



Thèse de Doctorat

Djamel AIDOUD

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : Matière, Molécules Matériaux en Pays de la LoireDiscipline : Chimie des matériauxUnité de recherche : CNRS, UMR 6502, Institut des matériaux Jean ROUXEL

Soutenue le 20 Octobre 2017

Développement de microbatteries tout-solide imprimables intégrant des séparateurs à base de liquides ioniques

JURY

Président du jury	Dominique GUYOMARD, Directeur de recherche, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), IMN, Nantes
Rapporteurs :	Jannick DUCHET-RUMEAU, Professeur, Institut National des Science Appliqués (INSA), Lyon Fréderic LE CRAS, Directeur de recherche, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Bordeaux
Examinateurs :	François TRAN-VAN, Professeur, Université de Tours
Invité(s) :	Delphine GUY-BOUYSSOU, Docteur, Chercheuse industrielle, STMicroelectronics, TOURS
Directeur de Thèse :	Bernard LESTRIEZ, Maitre de conférences, Ecole Polytech'Nantes, IMN, Nantes
Co-directeur de Thèse :	Jean LE BIDEAU, Professeur, Université de Nantes, IMN, Nantes

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Bernard LESTRIEZ et Jean LE BIDEAU pour la confiance qu'ils m'ont porté et pour la qualité des conditions de travail qu'ils m'ont offert tout au long de cette thèse. Je souhaite les remercier aussi pour l'indépendance dans le travail qu'ils m'ont laissé ainsi que pour leurs conseils avisés.

Je remercie Dominique GUYOMARD, directeur de l'équipe ST2E, pour l'expertise qu'il apporte à tous les projets de l'équipe ainsi que pour sa considération envers tous les thésards. Je voudrais aussi remercier Delphine GUY-BOUYSSOU pour le suivi et l'intérêt porté à mon travail tout au long du projet TOURS 2015.

Je souhaite remercier conjointement Mme Jannick DUCHET-RUMEAU, Mr Frederic LE CRAS ainsi que Mr Francois TRAN-VAN pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de mon travail de thèse.

Un très grand merci à toutes les personnes de l'institut des matériaux Jean Rouxel qui maintiennent une qualité de vie au laboratoire essentielle au bon déroulement de chaque thèse.

Un grand merci à Pierre – Emmanuel DELANNOY pour avoir partagé mon bureau pendant 3 ans. Merci pour toutes ces discussions scientifiques et pour tous les fous rires partagés pendant ces longues années. Merci à Sophia qui nous a rejoints par la suite et qui a partagé notre esprit et nos délires. Be brave my friends !

Un merci à Nicolas senior, Nathalie, Henry, Pablo, Nicolas Junior, Alexandre, Anne-Lise, Stéphanie, Gaëtan, Leonard, Magali, Jean-Marie, Vincent, Zouina, Christophe, Allia, Elise et Yohan pour l'excellent accueil et la bonne ambiance qui règne au sein de l'équipe ST2E.

Une pensée particulière à mes parents, mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de mes études.

Un merci à mes amis membres de la T.Q., à tous mes amis tourangeaux, poitevins, bouguenaisiens, aux copains du Saint Jo Volley-ball. Une très grosse pensé à Michel, Thibaut, Quentin et John pour avoir fait mentir l'expression « loin des yeux, loin du cœur ».

Et pour terminer, je voudrais remercier celle qui partage ma vie, Chloë Raffele, pour son soutien, ses encouragements et son inspiration quotidienne.

Table des matières

I. INTRODUCTION GENERALE	1
I.1. CONTEXTE GENERAL	2
I.2. Les batteries au lithium	
I.2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	3
I.2.2 CARACTERISTIQUES D'UNE BATTERIE AU LITHIUM	4
I.2.2.1 GENERALITES	4
I.2.2.2 LES MATERIAUX D'ELECTRODES	7
I.2.3 APPLICATIONS DES BATTERIES AU LITHIUM	
I.3 LES MICROBATTERIES	
I.4 CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THESE	
I.4.1 CONTEXTE INDUSTRIEL	12
I.4.2 LA MICROBATTERIE <i>ENFILMTM</i>	12
I.4.3 OBJECTIFS DE LA THESE	13
I.4.4 Plan du manuscrit	15
II. ART ANTERIEUR	16
II.1 ETAT DE L'ART DES ELECTROLYTES	
II.1.1 LES ELECTROLYTES LIQUIDES	17
II.1.2 LES ELECTROLYTES SOLIDES	19
II.1.3 L'ELECTROLYTE SOLIDE IONOGEL	22
II.1.3.1 GENERALITES	22
II.1.3.2 PROPRIETES DE TRANSPORT DES IONOGELS	23
II.2 LES MICROBATTERIES PAR IMPRESSION	
II.3 ASPECTS EXPERIMENTAUX	
II.3.1 SYNTHESE DES IONOGELS PAR PHOTOPOLYMERISATION	29
II.3.2 EFFET INHIBITEUR DE L'OXYGENE	31
II.3.3. FABRICATION DES IONOGELS PHOTOPOLYMERISES.	32
II.3.4 FABRICATION DES BATTERIES LITHIUM METAL AVEC ELECTROLYTE IONOGEL	
II.4 TECHNIQUE DE CARACTERISATION	
II.4.1 MESURE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DES IONOGELS	34
II.4.2 MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT DE LITHIUM	35
II.4.3 CYCLAGE GALVANOSTATIQUE	

