolymère (environ 5,4 g) serait nécessaire. Troisièmement, le temps de vieillissement du sol a été augmenté de 2,5 heures à 24 heures. Cet ajustement est lié à la cinétique très lente mise en évidence lors de la synthèse de la silice sous forme de poudres. Quatrièmement, le temps de vieillissement du film mince a été augmenté à 3 jours à 45 °C. Ce temps de vieillissement plus long est une conséquence de l'abaissement de la température vieillissement de 130 °C à 45 °C, afin de garantir la stabilité du copolymère. Si le copolymère est placé dans le four à une température supérieure à 50 °C un changement de structure pourrait avoir lieu ce qui n'est pas souhaitable. Cinquièmement, la solution utilisée pour l'extraction du copolymère est une solution de HCl 0,1M dans l'eau:éthanol (1:1), au lieu d'une solution de HCl 0,1M dans l'éthanol. En effet, la solubilité du copolymère a été testée dans plusieurs

solvants. Le résultat montre que celui-ci est plus soluble dans le système eau:éthanol (1:1) que dans l'éthanol. L'ajout d'HCl a pour but d'ajuster le pH à une valeur proche de 1 où le film mince de silice a une charge de surface positive, répulsive par rapport à la charge positive du copolymère à blocs. Cet effet devrait faciliter l'extraction de ce dernier.

Le film mince préparé avec le copolymère PS-b-PDMAEA-qS, noté SiO_2-F-S, a été caractérisé par microscope électronique à transmission (TEM) (Figure 19). Les images TEM révèlent une structure poreuse désorganisée avec de larges pores interconnectés (plusieurs dizaines de nanomètres), rappelant la structure gyroïde [18], [19]. Ce résultat, à confirmer, est très encourageant car c'est la première fois qu'une structure autre que la structure hexagonale est mise en évidence avec la méthode EASA.

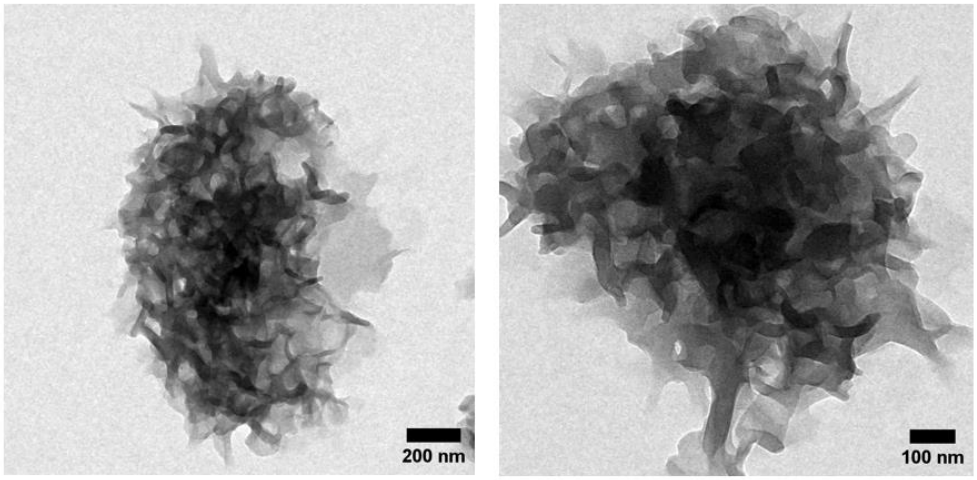


Figure 19 : Images MET du film de silice SiO_2-F-S.

5.2 Développement d'une cellule à flux

Nous avons vu, dans la partie 2 de ce chapitre, que la convection permet d'obtenir directement un film poreux, organisé, sans couche de particules à la surface, et ce, même pour les temps de dépôts les plus longs étudiés. Néanmoins, la configuration en électrode tournante limite considérablement les dimensions et la nature des matériaux qu'il est possible d'utiliser. De plus, le risque de chute de tout ou partie du gel (déjà observé) dans la solution accroit le risque de non-reproductibilité de l'épaisseur obtenue, voire d'échec du dépôt en surface. Nous présentons, dans cette partie la mise en œuvre d'une cellule à flux dans laquelle l'électrode est fixe et l'électrolyte, mis en circulation, arrive continument à l'électrode via une buse placée au-dessus, comme illustré dans la Figure 20, ci-dessous. Les électrodes mise en œuvre sont

appelées « électrode à jet » Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Fadel *et al.* [20] et Hadj Ahmed *et al.* [26] qui ont mis au point une cellule de ce type dont la conception s'appuie sur les informations tirées de la modélisation de l'hydrodynamique au voisinage de l'électrode. Dans cette cellule, l'électrode est caractérisée par différents paramètres géométriques indiqués sur le schéma de la Figure 20 : le rapport entre le diamètre de l'électrode et le diamètre de la buse d'entrée de l'électrolyte, R/2r, et la distance entre la buse d'entrée et l'électrode, Z, *via* le rapport r/Z. L'électrode qualifiée de *wall-jet* correspond aux situations où le diamètre de la buse d'entrée est inférieur à celui de l'électrode. Dans le cas contraire, on parle de configuration *wall tube*. Même si ce type d'électrode a été introduite dès 1956 par Glauert [21] puis étudiée par plusieurs groupes [22, 23, 24, 25], son utilisation reste peu courante en comparaison de l'EDT. De plus, peu études se sont intéressées à la répartition du flux à la surface de l'électrode bien que ce soit la condition indispensable pour avoir un signal électrochimique homogène [24] et, dans notre cas, un dépôt homogène. La cellule développée dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires BIP et IUSTI (Aix-Marseille Université) sous la direction de J. Vicente, V. Fourmond et J-V. Daurelle [20, 26], est issue de l'étude précise de ce flux qui a permis d'optimiser les paramètres de façon à ce que le flux d'électrolyte, et donc de l'espèce électroactive, soit laminaire et homogène sur toute la surface. Leur modélisation a permis de définir les critères géométriques pour le dimensionnement de la cellule qui sont détaillés dans le paragraphe suivant. Le dernier point fort de cette cellule est la possibilité d'atteindre des vitesses de diffusion très élevée tout en restant en écoulement laminaire, ce qui équivaudrait à des vitesses de rotation non atteignable avec une EDT.

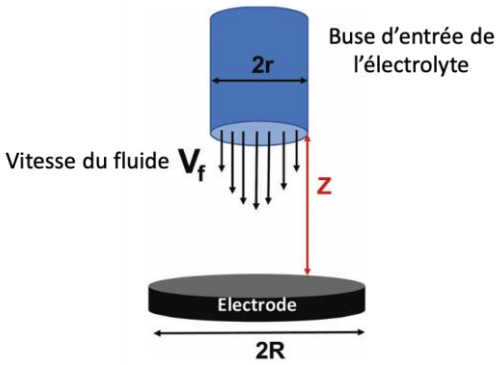


Figure 20: Représentation schématique d'une électrode « jet », R est le rayon de l'électrode, r, le rayon de la buse d'entrée, V_f, la vitesse volumique de déplacement de l'électrolyte (débit), d'après [27].

Dans la cellule à flux, les mesures obtenues sont en régime stationnaire. Par conséquent, la courbe de polarisation dans un électrolyte contenant une espèce électroactive en solution, en

présence d'électrolyte support, présente également un palier limite de diffusion associé à un courant ou une densité de courant limite [28]. A l'instar de la mesure sur EDT pour laquelle le courant limite est donné par la relation de Levich, dans le cas de l'électrode à jet, la valeur absolue du courant limite pour un écoulement laminaire (nombre de Reynolds, Re < 2000) peut être décrite par la relation empirique suivante (équation III.6) [24,25] :

$$I_{lim} = 0{,}61nF\pi AC^{*}D^{2/3}\nu^{-1/6}R^{2}\left(\frac{V_f}{r^3}\right)^{1/2} \qquad \text{Equation III.6}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F, la constante de Faraday, A la surface de l'électrode, C^* (mol/cm^3), la concentration initiale de l'espèce électroactive, D, son coefficient de diffusion (cm^2/s) ν, la viscosité cinématique du milieu (cm^2/s), V_f, le débit de solution à l'électrode (cm^3/s) et r, le rayon de la buse d'entrée de l'électrolyte (cm), R, le rayon de l'électrode (cm). Hadj Ahmed *et al.* [26] ont obtenu une relation empirique de type :

$$I_{lim} = 0{,}6244nFAC^{*}D^{2/3}\nu^{-1/6}\left(\frac{V_f}{r^3}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{r}{Z}\right)^{0{,}054}g(Sc) \qquad \text{Equation III.7}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F, la constante de Faraday, A la surface de l'électrode, C^*, la concentration initiale de l'espèce électroactive, D, son coefficient de diffusion, ν, la viscosité cinématique du milieu, V_f, le débit de solution à l'électrode et r, le rayon de la buse d'entrée de l'électrolyte, R, le rayon de l'électrode, Z, la distance entrée-électrode et g(Sc), une fonction du nombre de Schmidt ($Sc = \frac{D}{\nu}$). Les deux équations sont similaires mais la deuxième qui correspond à la cellule étudiée fait intervenir la distance entrée-électrode, Z.

Les dépôts étant effectués en présence de convection, il est important de pouvoir caractériser le transport de matière à l'électrode à jet afin d'être en mesure de le comparer avec le transport obtenu pour une EDT à 3200 tr.min^{-1}. En effet, c'est la vitesse de rotation permettant d'obtenir un dépôt par EASA sans couche de particule de silice. Un paramètre permettant de faire cette comparaison est la vitesse de diffusion donnée par l'équation III.8 [28] :

$$m = \frac{D}{\delta} \qquad \text{Equation III.8}$$

Où D, est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et δ, l'épaisseur de la couche de diffusion. Cette épaisseur est fixée par la vitesse de rotation pour une EDT et par la vitesse du fluide (débit) pour une cellule à flux. Dans notre cas, l'électrolyte de caractérisation utilisé est

composé, comme précédemment, d'une solution de la sonde électroactive, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et de l'électrolyte support $NaNO_3$ à 0,1M.

Il est possible de déterminer la valeur expérimentale de **m** en utilisant l'expression du courant limite de diffusion (équation III.9) associé à la réduction du Fe^{III} déterminé à partir de la courbe de polarisation en régime stationnaire dans l'électrolyte [28]. Nous obtenons :

$$|I_{lim}| = nFA \frac{D_{FeCN_6^{3-}}}{\delta} C^*_{FeCN_6^{3-}} \qquad \text{Equation III.9}$$

$$m = \frac{|j_{lim}|}{FA\, C^*_{FeCN_6^{3-}}} \qquad \text{Equation III.10}$$

avec n, nombre d'électrons échangés (n=1), F, constante de Faraday, A, surface de l'électrode et $C^*_{FeCN_6^{3-}}$, concentration intiale du complexe. Nous remarquons que les deux dispositifs, EDT et électrode wall-jet se distingue par la relation entre le paramètre de convection, vitesse de rotation ou vitesse du fluide, et l'épaisseur de la couche de diffusion δ.

5.2.1 Description du montage expérimental

La cellule à flux mettant en œuvre une électrode à jet est reproduite à la Figure 21. C'est une cellule cylindrique. La partie inférieure comprend les entrées permettant de positionner les 3 électrodes nécessaires aux mesures électrochimiques (Figure 21 C et D). La partie supérieure permet la mise en circulation de l'électrolyte. Celui-ci arrive directement sur la surface de l'électrode *via* la buse d'entrée cylindrique verticale. Il ressort par les deux buses de sorties, cylindriques également, qui sont positionnées symétriquement par rapport à l'entrée. Une quatrième entrée sert à purger la cellule de la solution (ou à la remplir). Afin de contrôler au mieux l'hydrodynamique dans la cellule, et en particulier d'atteindre des vitesses de diffusion supérieures ou égale à celles obtenues avec une EDT tout en maintenant un flux d'espèce uniforme à le long de l'électrode, les paramètres géométriques optimaux de la cellule ont été déterminés. Ceux-ci doivent respecter les critères suivants : r/R = 1, angle de 26° entre les axes de symétrie de la buse d'entrée et d'une buse de sortie, Z/r = 0,74, distance entrée-sortie = 1,8mm à leurs bases. Le diamètre des buses de sortie est égal (ou supérieur) au diamètre de la buse d'entrée.

La cellule mise en œuvre dans notre étude a été dimensionnée à partir des plans de la cellule de Fadel *et al.* [27] prévue à l'origine pour une électrode de 1 mm de diamètre. Dans notre cas, nous avons souhaité travailler avec une électrode de 5 mm de diamètre puisque l'objectif est d'avoir une surface similaire à celle d'une électrode de batterie au lithium. Dans ce cas, le

diamètre serait compatible avec les dimensions d'une microbatterie au lithium, par exemple. Les dimensions de la cellule ont donc été recalculées de façon à respecter les critères identifiés. La cellule a été fabriquée en polyamide 12 par impression 3D par la société Protolabs (Lyon). Ce matériau nous a été proposé par la société car il satisfait à deux contraintes, d'une part, la tenue mécanique et la résistance au solvants organiques, d'autre part, les contraintes liées à l'impression 3D des pièces aux les dimensions requises.

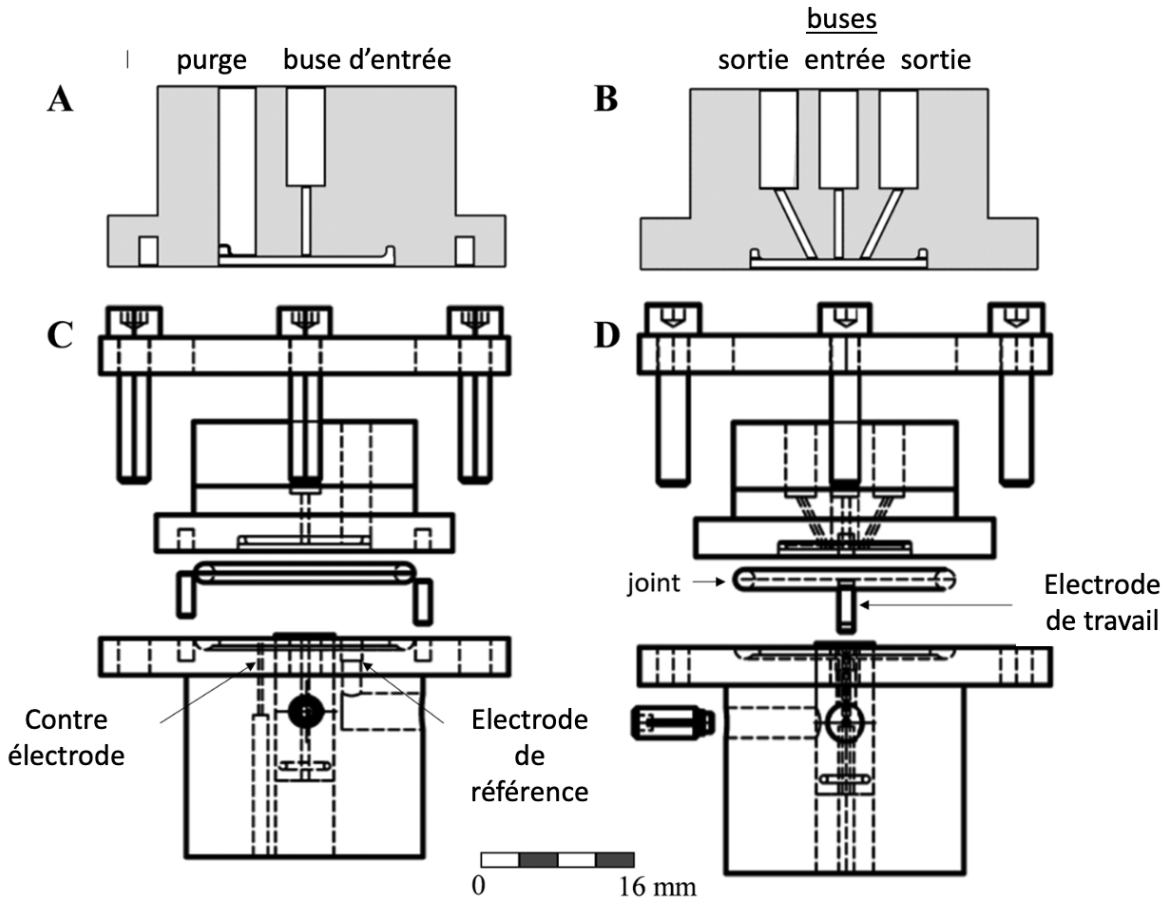


Figure 21:Schéma de la cellule à flux, A) vue en coupe de la partie supérieure, perpendiculaire aux buses de sorties, B) vue en coupe dans le plan des buses d'entrée et de sortie, C) vue éclatée des éléments d'assemblage de la cellule, position de la contre électrode et de l'électrode de référence dans la partie inférieure, D) vue éclatée des éléments d'assemblage, position de l'électrode de travail dans la partie inférieure [27].

Cette cellule est connectée, d'une part, à une pompe HPLC Gilson modèle 302 pour la circulation, comme indiqué sur le schéma de la Figure 22, d'autre part, à un potentiostat Autolab PGSTAT 204 pour les mesures électrochimiques. La pompe utilisée, permet d'imposer des débits nominaux, notés d_{pompe}, allant jusqu'à 700 $mL.min^{-1}$. Toutefois, la vitesse de fluide à l'électrode ne correspond pas au débit nominal réglé sur la pompe. C'est pourquoi nous avons

effectué des mesures électrochimiques préliminaires en utilisant la sonde hexacyanoferrate (III) sur carbone vitreux dans la cellule à flux.

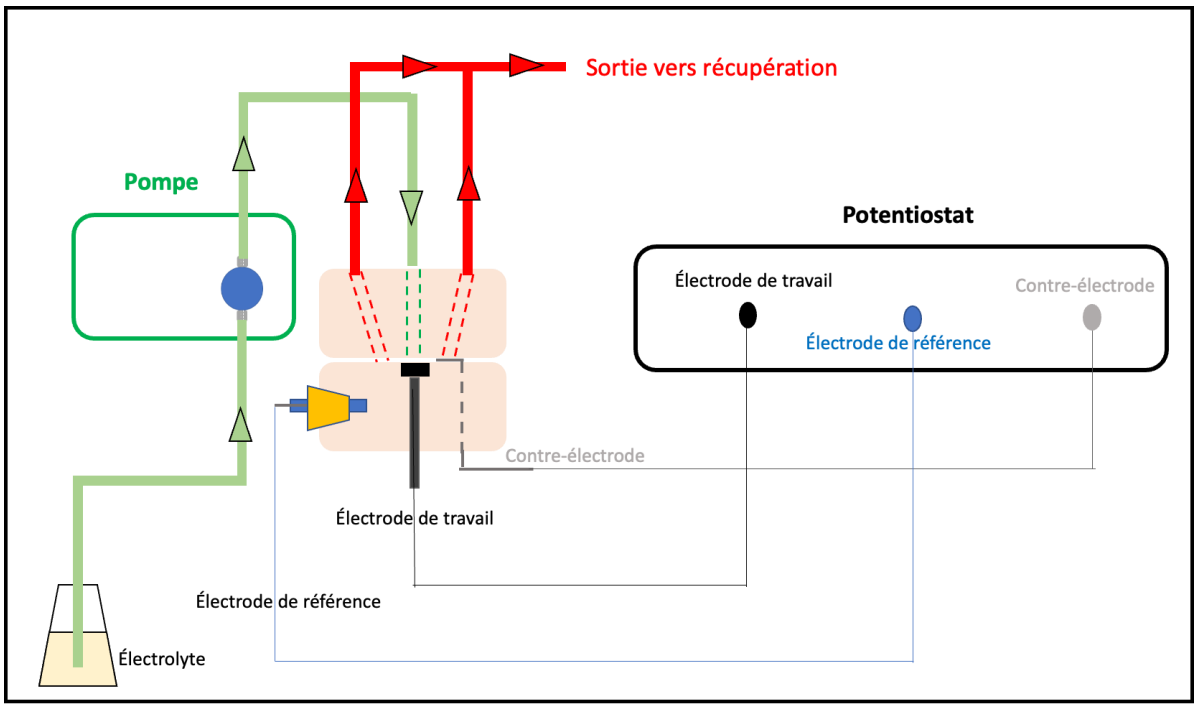


Figure 22 : Schéma de principe du montage.

5.2.2 Mesures électrochimiques de test

Dans un premier temps, des mesures électrochimiques en diffusion semi-infinie ont été effectuées sur une électrode de carbone vitreux dans la cellule flux à débit nul, après avoir fait circuler la solution de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à 1mM dans $NaNO_3$ à 0,1M le temps nécessaire au remplissage de la cellule.

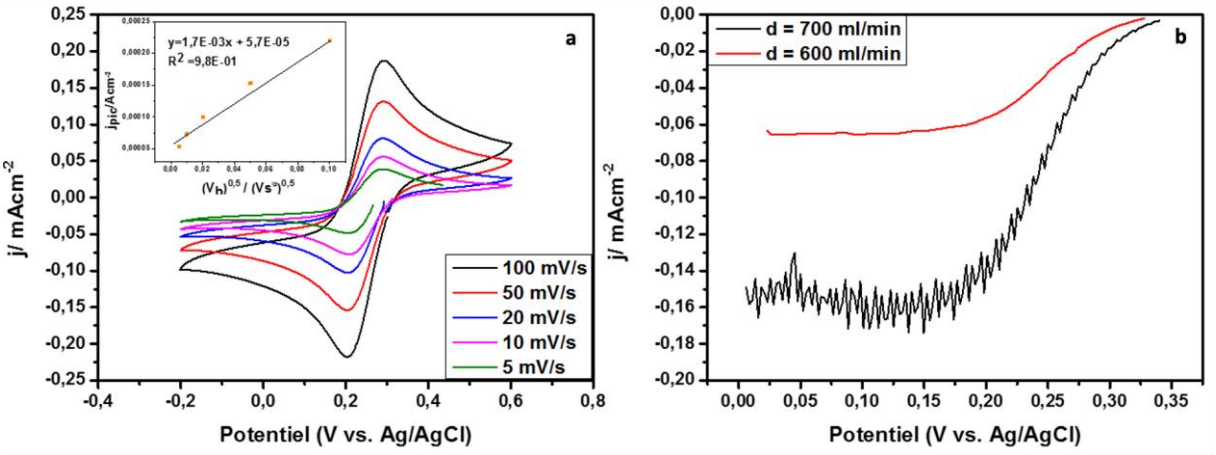


Figure 23 : Voltampérogrammes sur une carbone vitreux dans $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1mM + NaNO3 0,1M dans la cellule à flux, a) pour différentes vitesses de balayage V_b à débit nul (sans convection), insert : $j_{pic,cathodique}$ en fonction de $\sqrt{(v_b)}$, b) à $1mVs^{-1}$ pour deux valeurs d $_{pompe}$ du débit nominal de pompe.

Sur la Figure 23a, nous pouvons constater que le signal obtenu est similaire à celui présenté précédemment pour cette sonde électrochimique. Le signal est (quasi)réversible ce qui indique qu'il n'y a pas de limitation due à la cellule, *ie* celle-ci se comporte comme une cellule classique à débit nul. De plus, le graphe en insert (Figure 23a), montre que l'intensité de pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui correspond au comportement théorique attendu en diffusion semi-infinie [28].

Sur la Figure 23b, des courbes de polarisation stationnaires ont été mesurées pour deux débits nominaux de la pompe, 700 et 600 $mLmin^{-1}$. Conformément au comportement attendu, nous observons un signal correspondant à la réduction du Fe^{III} ayant une allure de palier. Les valeurs de la vitesse de diffusion m ont donc pu être calculées à partir des valeurs de densité de courant limite relevées (Tableau 3) en utilisant l'équation III.10. Nous constatons que les vitesses de diffusion, de 82 et 34 μms^{-1}, respectivement, sont inférieures aux valeurs obtenues par Fadel *et al.* [27]. En effet, dans leur étude, pour des débits allant de 1 à 25 $mL.min^{-1}$, les valeurs de vitesse de diffusion sont supérieures à 100 μms^{-1}. Cela signifierait que le débit réel à l'électrode, V_f serait inférieur à 1 $mL.min^{-1}$. De plus, étant donné que m est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de diffusion, nous atteignons des épaisseurs de couche de diffusion plutôt grande. Si nous nous référons à l'équation de Levich [28] qui montre que δ est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation ω. Les débits atteints sont équivalents à des valeurs plutôt faibles de ω, en dessous de celle utilisée pour les dépôt sur EDT.

Tableau 3 : Coefficient de transfert de masse pour deux débits nominaux de la pompe

d_{pompe} / $mL.min^{-1}$	$\lvert j_{lim} \rvert$ / $mA.cm^{-2}$	m / $\mu m.s^{-1}$
700	0,155	82
600	0,065	34

5.2.3 Dépôt dans la cellule à flux : étude préliminaire

Nous avons réalisé deux dépôts par chronoampérométrie dans la cellule à flux, l'un sans convection dans le sol ($d_{pompe} = 0$) et l'autre avec une convection correspondant à un débit nominal de pompe égal à 600 $mL.min^{-1}$. Nous avons appliqué le potentiel de -2,2 V *vs* pseudoAg/AgCl pendant 10s dans un sol de composition identique à celui présenté dans la partie 1 de ce chapitre. La Figure 24 montre l'évolution du courant en fonction du temps. Nous observons bien l'effet de la convection puisque la valeur du courant stationnaire atteint est

beaucoup plus élevée en valeur absolue dans ce dernier cas. Les deux échantillons ont ensuite été placés à l'étuve pendant 24 h pour le séchage à 130°C.

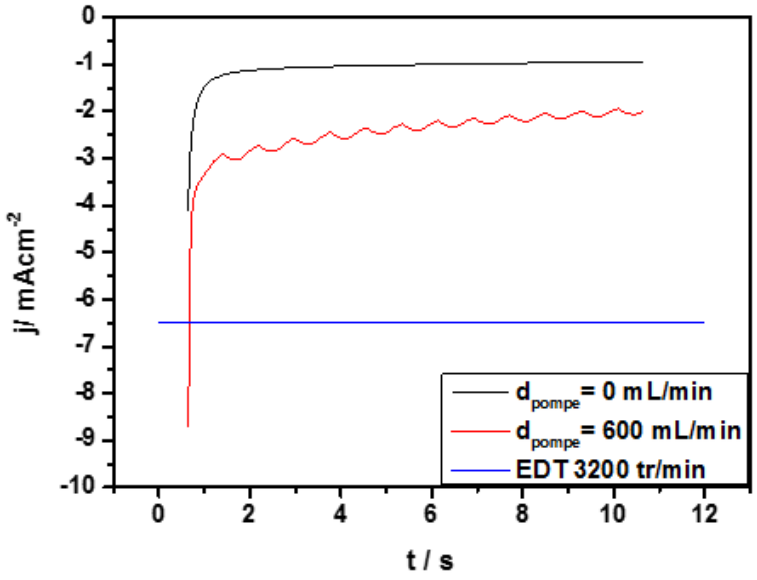


Figure 24:Chronoampérométrie de dépôt par EASA de SiO2 pendant 10s dans la cellule wall-jet avec un débit nominal de 600mL.min-1 et à débit nul (sans convection). La droite indique la valeur de courant atteinte sur EDT à 3200 tr.min-1

Les deux dépôts ont ensuite été caractérisés. Tout d'abord, sur les photos des Figure 25a et 25b, nous constatons que dans les deux cas, la surface a un aspect blanchâtre très marqué pour le dépôt sans convection et plus léger pour le dépôt avec convection. Si nous les comparons à l'aspect des dépôts obtenus sur EDT pour différentes vitesses de rotations obtenus dans une étude précédente [2], nous constatons néanmoins que l'intensité de la couleur blanche est moins prononcée pour les deux dépôts par rapport au dépôt sur EDT fixe (Figure 25c, 0 rpm). Ainsi, la différence de teinte entre les deux dépôts montre que la couche de particule est moins épaisse pour le dépôt avec convection, puisque celui-ci sera d'autant plus blanc que la couche de particules de silice sera épaisse. Enfin, aucun des deux dépôts ne présente un aspect nettement coloré observé sur les dépôts sans particule (Figure 25c, 3200 rpm).

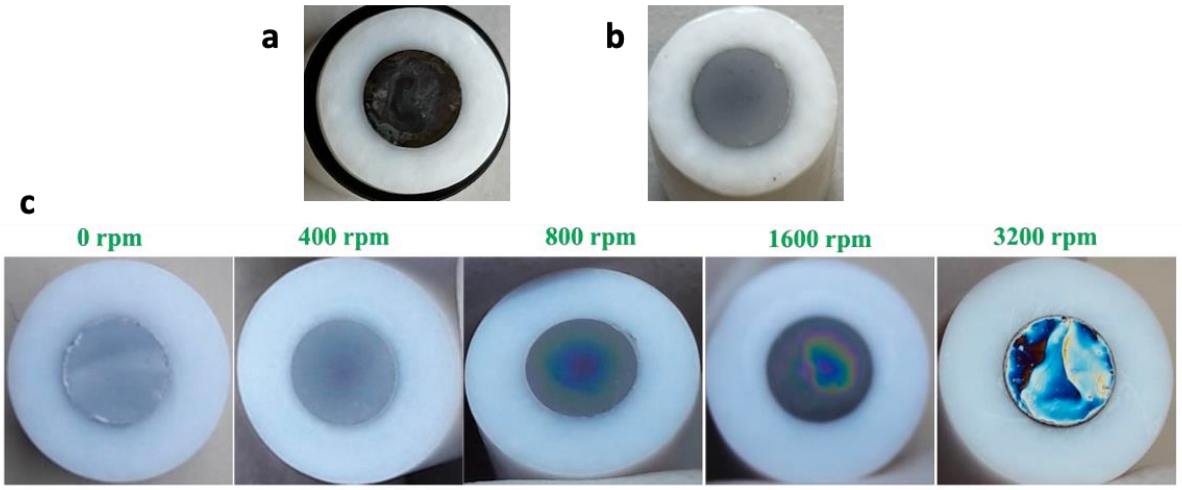


Figure 25 : Photos de dépôts de SiO2 obtenus par EASA sur électrode de carbone vitreux après dépôt, a) dépôt sur électrode wall-jet à dpompe = 600 mL.min^{-1}, b) dépôt sur électrode wall-jet à d_{pompe} = 0, c) [2] dépôts réalisés sur EDT pour différentes vitesses de rotation d'électrode notée en rpm (tr/min)

Les épaisseurs des deux dépôts ont également été mesuré par profilométrie comme précédemment décrit. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 4. En accord avec leurs aspects visuels, le dépôt sans convection est plus épais que le dépôt avec convection. Néanmoins, la valeur entre parenthèse correspond à des inhomogénéités du dépôt observées et mesurées pour le dépôt avec convection alors qu'en l'absence de convection l'épaisseur est très homogène. Nous pouvons remarquer que si l'aspect hydrodynamique a été optimisé, la symétrie et la distance entre l'électrode de travail et la contre-électrode ne l'a pas été. Or ce paramètre joue un rôle important dans l'homogénéité du dépôt.

Tableau 4:Conditions de dépôt de SiO_2 par EASA sur carbone vitreux dans la cellule wall-jet et mesure d'épaisseur par profilométrie.

$t_{dépôt}$ / s	d_{pompe} / mL.min^{-1}	m / µm.s^{-1}	Épaisseur totale moyenne/ nm (zones inhomogènes)
10	600	82	514 (4405)
10	0	34	816 (*na*)

Les résultats de la caractérisation électrochimique similaire à celle effectuée sur les dépôts obtenus sur EDT sont présentés à la Figure 26. Notons ici que la concentration en Fe^{III} est 10 fois plus petite que celle utilisée précédemment pour la caractérisation des dépôt sur EDT. Le comportement global est similaire mais il ne permet pas d'avoir exactement les mêmes conclusions que pour les dépôt sur EDT. En effet, lorsque l'on compare l'intensité des pics obtenus sur l'électrode à jet nue (GC-WJT nue, courbes noires) et après séchage du dépôt

lorsque le CTAB est toujours présent (GC-WJT-CTAB-FSH, courbes bleues), la forte réduction de l'intensité des pics montrent que nous avons, dans les deux cas, des dépôts couvrant totalement l'électrode. Le traitement conduisant à l'élimination du surfactant est appliqué d'abord pendant 5 minutes, puis pendant 20 minutes de plus, pour chacun des dépôts puis la signature électrochimique est à nouveau mesurée. Les courbes rouges obtenues sont très différentes. D'une part, pour le dépôt sans convection, l'intensité augmente, certes, mais très peu et la courbe présente une allure similaire à une courbe en régime stationnaire. Ceci indiquerait une forte limitation par la diffusion due à une porosité faible limitant l'accès à la surface et générant peut être un régime stationnaire par diffusion sphérique [28]. D'autre part, dans le cas du dépôt avec convection, le signal de la courbe rouge est plus proche de la courbe initiale, aussi bien en terme d'intensité que d'allure. Dans ce cas, la surface d'électrode libérée par la porosité est plus importante ce qui rend le dépôt plus perméable et favorise un comportement similaire à l'électrode nue.

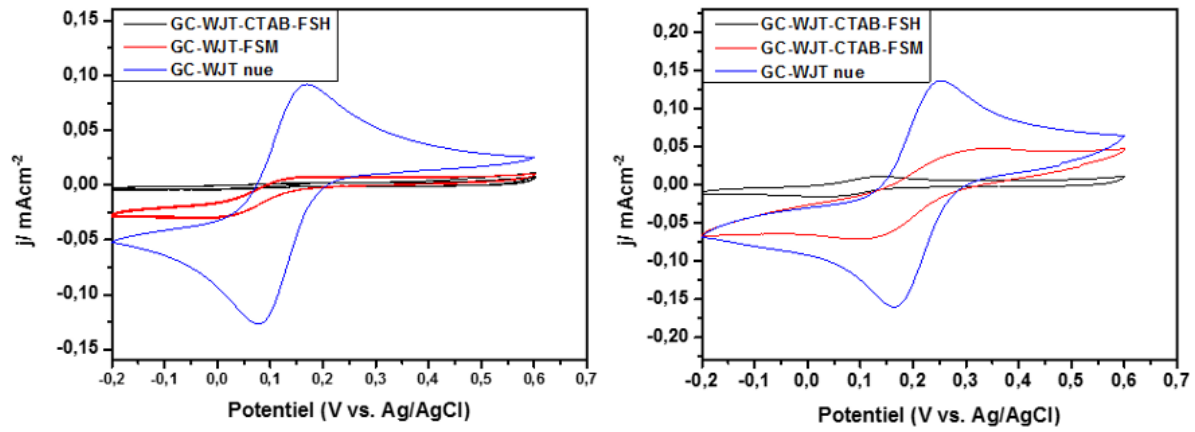


Figure 26 : Voltampérogramme de l'électrode de carbone vitreux dans $FeCN_6^{3-}$ 1mM + NaNO3 0,1M à 50 $mV.s^{-1}$, avant dépôt (GC-WJT nue), avant élimination du surfactant (GC-WJT-CTAB-FSH) et après élimination du surfactant (GC-WJT-FSM), a) dépôt sans convection à d_{pompe} = 0, b) dépôt avec convection à d_{pompe} = 600 $mL.min^{-1}$

Ainsi, nous n'atteignons pas avec la cellule à flux, la même qualité de dépôt qu'avec l'EDT, du point de vue de la présence de la couche de particule de silice, même si elle est réduite. Toutefois, le calcul des vitesses de diffusion obtenus pour les débits de pompe testés indique que nous sommes en dessous des débits de sol permettant d'atteindre des caractéristiques similaires à l'EDT à 3200 $tr.min^{-1}$. Néanmoins, plusieurs aspects expérimentaux doivent être encore améliorés. Outre la contre-électrode, nous devons augmenter les débits réels à

l'électrode en jouant sur les caractéristiques de la pompe et la connexion entre la pompe et la buse d'entrée.

6 Conclusion

Ce chapitre portait sur l'élaboration des films minces de silice mésoporeuse, puis sur leur fonctionnalisation avec un complexe PEG-LiTFSI et sur l'étude préliminaire de ses propriétés de conductivité ionique en tant électrolyte hybride pour batterie lithium-ion. Ainsi, dans un premier temps, les films de silices mésoporeuses ont-ils été déposés par la méthode sol-gel assistée par électrochimie (EASA) sur une électrode en carbone vitreux à partir d'une solution contenant un précurseur de silice (le TEOS) et un tensioactif cationique, le CTAB ($n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0.32$). Toutefois, les films étant recouverts par une couche épaisse de particules en silice, nous avons donc réalisé un dépôt par la technique EASA en régime stationnaire, en utilisant une électrode à disque tournant (EDT) avec une vitesse de 3200 tr/min. Nous avons montré que l'utilisation de l'EDT permet de fortement réduire la présence de particules à la surface des films. Ainsi, des films sans particules et perméables après extraction du CTAB ont été obtenus. Nous avons ensuite étudié l'effet du temps de dépôt (de 90s à 200s) sur l'épaisseur. Les résultats ont montré que, pour tous les temps de dépôts étudiés, des films sans ou avec peu particules sont obtenus. De plus, l'épaisseur des films augmente avec le temps de dépôt et une épaisseur maximale de 300 nm a été obtenue pour un temps de dépôt de 200 s. Les propriétés texturales des films ont ensuite été caractérisées par porosimétrie ellipsométrique. Leur porosité est de l'ordre de 50 % avec une distribution de taille de pores centrée sur 3 nm. Le film de 300 nm, a été fonctionnalisé avec le complexe PEG-LiTFSI. Enfin, la caractérisation préliminaire de la conductivité de ce films hybride a été réalisée et une valeur de conductivité proche de $1{,}9.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante a été obtenue. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons décrit deux nouvelles approches mises en place pour le développement de la synthèse des films par la méthode EASA. La première s'est intéressée à l'utilisation de nouveaux agents structurants pour la synthèse de films présentant des diamètres de pores plus grands que 3 nm. Ainsi, des copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA ont-ils été étudiés et les premiers résultats obtenus sont prometteurs puisqu'une phase de type gyroïde a été mise en évidence. La seconde poursuit la mise à profit de la convection pour obtenir des dépôts sans couche de particules. Une cellule à flux a été adaptée pour nos électrodes afin de les placer dans la configuration d'électrode à jet dans laquelle la solution arrive perpendiculairement à l'électrode *via* une buse d'entrée. De cette façon, nous souhaitons éviter l'utilisation de l'EDT

qui peut être limitante pour certains matériaux (l'ITO, par exemple) ou qui ne permet pas de travailler sur de grandes surfaces. Nous avons obtenu des dépôts et les mesures préliminaires sont encourageantes quant à son efficacité pour réduire la couche de particules de silice. Néanmoins, le montage expérimental demande des améliorations sur la partie circulation afin de générer des débits plus importants à l'électrode, et sur la partie électrochimique pour contrôler la distance électrode de travail-contre électrode et avoir une meilleure symétrie de cette dernière.

Références

[1] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, and J. Ghanbaja, "Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 602–608, Jun. 2007, doi: 10.1038/nmat1951.

[2] E. T. Weldekidan, "Design of lithium ion conducting porous hybrid materials for the development of solid Li-battery electrolytes : Design de matériaux poreux hybrides conducteurs des ions Li+ pour le développement d'électrolytes solides dans les batteries au lithium," Aix Marseille Université, 2019.

[3] A. Goux, M. Etienne, E. Aubert, C. Lecomte, J. Ghanbaja, and A. Walcarius, "Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EASA)," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 731–741, Feb. 2009, doi: 10.1021/cm8029664.

[4] C. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsivier. 2006.

[5] G. Herzog, E. Sibottier, M. Etienne, and A. Walcarius, "Electrochemically assisted self-assembly of ordered and functionalized mesoporous silica films: impact of the electrode geometry and size on film formation and properties," *Faraday Discuss.*, vol. 164, no. 0, pp. 259–273, Dec. 2013, doi: 10.1039/C3FD00021D.

[6] G. Vanheusden, H. Philipsen, S. J. F. Herregods, and P. M. Vereecken, "Aggregate-Free Micrometer-Thick Mesoporous Silica Thin Films on Planar and Three-Dimensional Structured Electrodes by Hydrodynamic Diffusion Layer Control during Electrochemically Assisted Self-Assembly," *Chem. Mater.*, vol. 33, no. 17, pp. 7075–7088, Sep. 2021, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.1C02197/SUPPL_FILE/CM1C02197_SI_001.PDF.

[7] Y. Guillemin, J. Ghanbaja, E. Aubert, M. Etienne, and A. Walcarius, "Electro-assisted self-assembly of cetyltrimethylammonium-templated silica films in aqueous media: Critical effect of counteranions on the morphology and mesostructure type," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 1848–1858, Mar. 2014, doi: 10.1021/CM404014C/SUPPL_FILE/CM404014C_SI_001.PDF.

[8] C. Robertson *et al.*, "Surface modification and porosimetry of vertically aligned hexagonal mesoporous silica films," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 114, pp. 113432–113441, Dec. 2016, doi: 10.1039/C6RA23059H.

[9] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, "Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 18, no. 3, p. 1385, 2000, doi: 10.1116/1.591390.

[10] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, and C. Sanchez, "Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry," *Langmuir*, vol. 21, no. 26, pp. 12362–12371, Dec. 2005, doi: 10.1021/LA050981Z/SUPPL_FILE/LA050981ZSI20050722_094321.PDF.

[11] C. Gerardin, "Development of ellipsometry porosimetry for the characterization of nanoporous thin films applied to photovoltaics," 2019, Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: https://www.theses.fr/2019AIXM0308.

[12] J. Syzdek *et al.*, “Ceramic-in-polymer versus polymer-in-ceramic polymeric electrolytes—A novel approach,” *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 66–72, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.01.070.

[13] J. S. Syzdek *et al.*, “Reversed phase composite polymeric electrolytes based on poly(oxyethylene).,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 1785–1797, Apr. 2011, doi: 10.1021/cm103021r.

[14] U. Ciesla and F. Schüth, “Ordered mesoporous materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 131–149, Feb. 1999, doi: 10.1016/S1387-1811(98)00249-2.

[15] E. Bloch, T. Phan, D. Bertin, … P. L.-M. and, and undefined 2008, “Direct synthesis of mesoporous silica presenting large and tunable pores using BAB triblock copolymers: Influence of each copolymer block on the porous structure,” *Elsevier*, Accessed: Nov. 08, 2022. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107006282.

[16] E. Bloch, P. L. Llewellyn, T. Phan, D. Bertin, and V. Hornebecq, “On defining a simple empirical relationship to predict the pore size of mesoporous silicas prepared from PEO-b-PS diblock copolymers,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 48–55, Jan. 2009, doi: 10.1021/CM801978W.

[17] E. Beňová *et al.*, “A drug delivery system based on switchable photo-controlled p-coumaric acid derivatives anchored on mesoporous silica,” *pubs.rsc.org*, vol. 5, p. 817, 2016, doi: 10.1039/C6TB02040B.

[18] C. Bao, S. Che, and L. Han, “Discovery of single gyroid structure in self-assembly of block copolymer with inorganic precursors,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, p. 123538, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.123538.

[19] H. Y. Hsueh, C. T. Yao, and R. M. Ho, “Well-ordered nanohybrids and nanoporous materials from gyroid block copolymer templates,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 7, pp. 1974–2018, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4CS00424H.

[20] M. Fadel, Designing a new electrochemical cell for the study of enzymes that reduces CO2, *thèse* d’Aix Marseille Université, 2018.

[21] Glauert, M. B. "The wall jet." *Journal of Fluid Mechanics* 1.6 (1956): 625-643.

[22] Karyakin, Arkady A., Elena E. Karyakina, and Lo Gorton. "The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 456.1-2 (1998): 97-104.

[23] Compton, R. G., A. C. Fisher, and G. P. Tyley. "The wall-jet electrode and the study of electrode reaction mechanisms: the EC reaction." *Journal of applied electrochemistry* 20. (1990): 912-915.

[24] Chin, D-T., and C-H. Tsang. "Mass transfer to an impinging jet electrode." Journal of the Electrochemical Society 125.9 (1978): 1461.

[25] Massari AM, Gurney RW, Schwartz CP, Nguyen ST, Hupp JT (2004) Langmuir 20:4422–4429

[26] A. Hadj Ahmed, Electrochimica Acta 403 (2022) 139521

[27] Fadel, Mariam, et al. "A new electrochemical cell with a uniformly accessible electrode to study fast catalytic reactions." *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.23 (2019): 12360-12371.

[28] A.J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, fundamentals and applications, eds John Wiley and sons, New York, 2001.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé sur une nouvelle approche d'élaboration d'électrolytes solides hybrides à base de silice poreuse, de polymère, de sel de lithium pour des applications dans le domaine des batteries lithium-ion tout-solide. Dans cette approche, les électrolytes hybride contiennent une fraction massique plus élevée de silice que de complexe polymère-sel de lithium. Le complexe poly(éthylène glycol) (PEG)/sel de lithium (LiTFSI) est entièrement intégré dans la matrice de silice mésoporeuse qui offre un support mécanique à l'électrolyte. Deux morphologies de matériaux hybrides ont été étudiées, des pastilles (élaborées à partir de poudres compressées et des films minces.

Dans le cas des poudres, deux méthodes de fonctionnalisation ont été testées : la fonctionnalisation par imprégnation d'une silice mésoporeuse, la SBA-15, et la fonctionnalisation directe en utilisant un copolymère bifonctionnel PEG-b-PLA comme agent structurant qui après l'élimination sélective du bloc hydrophobe (PLA) devrait conduire à la fonctionnalisation de la silice par le PEG. Pour cette dernière, nous n'avons pas réussi à obtenir les matériaux hybrides souhaités. En effet, nous avons réalisé une extraction liquide de la partie PLA, mais les analyses réalisées par spectroscopie infra-rouge ont montré que l'extraction ne se fait pas sélectivement. Une des perspectives de ce travail est de préparer un copolymère à blocs PEG-b-PLA qui soit fonctionnalisé par un silane du côté du bloc hydrophobe, ce qui permettrait « d'ancrer » le PEG dans la matrice de silice.

Nous avons donc travaillé sur la méthode d'imprégnation. La poudre de silice SBA-15 a été synthétisée par la méthode sol-gel puis calcinée pour libérer la porosité. Les caractérisations structurales et texturales de cette poudre montrent un réseau hexagonal régulier et bien ordonné de mésopores, avec une taille de pores de l'ordre de 6 nm, ce qui est en accord avec la littérature. Cette poudre a ensuite été fonctionnalisée par une imprégnation en deux étapes. La première étape a consisté en l'incorporation de PEG présentant différentes masses molaires (300, 600, 1000 $g.mol^{-1}$). Les caractérisations texturales montrent que ces poudres hybrides SBA-15-PEG que les pores de la SBA-15 ont été fonctionnalisés et recouverts uniformément avec du PEG et que les matrices de silice restent mésoporeuses après l'étape d'imprégnation (ce qui est important pour la seconde étape). Les quantités de PEG dans les poudres hybrides ont été déterminées par des mesures d'ATG : elles sont de 14, 18 et 20 % en masse pour les PEG de masses molaires 300, 600, 1000 $g.mol^{-1}$, respectivement. Lors de la deuxième étape, nous avons

introduit le sel de lithium, LiTFSI, par imprégnation. Différentes quantités de LiTFSI ont été introduites correspondant à différentes concentrations en Li^+, exprimées en rapport molaire n_{OE}/n_{Li^+} égal à 5, 10 ou 15. Les propriétés texturales et la composition de ces poudres hybrides, SBA-15-PEG-LiTFSI, ont été étudiées. Pour tous les rapports molaires étudiés, les poudres hybrides sont encore mésoporeuses après la seconde étape d'imprégnation et les rapports molaires expérimentaux sont proches des valeurs théoriques. Ces poudre hybrides ont ensuite été mises en forme sous la forme de pastilles compactes et rigides. La mise en forme des poudres génère une porosité inter-particulaire en plus de la porosité intra-particulaire déjà présente. La porosité inter-particulaire a été quantifiée par des mesures de porosimétrie au mercure, d'adsorption/désorption d'azote et la technique de saturation par un fluide. Elle est de l'ordre de 27%. Cette porosité inter-particulaire a ensuite été remplie par le complexe PEG-LiTFSI. Les pastilles résultantes possèdent une bonne stabilité dimensionnelle jusqu'à des températures dépassant les 100°C, et sont mécaniquement robustes, permettant une manipulation aisée pour leur caractérisation électrochimique et leur future intégration dans un dispositif. La conductivité ionique de ces électrolytes hybrides poreux finaux a été ensuite étudiée en fonction de plusieurs paramètres. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence du remplissage de la porosité inter-particulaire sur les propriétés de conductivité ionique. Les résultats obtenus ont montré que, pour avoir accès à une conductivité optimale des pastilles, les deux types de porosité, inter- et intra-particulaire, devraient contenir le complexe PEG-LiTFSI. Puis, l'influence de la concentration en ions lithium (exprimé en rapport molaire n_{EO}/n_{Li^+}) sur les propriétés de conductivité ionique a été étudiée. Le rapport molaire de n_{EO}/n_{Li^+} de 10 s'est avéré être le rapport molaire optimal dans le cadre de cette étude. Finalement, l'évolution des propriétés de conductivité ionique en fonction de la masse molaire du PEG a montré que les PEG ayant une masse faible molaire de 300 et 600 $g.mol^{-1}$ donnent les conductivités les plus élevées : à 30°C, nous relevons 1,6. 10^{-6} $S.cm^{-1}$ et $1{,}3.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$, respectivement. Nous nous sommes ensuite intéressés au mécanisme de conduction ionique des électrolyte hybrides en réalisant une modélisation. La dépendance de la conductivité à la température a montré un comportement VTF, avec des énergies d'activation comprises entre 0,14 et 0,17 eV. Ces résultats nous permettent de dire que le transport ionique dans les électrolytes hybrides est relié à la dynamique des chaînes de polymères, tandis que la silice inerte assure le support mécanique. De plus, nous avons utilisé le concept de tortuosité pour comparer la conductivité de l'électrolyte expérimentale et modélisée. Les résultats ont montré que, seul une petite fraction volumique de la phase conductrice est incluse dans la conduction, en comparant a ce qui est attendu théoriquement. Enfin, nous avons montré que la stabilité électrochimique des électrolytes

hybrides poreux atteint 3,9 V vs Li^+/Li, ce qui est en accord avec les résultats trouvés pour les électrolytes à base de polymère pour les batteries au lithium.

Comme perspectives de cette partie, il serait intéressant, d'une part d'étudier la conductivité de ces électrolytes hybrides à des basses températures, inférieure à la température ambiante avec un plus faible pas en température, d'autre part, de poursuivre la modélisation en incluant le caractère composite, des matériaux, ce qui aidera probablement à comprendre mieux le mécanisme de conductivité. Des études plus poussées de la tortuosité de la poudre ainsi que de la pastille seraient également intéressantes à réaliser.

Dans le cas des films, ils ont été déposés sur une électrode en carbone vitreux par la méthode sol-gel assistée par l'électrochimie (EASA), à partir d'une solution contenant un précurseur de silice TEOS et un tensioactif cationique CTAB ($n_{CTAB}/n_{TEOS} = 0.32$). Comme le dépôt des films de silice avec cette méthode conduit à la formation de films mésoporeux recouverts d'une couche épaisse de particules de silice (ce qui limite leur utilisation pour notre application), nous avons utilisé une technique de dépôt en mode stationnaire en utilisant une électrode à disque tournant (EDT) afin d'éviter (ou de limiter) la formation de particules. Dans un premier temps, afin de vérifier la pertinence de l'utilisation de l'EDT, des films ont été réalisés en mode stationnaire avec une vitesse de rotation de 3200 tr/min, pour un temps court de 30s. Après l'extraction de CTAB, la caractérisation électrochimique montre bien la perméabilité du film indiquant que les pores sont ouverts des deux côtés ainsi que son homogénéité. La caractérisation microstructurale a clairement montré que la formation de particules a été significativement réduite en utilisant une EDT à la vitesse de rotation optimale. Fort de ces résultats, nous avons étudié l'effet du temps de dépôt sur l'épaisseur du film. Ainsi, des films ont-ils été déposés à des temps de dépôt de 90, 120, 160 et 200 s. Les caractérisations montent que les films sont perméables et sans, ou avec peu de particules même lorsque le temps de dépôt augmente. Les propriétés texturales des films ont ensuite été étudiées par porosimétrie ellipsométrique. Une porosité de 50 % a été mise en évidence associée à un distribution de taille de pores centrée sur 3 nm. L'épaisseur des films a été déterminée par ellipsométrie et par profilométrie mécanique : elle augmente avec le temps de dépôt et une épaisseur de l'ordre de 300 nm est obtenue pour les films déposés pendant 200s. Ces derniers ont été fonctionnalisés avec succès par le complexe PEG-LiTFSI, comme l'ont montré les caractérisations électrochimiques. Enfin, des mesures préliminaires de la conductivité ionique des films hybrides ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Compte tenu des conditions de mesures compliquées liées principalement à l'épaisseur du film, la détermination

de valeurs de conductivité est difficile. Toutefois, une valeur de conductivité de l'ordre de $1{,}9.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante a été déterminée. Cette valeur est comparable avec celles de la littérature pour des électrolytes de même type.

En ce qui concerne l'élaboration des films, nous avons également débuté la mise en place de deux nouvelles approches expérimentales. La première a consisté à étudier l'utilisation de nouveaux agents structurants pour la préparation des films dans l'objectif d'avoir accès à des pores de plus grandes (> 3nm). Ainsi, deux copolymères à blocs de type PS-b-PDMAEA ont-ils été synthétisés puis caractérisés avant d'être utilisés comme agents structurants. Ils ont, dans un premier temps été testés, comme agents structurants pour la préparation de poudres. La caractérisation de leurs propriétés texturales a permis de montrer que les poudres étaient bien mésoporeuses avec des diamètres de pores compris entre 4 et 6 nm. Dans un second temps, nous avons testé un des deux copolymères à blocs pour la synthèse d'un film. Les premiers résultats ont montré qu'une phase de type gyroïde est obtenue. Nous poursuivons les travaux sur ces nouveaux agents structurants. Enfin, dans le but de permettre le dépôt de films sans couche de particules sur des surfaces importantes et sur une large gamme de matériaux, nous présentons l'étude préliminaire d'une cellule à flux. Dans ce cas l'électrode est fixe et la convection est amenée par la circulation de l'électrolyte qui arrive perpendiculairement à l'électrode par une buse d'entrée. La cellule utilisée est issue de la littérature et a été dimensionnée de façon à favoriser un flux de matière uniforme à la surface de l'électrode, ce qui est indispensable pour obtenir des dépôts homogènes en épaisseur et en microstructure. Ses dimensions ont été adaptée pour nos électrodes, de diamètre plus grand. Le comportement de la cellule lors de mesure de voltampérométrie avec la sonde électrochimique choisie ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) montre un comportement classique et attendu de la cellule. Deux dépôts de 10s ont été réalisés sur électrode de carbone vitreux, avec et sans convection, puis caractérisés visuellement, par profilométrie mécanique et par électrochimie. La convection par flux permet une réduction de la couche de silice même si elle est toujours présente. Nous passons d'un dépôt de 800 nm environ, sans convection, à *ca.* 500 nm, avec convection. De plus, les mesures électrochimiques montrent que les dépôts couvrent la totalité de la surface mais leur porosité n'est pas aussi bien définie que sur EDT. En effet, les débits de solution qui ont été accessibles avec le matériel à notre disposition nous n'ont pas permis de d'atteindre des conditions comparables ou supérieure à l'électrode tournante à disque. Ainsi, nous poursuivons le travail afin d'optimiser à la fois la partie hydrodynamique de la cellule mais aussi la partie électrochimie, avec le positionnement de la contre électrode.

ANNEXES

Annexe A : Techniques de caractérisation thermique

Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la détermination de la variation de la masse de l'échantillon au cours du chauffage sous une atmosphère contrôlée (air, azote gazeux ou argon). Ainsi, l'ATG peut-elle être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. Citons, par exemple, l'évaporation, la décomposition, l'oxydation qui sont des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie. Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectées par l'ATG. La variation (gain/perte) de masse des échantillons correspond à différents phénomènes. En général, le gain de masse est attribué à l'adsorption ou à l'oxydation, tandis que la perte de masse est attribuée à la décomposition, à la désorption, à la déshydratation, à la désolvatation ou à la volatilisation [1]. L'ATG peut être utilisée principalement pour étudier la stabilité thermique des échantillons (la résistance du matériau à une température donnée) [2], la résistance à l'oxydation [3], ainsi que pour déterminer la fraction organique dans les matériaux hybrides (les charges, la résine polymère) [4].

L'appareil est constitué de trois parties essentielles : (i) un four qui assure le chauffage de l'échantillon placé dans un creusé inerte généralement en platine, ce four permet le chauffage de l'échantillon entre la température ambiante jusqu'à 1000 °C, (ii) une balance de précision qui mesure en continu la masse de l'échantillon, (iii) une partie de programmation de la température et de l'affichage de la courbe obtenue.

Dans ce travail, l'ATG a été utilisé principalement pour détérminer la composition des poudres hybrides (fraction massique en silice et en complexe PEG-LiTFSI), pour déterminer les températures de dégradations des agents structurants dans les poudre hybrides afin de définir le programme de calcination et pour suivre l'efficacité de l'extraction chimique en déterminant le pourcentage du polymère restant dans la poudre. Les mesures thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide l'appareil Q500 sous air, de température ambiante à 800 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Le masse de départ de l'échantillon utilisé pour l'analyse est comprise entre 10 et 20 mg.

Annexe b : Techniques de caractérisations structurales et microstructurales

Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur la poudre SBA-15 afin de confirmer sa structure poreuse. Les mesures ont été enregistrées via un appareil diffractomètre de marque Siemens D5000 XRD en utilisant la radiation Cu Kα (1,54 Å), une puissance de fonctionnement de 40 mA dans la plage d'angle de 0° à 10° avec des pas de 2θ = 0,02. L'échantillon broyé a été déposé sur une plaque en verre qui est elle-même fixée sur un support métallique avec de la pâte à modeler. La poudre est irradiée par un faisceau de rayons X avec une incidence rasante. Les mesures ont été réalisé par Carine Chassigneux au Laboratoire MADIREL.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées dans l'objectif d'étudier la microstructure des poudres de silice SBA-15, des films de silices mésoporeuses ainsi que des pastilles préparées à l'aide des poudres compressées. Les images MEB ont été réalisées à l'aide un appareil ZEISS Gemini SEM 500 70-04 à une tension d'accélération tension d'accélération de 1,0 à 10 kV par Andrea Campos du CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Électronique et de Microanalyse) de Marseille.

Annexe c : Techniques de caractérisations des propriétés texturales

Microscopie électronique à transmission (MET)

Dans ce travail, les observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées pour étudier l'organisation de la structure poreuse (ordre et orientation des pores) et la taille des pores pour les échantillons de poudre et de films minces. Les images TEM ont été réalisées à l'aide un microscope JEOL 2010F à une tension d'accélération de 200 kV par Martiane Cabié du CP2M de Marseille. Pour l'analyse des échantillons de poudres, les échantillons TEM ont été préparés en broyant et en dispersant les poudres dans du méthanol, puis en déposant la suspension sur des grilles TEM. Pour les films minces, les échantillons ont été préparés en retirant mécaniquement certains morceaux des films de silice mésoporeuse de l'électrode. Les morceaux ont ensuite été dispersés dans du méthanol et déposés sur les grilles de cuivre recouvertes de carbone.

Manométrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote à 77K est une technique très répandue dans la caractérisation des matériaux poreux (silices poreuse, zéolites, carbones poreux, MOFs). Elle permet la détermination des propriétés texturales du matériau notamment la surface spécifique, le volume poreux, , la taille ainsi la distribution des pores du matériaux, à travers des isothermes d'adsorption/désorption physique d'azote gazeux. Cette isotherme représente le volume de gaz adsorbée par gramme de solide rapporté aux conditions normales de température et de pression (cm3/g), en fonction de la pression relative d'azote (P/P°) [5].

L'allure des isothermes d'adsorption /désorption, et la forme des hystérèses s'l y en a, est l'une des indications qui permettent dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du matériau étudié et ses propriétés doivent être prises en compte pour pouvoir obtenir des informations quantitatives. Ainsi, les isothermes sont-ils classées selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en six types distincts de I à VI (Figure 1a) [6]. Selon l'IUPAC, plusieurs types de pores sont définis en fonction de leur taille : les micropores pour des diamètres <2 nm, mésopores pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm, et les macropores pour des diamètres >50 nm.

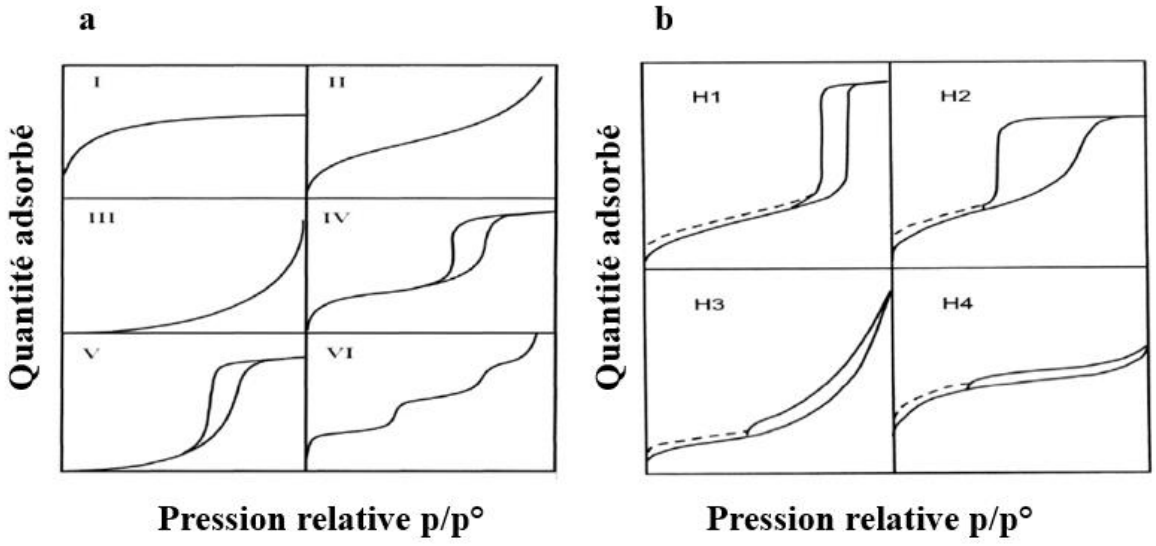


Figure 1 :Classifications des isothermes d'adsorption/désorption selon l'IUPAC(a). Classification des formes d'hystérèses(b) [7]

- L'isotherme d'adsorption de type I : caractérisée par l'existence d'un plateau horizontale, précédé d'une forte augmentation de de volume de gaz adsorbé à des très faibles pressions relatives. Elle est caractéristique des adsorbants microporeux, où

l'augmentation forte traduit le remplissage rapide des micropores, et le plateau traduit la saturation (tous les pores sont remplis).

- L'isotherme d'adsorption de type II : caractérisée par une augmentation progressive du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative. Elle est caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux dans lesquelles la surface continue à s'épaissir. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption multicouche.
- L'isotherme d'adsorption de type IV : elle a une allure similaire à celle de l'isotherme de type II pour des pressions relatives faibles (inférieures à 0.42 dans le cas de l'azote à 77K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle se caractérise par une forte augmentation de la quantité adsorbée avec un palier de saturation dont la longueur est variable. Cette isotherme est obtenue avec des absorbants mésoporeux, dans lesquelles le phénomène de condensation capillaire se produit à des pressions relatives élevées. La présence d'une hystérèse est dû au fait que la désorption d'azote condensé par condensation capillaire n'est pas réversible.
- Les isothermes d'adsorption de type III et V : elles sont rarement rencontrées. Elles différent des isothermes de types II et IV aux pressions relatives les faibles, et elles sont convexes au lieu de concaves à l'axe. Ce changement de la courbure est interprété par le fait que les interactions adsorbable-adsorbable sont plus fortes que les interactions adsorbant-adsorbable. Les matériaux qui présentent une isotherme de type III sont non poreux, tandis que ceux qui présentent l'isotherme de type V sont mésoporeux (c'est le cas observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par des matériaux hydrophobes).
- L'isotherme d'adsorption de type VI : c'est une isotherme d'adsorption à plusieurs marches. Elle est observée dans le cas de l'adsorption sur des surfaces énergétiquement homogènes, sur lesquelles les couches s'adsorbent couche par couche. Elle est typique des surfaces hautement ordonnées comme le graphite.

De plus, il est également proposé une classification des hystérèses des isothermes de types IV et V en quatre types H1 à H4 (Figure 1b) [7]. A des pressions relatives au-delà de 0.3 (pression à laquelle la monocouche est généralement complète) la forme des hystérèses renseigne la forme de pores (cylindrique, forme bouteille, des pores interconnectés) (Figure 1b).

- Type H1 : les deux branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. Ce type d'hystérèse est souvent caractéristique des pores cylindriques, avec une distribution uniforme étroite des pores, il est le cas observé dans l'adsorption d'azote de la silices SBA15.

- Type H2 : ce type d'hystérèse est caractéristique d'absorbants présentant des pores en forme bouteille ou interconnectés.

- Types H3 et H4 : ces hystérèses ne présentent pas un plateau de saturation à des pressions relatives élevées. Le type H3 est souvent caractéristique des porosités non rigides, par exemple dans les agrégats, et des particules sous formes plaquettes et des feuillets gonflants sous l'effet de la condensation capillaire. Le type H4 est mis en évidence pour des particules sous formes feuillets avec une la présence d'une forte microporosité.

Principe de la mesure :

Avant chaque mesure d'adsorption/désorption, l'échantillon (adsorbant) à étudier subit une étape de traitement thermique appelé « dégazage ». Elle permet de débarrasser la surface du matériau de toutes espèces et de mieux libérer la porosité. Une quantité m_0 de l'échantillon est mise dans une ampoule préalablement pesée à vide. L'ampoule fermée contenant l'échantillon (ampoule +bouchon+ échantillon) appelé cellule d'adsorption est ensuite pesée. L'adsorbant est ensuite maintenu sous vide poussé et chauffer à une température donnée (température qui ne risque pas de dégrader l'échantillon) pendant plusieurs heures pour accélérer la désorption de toute espèce présente en surface. A la fin du dégazag, l'ampoule est de nouveau pesée pour corriger la masse de l'adsorbant en retranchant la perte de masse dû au traitement ($m_s = m_0 - \Delta m$). Cela permet de programmer l'appareil lors de la mesure de façon à avoir une surface spécifique rapportée précisément par gramme d'échantillon.

L'ampoule est ensuite placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide (Figure 2). Cela permet de maintenir l'échantillon à 77 K tout au long de la mesure (température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide).

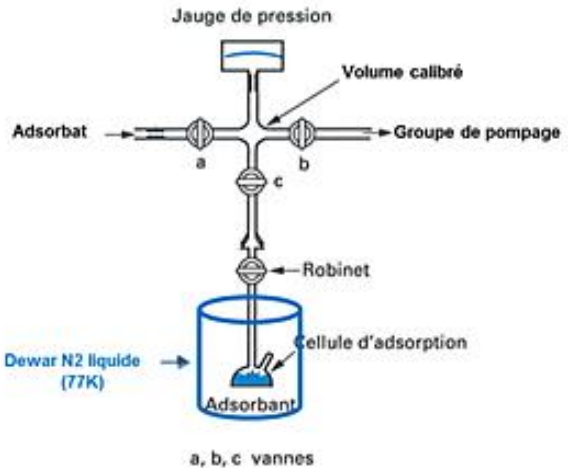


Figure 2 : Schéma représentatif d'un appareil de manométrie d'adsorption

L'appareil de mesure schématisé sur la Figure 2 est composé d'un volume de référence étalonné (entre les vannes a, b, c et la jauge de pression), une jauge de pression et la cellule d'adsorption qui contient l'adsorbant à étudier. Afin de pouvoir déterminer la quantité de gaz adsorbé, le volume dit volume mort V_m de la cellule qui reste disponible au gaz, est généralement déterminé par une détente d'hélium dans la cellule contenant l'adsorbant. Cet étalonnage repose sur les hypothèses que l'hélium ne s'adsorbe pas à la température de 77K, et que les gaz sont parfaits. Le calcul de V_m se fait de la manière suivante à la température T :

$$P_1 V_{ref} = n_I RT \qquad \text{Avant détente} \qquad \text{Équation A.1}$$

$$P_2(V_{ref} + V_m) = n_I RT \qquad \text{Après détente} \qquad \text{Équation A.2}$$

où P_1 et P_2 sont les pressions de gaz mesurer par la jauge avant et après la détente respectivement, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, V_{ref} est le volume de référence connue et n_I est la quantité du gaz introduite

Une quantité d'azote gaz est introduite dans volume de référence n_i, sa pression est mesurée par la jauge soit P_i. Ensuite, la vanne c sera ouverte pour introduire le gaz dans la cellule d'adsorption. Lorsque l'équilibre s'établit, la pression est mesuré P_f dans un volume de $V_{ref} + V_m$. Pour chaque quantité de gaz adsorbable introduite, la quantité de gaz adsorbée par

l'adsorbant n_a est calculé à l'équilibre à partir des pression initiale et finale à une température fixe de 77 K suivant les équations :

$$n_i' RT = P_i V_{ref} \qquad \text{Équation A.3}$$

$$\text{RT } P_f\left(V_{ref} + V_m\right) = n_f' RT \qquad \text{Équation A.4}$$

T étant constante, la quantité adsorbée pour chaque dose est calculé par :

$$n_a = n_i' - n_f' \qquad \text{Équation A.5}$$

avec n_i' la quantité initiale de l'adsorbable introduite dans le volume de référence, n_f' la quantité de l'adsorbable après adsorption de l'adsorbant et $P_i \; et \; P_f$, les pressions de l'adsorbable dans le volume de référence et dans le volume ($V_{ref} + V_m$), respectivement.

La détermination de la quantité adsorbée est répétée pour plusieurs états d'équilibre comprises entre 0 et P° (pression de vapeur saturante du gaz). Cette dernière est déterminée à l'aide d'une gauge de pression trempée dans le réservoir de l'azote liquide. L'appareil enregistre un graphique appelé une isotherme d'adsorption/désorption, qui rapporte le volume d'azote gazeux adsorbé par gramme de l'adsorbant (cm^3/g), en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de sa pression de vapeur saturante (P/P°). L'interprétation de ces isothermes permet la caractérisation quantitative de l'adsorbant (mesure d'aire spécifique, taille et distribution des pores et volume poreux) à travers certaines modèles et théories [5].

Détermination de la surface spécifique : méthode de Brunauer Emmet Teller (BET)

La surface spécifique des matériaux poreux, est déterminée à partir des isothermes d'adsorption, en s'appuyant généralement sur la théorie de Brunauer Emmet Teller appelé BET qui dérive de celle de Langmuir et elle est notée S_{BET} [8].

La théorie BET est basée sur les hypothèses suivantes : (i) la présence d'un seul type de site d'adsorption et l'absence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées, (ii) le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini lorsque la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante (adsorption multimoléculaire), (iii) la théorie de Langmuir peut être appliquée pour chaque seule couche.

A partir de ces hypothèses, une équation liant la quantité adsorbée à la pression relative d'équilibre appelée équation de BET a été élaborée (équation A.6) :

$$\frac{P/P^\circ}{V_{ads}(1-P/P^\circ)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P^\circ} \qquad \text{Équation A.6}$$

avec V_{ads} : le volume de gaz adsorbé à la pression relative d'équilibre P/P° [$cm^3.g^{-1}$]

V_m : le volume de gaz adsorbé pour recouvrir une couche [$cm^3.g^{-1}$]

n_{ads} : la quantité de gaz adsorbée à la pression relative d'équilibre P/P° [mol. g^{-1}]

n_m : la quantité de gaz adsorbée pour recouvrir une couche [mol. g^{-1}]

Dans cette équation, le terme C ($C = \exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)$) est appelé constante BET et, E_1 et E_L sont respectivement l'énergie molaire d'adsorption de la première couche et l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbable.

Le premier terme de l'équation BET est une fonction linéaire de P/P°. Le V_m (ou n_m) et la constante C, sont respectivement déduits à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $P/V_{ads}(P°-P)$ en fonction P/P° correspondant à l'équation transformée BET. Il est souvent recommandé de prendre en compte le tracé de la courbe pour les valeurs de pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.35, région dans laquelle la théorie BET s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux (obtention d'une droite).

Connaissant la valeur de V_m (ou n_m), la valeur de surface BET peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V_M m^s} \qquad \text{Équation A.7}$$

avec M : la masse molaire du gaz adsorbé, N_2 dans notre cas

σ : l'aire occupée par une molécule adsorbée sur la surface de l'adsorbant recouverte d'une couche monomoleculaire. Pour le diazote N_2, σ = 0.162 nm^2 à 77.4 K

N_A : le nombre d'Avogadro

V_M : le volume molaire du gaz adsorbable

S_{BET} : Surface BET ($m^2.g^{-1}$)

Détermination de la taille des pores et de la distribution en taille des pores : Méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

La méthode développée par Barrett ,Joynerbet Halenda (BJH), est la plus utilisée pour déterminer la taille et la distribution en taille des pores dans un matériau poreux à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'un gaz [9]. La méthode BJH est basée sur la loi de Kelvin, dans l'hypothèses de pores cylindriques, fermés d'un côté et rigides.

Quand un gaz s'adsorbe à l'intérieur d'un pore de faible dimension supposé cylindrique, il se condense à une pression P inférieure à sa pression de vapeur saturante P°. Il s'ensuit la formation d'un ménisque où le liquide est en présence de sa vapeur ; ce phénomène est appelé condensation capillaire (Figure 3).

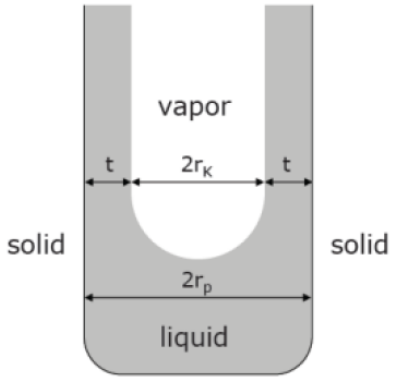


Figure 3 : Schéma représentatif de la condensation capillaire d'un gaz à l'intérieure d'un pore cylindrique

L'équation de Kelvin donne la relation (équation A.8) qui permet de calculer le rayon de courbure de ménisque de liquide (rayon de Kelvin, noté r_K) à partir de la pression relative P/P° :

$$r_K = \frac{-2\gamma V_M}{RT\ ln\frac{P}{P^\circ}} \qquad \text{Équation A.8}$$

avec r_K : le rayon de Kelvin (nm)

P/P°: le pression relative à température T

R: la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T : la température du système (K)

VM: le volume molaire du gaz ($m^{-1}. mol^{-1}$)

ɣ: la tension superficielle du gaz (J.m-2)

Cette équation est simplifiée dans le cas de l'adsorption d'azote à 77K :

$$r_K = -\frac{0.415}{log\frac{P}{P^\circ}} \qquad \text{Équation A.9}$$

À partir d'équation de Kelvin, le model de BJH détermine le rayon de pores (ou le diamètre des pores) la relation suivante :

$$r_P = r_K + t \qquad \text{Équation A.10}$$

$$d_p = 2r_P \qquad \text{Équation A.11}$$

avec : r_p : rayon du pore, d_p : diamètre du pore, t : épaisseur de la couche adsorbée

Détermination du volume poreux : méthode « t » de De Boer

La méthode proposée par De Boer, appelée méthode de 't plot' [10], est une méthode basée sur une approche théorique pour déterminer le volume total des pores et le volume des micropores. Elle est basée sur l'hypothèse que l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores est uniforme. Cette épaisseur 't' de la couche multimoléculaire adsorbée pour chaque valeur de pression relative d'équilibre, est calculée à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur d'une couche monomoléculaire (e) suivant la relation :

$$t = N.e \ (e = 0,354 \text{ nm pour l'azote à 77K}) \qquad \text{Équation A.12}$$

Dans ce travail, les mesures d'adsorption-désorption de N2 ont été réalisées à 77 à l'aide d'un appareil ASAP2020 de marque MICROMERITICS. Avant les mesures, les poudres ont été dégazées à 40 °C et 120 °C pendant 12h pour la poudre hybride et la silice pure respectivement, pour éliminer les espèces adsorbées. La surface spécifique, le volume des micropores et la distribution de la taille des pores de chaque échantillon ont été calculés en utilisant les méthodes BET, t-plot et BJH, respectivement. Les volumes totaux des pores des échantillons ont également été obtenus sur le plateau de saturation à une pression relative de 0,95.

Porosimétrie au mercure [11]

La porosimétrie au mercure est une méthode de caractérisation très utilisée. Son principal avantage est son large domaine de validité : elle permet de caractériser des pores de 3nm à 350µm (Giesche (2006)).

Principe de la mesure

Le mercure est un liquide non mouillant, il est donc nécessaire de lui appliquer une pression pour le faire pénétrer dans un pore. L'équation de Washburn (1921) (Équation A.13) permet de calculer le rayon du pore r en fonction de la pression d'intrusion P du mercure. γ_{LV} est la tension à l'interface liquide-vapeur du mercure et θ est l'angle de contact entre le mercure et le solide.

$$r = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{P} \qquad \text{Équation A.13}$$

Pour établir cette équation Washburn a supposé que les pores étaient cylindriques. Cependant, tous les pores d'un échantillon ne sont pas cylindriques, et cette hypothèse peut conduire à des erreurs importantes sur le calcul des distributions. De plus, l'équation de Washburn nécessite de connaitre la tension de surface liquide-vapeur du mercure ainsi que l'angle de contact entre le mercure et le solide. La valeur de γ_{LV} est 0,485N/m à 25°C (Handbook of Chemistry and Physics, 59th Ed. (1978-1979)). Même si cette valeur varie légèrement en fonction de la température ou de la pression, ces fluctuations n'engendrent pas d'erreurs importantes sur les calculs des distributions poreuses. En revanche, le choix de l'angle de contact est critique. En général, cet angle de contact est pris égal à 130 ou 140° (Giesche (2006)).

Expérience

L'appareil de porosimétrie au mercure est divisé en deux parties : une partie basse pression et une partie haute pression.

Basse pression

Une masse connue d'échantillon sec est placée dans une cellule appelée pénétromètre. Le pénétromètre est conçu pour contrôler le volume de mercure introduit. Il est placé dans la partie basse pression de l'appareil. Comme pour l'adsorption gazeuse, il est nécessaire que

l'échantillon soit débarrassé de toutes les espèces adsorbées sur sa surface, c'est pourquoi l'expérience commence par un dégazage de l'échantillon. Cette première étape permet également d'éviter la présence de bulles d'air dans les pores qui induirait une erreur sur la mesure du rayon puisque l'équation de Washburn suppose que la pression dans les pores est nulle. La deuxième étape de l'expérience est l'intrusion du mercure dans la cellule à de faibles pressions. Le premier point est enregistré à une pression de 0,004 MPa. D'après l'équation de Washburn, cette pression correspond à l'intrusion du mercure dans un pore de 156 µm de rayon (avec θ=130°). Ce premier point fixe la limite supérieure de caractérisation par porosimétrie au mercure. A la fin de l'étape « basse pression », le volume inter-particulaire est en général rempli de mercure. Avant de placer le pénétromètre dans la partie haute pression de l'appareil, il est pesé afin de connaitre la quantité de mercure introduit qu'il contient. Dans la deuxième étape, le mercure n'est plus introduit dans le pénétromètre mais uniquement poussé dans les pores.

Haute pression

Dans cette partie, la pression monte jusqu'à 400 MPa. Cette valeur correspond à un rayon de pore de 1,5 nm (avec θ=130°), elle définit la limite inférieure de caractérisation par porosimétrie au mercure. Le temps d'équilibre à chaque nouvelle pression est choisi par l'utilisateur. L'intrusion du mercure peut être effectuée en continue, les temps d'expérience sont alors très courts (environ 20min) mais le système n'est plus à l'équilibre ; en effet, il faut un certain temps au mercure pour pénétrer dans un pore de taille uniforme (le mercure met plus de 100s pour parcourir 3cm dans un capillaire de 500 nm de rayon), de plus la compression du mercure induit une augmentation de la température qui peut être à l'origine de variations de volume (Giesche (2006)).

L'extrusion du mercure peut également être suivie entre les pressions 400MPa et 0,3MPa (soit 2,1µm). Elle apporte des informations sur la tenue mécanique du matériau. Par exemple, si le volume de mercure ne diminue pas pendant l'extrusion cela signifie que la structure poreuse de l'échantillon a été détruite par l'intrusion du mercure.

Résultats

La figure 4 représente les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure pour une silice macroporeuse (Spherosil X005, BioSepra). Aux faibles pressions la courbe d'intrusion augmente légèrement, cette première étape correspond à un réarrangement du lit de poudre qui

devient plus compacte. Ensuite, à 0,07MPa le mercure est introduit entre les particules (inter-particulaire). Enfin, à 5MPa, le mercure entre dans les particules (intra-particulaire).

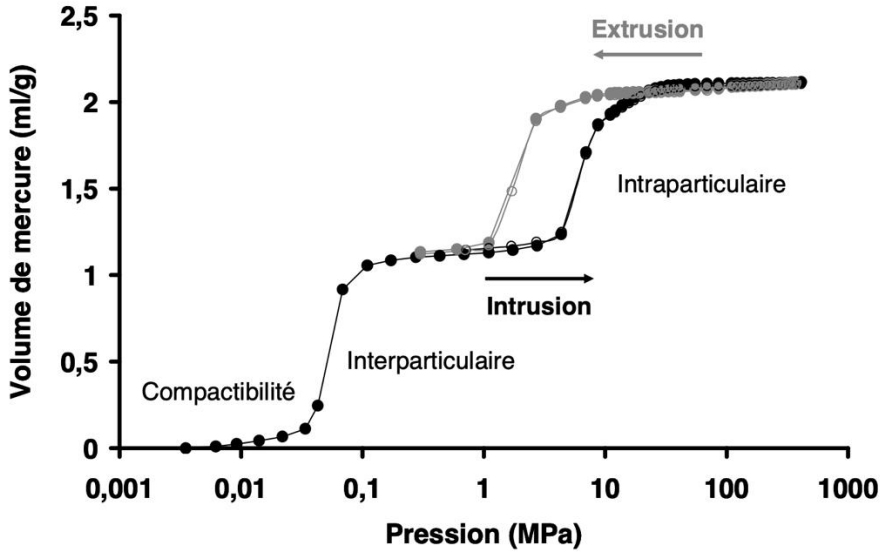


Figure 4 : Courbes d'intrusion (en noir) et d'extrusion (en gris) pour une silice Spherosil X005, BioSepra

Pour l'échantillon dont les résultats en porosimétrie au mercure sont présentés sur la figure 4, tout le mercure introduit dans les pores ressort pendant l'extrusion. Néanmoins, pour de nombreux matériaux poreux, la courbe d'extrusion ne revient pas sur la courbe d'intrusion. Ce phénomène peut s'expliquer non seulement par l'écrasement partiel du solide mais également par le piégeage d'une partie du mercure dans les pores. Le mercure peut en effet rester piégé dans des pores qui sont reliés à l'extérieur par des passages étroits car le phénomène de cavitation, qui est à l'origine de l'extrusion du mercure, va d'abord avoir lieu dans ces passages plus étroits et il va former comme un « bouchon » de gaz qui empêchera le mercure présent dans le reste du pore de ressortir (Giesche (2006)).

La figure 4 montre que les branches d'intrusion et d'extrusion présentent une hystérésis. Denoyel et al. (2004) ont comparé les hystérésis obtenues en adsorption de gaz et en porosimétrie mercure. Ils montrent que les hystérésis n'ont pas les mêmes formes. En effet, les phénomènes mis en jeu sont symétriques mais les barrières énergétiques ne sont pas les mêmes pour la nucléation d'une bulle dans le système lors de l'extrusion du mercure et pour la condensation capillaire lors de l'adsorption d'un gaz (voir Annexes page X).

Distribution en taille des pores et volume poreux

Les données brutes présentées sur la figure 4 peuvent être directement transformées en distribution poreuse grâce à l'équation de Washburn (Figure 5). Deux distributions poreuses obtenues sur la même silice avec deux valeurs de l'angle de contact θ (130 et 140°) sont comparées sur la figure 5. Une variation de 10° de l'angle de contact entraine un écart de rayon poreux de 16% d'après l'équation de Washburn.

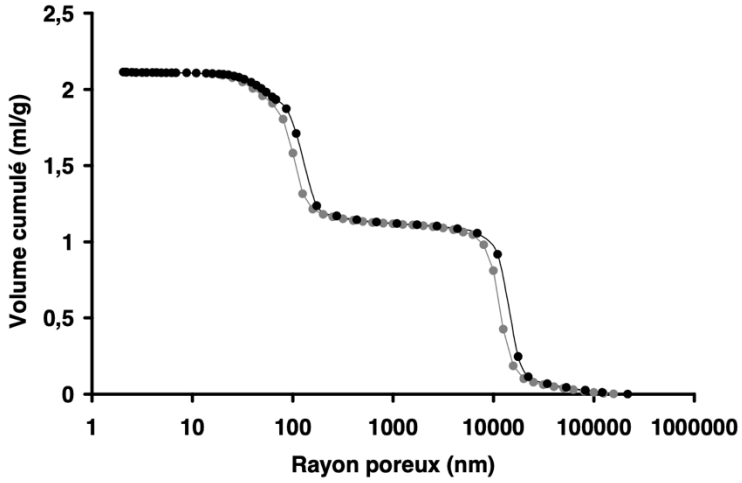


Figure 5 : Distributions de taille des pores du Sphérosil X005 obtenues par l'équation de Washburn avec deux angles de contact : θ=140° (points noirs) et θ=130° (points gris)

Conclusion

La porosimétrie au mercure présente plusieurs inconvénients majeurs. D'abord, il s'agit d'une technique destructive : l'échantillon ne peut pas être récupéré à la fin de l'expérience. Ensuite, cette méthode n'est pas adaptée à tous les échantillons : elle ne permet pas de caractériser des matériaux microporeux et elle ne convient pas aux matériaux trop souples. En outre, elle nécessite l'utilisation d'un échantillon sec. Beaucoup de matériaux qui résistent au séchage sont écrasés, de façon réversible ou irréversible, par l'intrusion du mercure. De plus, cette méthode nécessite de faire une hypothèse sur la forme des pores et sur l'angle de contact entre le mercure et le solide. Enfin, l'utilisation du mercure pose un problème environnemental évident et le futur de cette technique est incertain. Pourtant, la porosimétrie au mercure est actuellement la technique dont le domaine de caractérisation est le plus large : il s'étend de 3nm à 360µm. Cette expérience présente également l'avantage d'être simple et rapide.

Porosimétrie ellipsométrique

La porosimétrie ellipsométrique est une technique appropriée pour la caractérisation des micropores et des mésopores de films minces poreux supportés. La technique est utilisée pour suivre les variations des propriétés optiques d'un revêtement (indice de réfraction n, coefficient d'extinction k) et de l'épaisseur d'un revêtement, lors de l'exposition à la pression partielle de vapeur d'un solvant adsorbant (eau, alcools, toluène...). Pour des raisons de commodité, le rapport de la pression partielle de vapeur p sur la pression partielle de vapeur saturante p°, appelé la pression partielle relative (p/p°) est considéré à la place de p. Les variations de p/p° conduisent à des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire de l'adsorbable dans les pores, induisant une modification de l'indice de réfraction de la couche mince. Par conséquent, l'isotherme d'adsorption-désorption peut être construite en mesurant continuellement le changement de cet indice de réfraction en augmentant la pression partielle. La porosité du revêtement est estimée à partir de la branche de désorption en utilisant le modèle l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA) :

$$P\frac{\tilde{\varepsilon}_p - \tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon}_p + 2\tilde{\varepsilon}} + (1-P)\frac{\tilde{\varepsilon}_m + \tilde{\varepsilon}}{\tilde{\varepsilon}_m + 2\tilde{\varepsilon}} = 0 \qquad \text{Équation A.14}$$

où $\tilde{\varepsilon}p$, $\tilde{\varepsilon}m$ et $\tilde{\varepsilon}$ sont les constantes diélectriques des pores, de la matrice et du revêtement, respectivement, et P est la porosité du revêtement. Dans le cas d'un matériau diélectrique transparent, la fonction diélectrique peut être liée à l'indice de réfraction comme suit : $\tilde{\varepsilon} = n2$

La distribution de la taille des pores est calculée à partir de la branche de désorption en utilisant l'équation de Kelvin :

$$r_K = \frac{-2\gamma V_M}{RT\ ln\frac{P}{P^\circ}} \qquad \text{Équation A.15}$$

avec r_K : le rayon de Kelvin (nm)

P/P° : le pression relative à température T

R : la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T : la température du système (K)

VM : le volume molaire du gaz ($m^{-1}. Mol^{-1}$)

ɣ : la tension superficielle du gaz (J.m-2)

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la porosimétrie ellipsométrique pour caractériser les propriétés texturales des films de silice mésoporeuse déposés sur une électrode en carbone vitreux. Les mesures ont été effectuées, en collaboration de D. Grosso et M. O'BYRNE de l'IM2NP à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique UV-visible à angle variable (M2000 Woollam) équipé d'une cellule atmosphérique contrôlée. Les mesures ont été effectuées à un angle d'incidence de 70°. Pour ces mesures, nous avons choisi l'eau comme adsorbable car elle est appropriée pour les matériaux siliciques. L'ellipsométrie a également été aussi utilisée pour mesurer l'épaisseur les films de silice mésoporeuse.

Annexe d : Techniques de caractérisations électrochimiques

La voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique potentiodynamique, utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques d'un analyte en solution ou d'une molécule adsorbée sur l'électrode. La technique consiste à appliquer un potentiel à une électrode, c'est-à-dire un métal ou un semi-conducteur, sous forme de cycle et à enregistrer le courant qui en résulte. La mesure par CV se déroule soit dans une cellule électrochimique à deux électrodes, contenant une électrode de travail où l'analyse a lieu et une électrode de référence, soit dans une cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode). Dans la configuration à trois électrodes, le potentiel de l'électrode de travail (WE) est contrôlé par rapport à une électrode de référence telle qu'une électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl), une électrode au calomel saturé (SCE) ou une électrode à hydrogène standard saturée (SCE) ou une électrode à hydrogène standard (NHE), et le courant résultant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est mesuré en fonction du potentiel appliqué. Le tracé du courant résultant en fonction du potentiel appliqué est appelé voltammogranme cyclique.

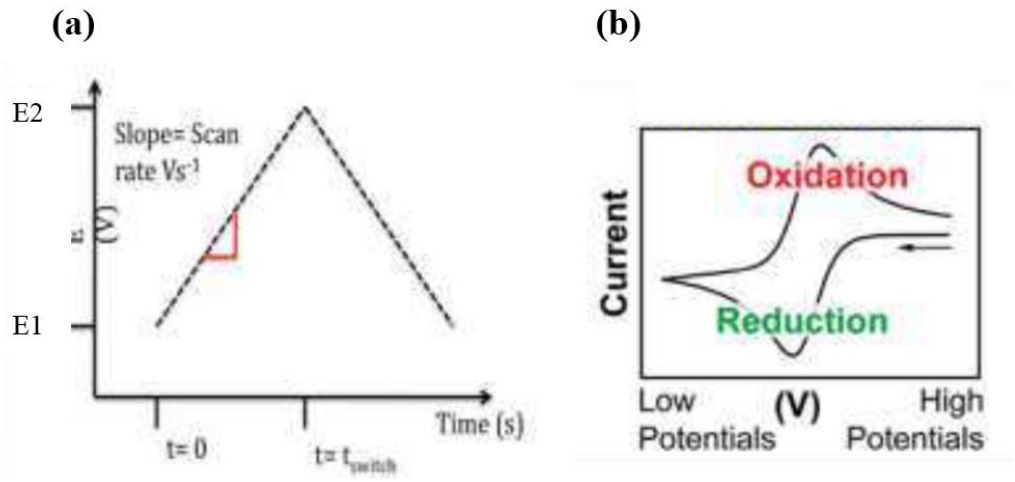


Figure 6 : a) la forme d'onde de potentiel triangulaire appliquée à l'électrode de travail, b) voltammogramme cyclique.

Lors de la mesure CV (Figure 6a), le potentiel WE est balayé dans la gamme de potentiel où les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu. La mesure commence à une valeur, E1, où le flux de courant est négligeable, et balaie de manière linéaire jusqu'à une tension, E2, où la direction du balayage est inversée (appelé balayage inverse). Pendant ce balayage inverse, le potentiel revient à son point initial, E1. Les potentiels E1 et E2 sont connus comme des potentiels consignes, et les balayages avant et arrière ont la même vitesse (représentée par la pente du tracé du potentiel appliqué en fonction du temps (Figure a)). Lorsque le potentiel de l'électrode de travail est plus positif que celui d'un couple redox présent dans la solution, l'oxydation se produit et les électrons circulent donc de la solution vers l'électrode, ce qui produit un courant anodique. De même, la réduction se produit lorsque le potentiel de l'électrode de travail devient plus négatif que le potentiel de réduction d'un couple redox. Dans ce cas, les électrons s'éloignent de l'électrode, ce qui donne un courant cathodique (Figure b).

Dans ce travail, la CV a été utilisée pour étudier l'homogénéité et la continuité des films de silice et la porosité (accessibilité des pores) des films de silice mésoporeuse. Les expériences ont été menées dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant une sonde rédox d'hexacyanoferrate de potassium $[Fe(CN)_6]^{3-}$ à 10 mM dans $NaNO_3$ à 0,1M à une vitesse de balayage de 10 mV/s. L'électrode nue ou modifiée par le film a été utilisée comme électrode de travail, l'électrode d'argent/chlorure d'argent Ag/AgCl, comme électrode de référence et la contre-électrode était une bobine de fil de platine. Les mesures ont été effectuées à température ambiante, en utilisant le potentiostat Autolab PGSTAT-204 contrôlé par le logiciel nova.

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante pour caractériser une grande variété de systèmes électrochimiques. L'impédance électrochimique est normalement mesurée en utilisant un petit signal d'excitation (E), de sorte que le signal de réponse (I) est pseudo-linéaire. Dans un système linéaire (ou pseudo-linéaire), la réponse du courant à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde à la même fréquence mais déphasée. Pour obtenir la linéarité dans l'analyse EIS, le signal du potentiel d'excitation doit être généralement dans la gamme de 1 à 10 mV. L'impédance de la cellule (Z) est donnée selon :

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \emptyset)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \emptyset)} \qquad \text{Équation A.16}$$

où E_0 est l'amplitude du signal, I_0 est le signal de réponse, ω est la fréquence radiale, et $\emptyset$ est la phase décalée.

Les spectres d'impédance peuvent être représentés par des diagrammes de Nyquist qui sont composés d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. La Figure 7 montre un tracé de Nyquist pour un spectre d'impédance donné et son circuit électrique équivalent. L'axe Y est négatif et chaque point du tracé de Nyquist est l'impédance enregistrée à une fréquence. La résistance Re (résistance de l'électrolyte) est représentée par l'intersection des spectres d'impédance à haute fréquence avec l'axe des X. L'impédance de Warburg apparaît comme une ligne avec une pente de 45°.

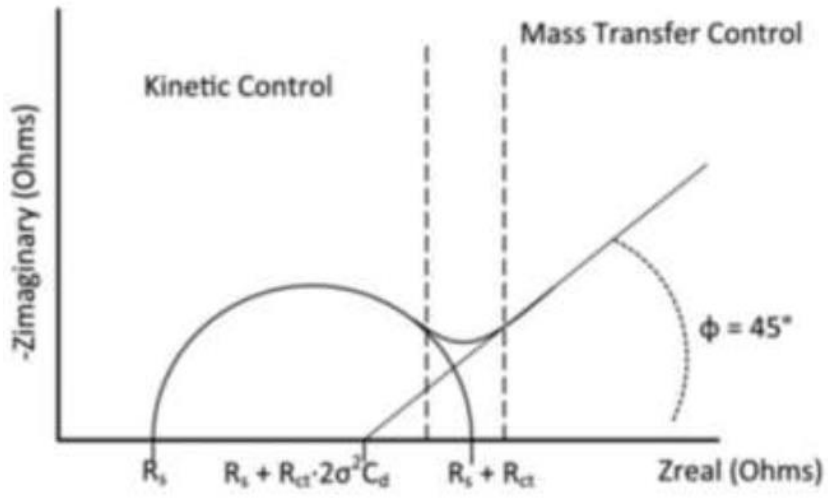


Figure 7 : Exemple de diagramme de Nyquist

Des modèles de circuits électriques équivalents sont utilisés pour interpréter les spectres d'impédance acquis. Un circuit électrique équivalent est un circuit théorique qui conserve toutes les caractéristiques électriques d'un circuit donné. Par exemple :

i. La résistance de l'électrolyte (R_e, Ω) représente la résistance de l'électrolyte

ii. La capacité de la double couche (C_{dl}, µF) représente la capacité d'une double couche électrique, elle existe sur l'interface entre l'électrode et son électrolyte environnant.

iii. L'élément à phase constante (CPE) modélise le condensateur non idéal. L'impédance du CPE peut être écrite : $Z(Q) = Y(i\omega)^{-n}$, Où Y est la constante, i l'imaginaire, ω est la fréquence angulaire et n la composante CPE indiquant la nature physique de l'élément : une valeur proche de 1 indique une capacité imparfaite.

iii. La résistance de transfert de charge (R_{ct}) représente la résistance de transfert de charge à la surface de l'électrode.

iv. La diffusion de Warburg (W) représente la diffusion semi-infinie des ions dans l'électrode.

Dans ce travail, l'EIS a été utilisée pour mesurer la résistance de l'électrolyte afin de calculer la conductivité. Les mesures ont été réalisées en plaçant une pastille entre deux électrodes en acier inoxydable poli dans une cellule de type Swagelok à deux électrodes, assemblée à l'intérieur d'une boîte à gants remplie d'argon. L'impédance a été mesurée au potentiel de circuit ouvert (OCV) dans une gamme de fréquences allant de 7 MHz à 10 Hz avec une amplitude de signal de 20 mV, en utilisant le potentiostat multicanaux VSP 300 (Biologic).

Annexe e : Autres techniques de caractérisation

Analyse Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier a été utilisée d'étudier le procédé d'extraction du PLA dans la poudre synthétisée à partir d'un copolymère à block PEG-PLA. Les spectres IRTF ont été réalisés sur un appareil Spectrum One de PERKIN ELMER

Instruments en mode transmission sur des pastilles de KBr, dans la gamme de nombre d'onde 4000-400 cm^{-1}.

Références

[1] E. Wirth, F. Guitteny, E. Wirth, K. E. P. T. Setaram, and K. E. P. T. Setaram, "Thermogravimétrie," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2014.

[2] F.-Y. Huang, "Thermal Properties and Thermal Degradation of Cellulose Tri-Stearate (CTs)," *Polymers (Basel).*, vol. 4, no. 2, pp. 1012–1024, Apr. 2012, doi: 10.3390/polym4021012.

[3] W. S.-D. z: http://depts. washington. edu/mseuser and undefined 2000, "Characterization of polymers using TGA."

[4] M. J. Rheem, H. Jung, J. U. Ha, S. H. Baeck, and S. E. Shim, "Suspension polymerization of thermally expandable microspheres using low-temperature initiators," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 295, no. 1, pp. 171–180, Jan. 2017, doi: 10.1007/s00396-016-3993-5.

[5] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, I. BEURROIES, P. LLEWELLYN, and R. DENOYEL, "Texture des matériaux divisés - Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux," *Ref TIP580WEB - "Matériaux Fonct. - Matériaux biosourcés,"* May 2017.

[6] T. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and Siemieniewska, "." *Pure. Appl. Chem*, vol. 57, 1985.

[7] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, and G. Maurin, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications," 2013, Accessed: May 28, 2020. [Online]. Available: https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=UOE-ZscCYncC&oi=fnd&pg=PP1&dq=F.+Rouquerol,+J.+Rouquerol,+K.S.W.+Sing,+Adsorption+by+Powders+and+Porous+Solids:+Principles,+Methodology+and+Application&ots=0S1SKAtsfD&sig=H17ONdvypMn32lIUhINRPc3SzWk.

[8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications," *First Ed., Acad. Press London*, 1999, Accessed: Jun. 09, 2020. [Online]. Available: http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=FCL.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=006201.

[9] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, Jan. 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.

[10] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T. J. Osinga, "Thet-curve of multimolecular N2-adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 405–414, Apr. 1966, doi: 10.1016/0095-8522(66)90006-7.

[11] "theses.fr – Maud Barrande , Caractérisation de matériaux poreux pour la séparation de protéines." https://www.theses.fr/2007AIX11050 (accessed Nov. 09, 2022).