III. DEVELOPPEMENT D'ELECTROLYTE IONOGEL POUR MICROBATTERIE

III.1 OBJECTIFS	. 40
III.2 ETUDES ANTERIEURES	. 40
III. 3 ETUDE PRELIMINAIRE	. 40
III.3.1. RESULTATS PRELIMINAIRES	40
III.3.2 Conclusion de l'etude preliminaire	43
III.4 FORMULATION DE IONOGEL PHOTOPOLYMERISE	. 44
III.4.1 Choix des monomeres	44
III.5 CONCLUSIONS	. 50

IV.1 OBJECTIFS DU CHAPITRE	72
VI.2 ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES BATTERIES LFP/IONOGEL/LI ET DE L'INTERFACE	73
VI.3 CONCLUSION	75

V.1 OBJECTIFS DU CHAPITRE	107
V.2 L'IMPRIMANTE DIMATIX ET LE DE DEPOT PAR IMPRESSION JET D'ENCRE	108
V.2.1 L'IMPRIMANTE DIMATIX	108
V.2.2 STRATEGIE DE REALISATION DES MICROBATTERIES PAR IMPRESSION	110
V.2.3 ETUDE RHEOLOGIQUE DES PRECURSEURS DE IONOGELS	111
IV.3 ETUDE DE L'IMPRESSION DE MICROBATTERIES TOUT SOLIDE INTEGRANT UN ELECTROLYTE IONOGEL SOLIDE	112
IV.4 CONCLUSION	115
VI. CONCLUSION GENERALE	116
BIBLIOGRAPHIE	116
ABSTRACT	116
RESUME	116

Liste des abréviations du manuscit

IL : Liquide ionique LFP: LiFePO4 LCO: LiCoO2 $LTO: Li_4Ti_5O_{12}$ EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique Li+: Cation lithium Li : Lithium métallique t_{Li+} : Nombre de transport des ions lithium PEO : Poly (oxyde d'éthylène) EO : Groupement ethoxyle BEMA : Bisphénol A éthoxylate diméthacrylate BEDA : Bisphénol A éthoxylate diacrylate PEGMA : Polyéthylène glycol méthacrylate PEGA : Polyéthylène glycol acrylate TMPTA : trimethylolpropane triacrylate ETPTA : Tryméthylolpropanol triacrylate éthoxylate (Masse molaire = 428 g.mol⁻¹) ETPTA₅ : Tryméthylolpropanol triacrylate éthoxylate (Masse molaire = 912 g.mol⁻¹) HDDA: 1,6 Hexanediol diacrylate PEODA : Poly (oxyde d'éthylène) diacrylate **PYR** : Cation pyrrolidinium TFSI: Anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide LiTFSI : lithium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide LiPON : Phosphate de lithium nitruré PVD : Dépôt physiques en phase vapeur

GPE : Electrolyte polymère gélifié

I. Introduction générale

I.1. Contexte général

La production et l'acheminement de l'énergie est un enjeu majeur du développement humain pour les prochaines décennies. L'accroissement de la population mondiale, qui selon les estimations devrait atteindre 10 milliards d'humains d'ici 2050 [1], s'accompagnera inéluctablement d'une explosion de la demande énergétique. Parallèlement à cela, un second défi s'ajoute au premier, celui de l'écologie. Le climat ainsi que la biodiversité sont menacés par la pollution et les rejets de CO_2 engendrés par l'utilisation des hydrocarbures en tant que source principale d'énergie. En effet, l'approvisionnement énergétique mondial est aujourd'hui encore très majoritairement d'origine fossile. En 2015, le pétrole, le charbon et le gaz sont à l'origine de 80% de la production mondiale d'énergie brute [2].

Des solutions existent pour une production d'énergie plus écologique. Le photovoltaïque, l'éolien ou le marémoteur sont des sources crédibles d'énergie qui génèrent peu de pollution. Cependant la production d'énergie renouvelable actuelle reste faible, elle représente moins de 2% de la production mondiale [2]. De plus, la production est souvent dépendante du climat ou des conditions extérieures (cycle jour/nuit, vent, marrée ou ensoleillement) et n'est donc pas continue. De ce fait, actuellement, alimenter un réseau électrique global n'est pas envisageable seulement avec de l'énergie renouvelable. Une des solutions à ce problème consiste à stocker les énergies renouvelables produites lorsque les conditions sont favorables. Elles pourront ensuite être utilisées pour alimenter divers appareils ou pour compléter l'approvisionnement électrique existant. Pour répondre à ce besoin de stockage, les batteries au lithium sont actuellement les plus performantes. Cette technologie possède une densité d'énergie élevée, une bonne cyclabilité ainsi qu'une absence d'effet mémoire.

Par ailleurs, la transition ne doit pas s'appliquer seulement aux moyens de production mais aussi aux moyens de consommation. La problématique écologique implique le remplacement des technologies thermiques polluantes (telles que les moteurs à essence et diesel) par des dispositifs technologiques tout électrique idéalement alimentés en énergie renouvelable. En utilisant les batteries au lithium comme vecteur d'acheminement de l'énergie électrique, il est désormais possible d'alimenter des voitures électriques. De par la facilité de leur dimensionnement, les batteries au lithium ont su aussi s'imposer dans beaucoup de dispositifs nomades tels que les ordinateurs, les montres connectées ou les smartphones.

Avec l'omniprésence de la microélectronique dans notre quotidien, l'avènement du *Big Data* et le développement de *l'Internet des objets*, les batteries au lithium vont devoir relever un nouveau défi, celui de la miniaturisation. Les estimations annoncent pour 2025 plus de 150 milliards d'objets connectés à Internet [3], tels que des lunettes, des étiquettes RFID ou toutes sortes de micro-capteurs (température, pression, humidité...). Tous ces appareils nécessiteront une source d'énergie adaptée à leur échelle. Pour anticiper et répondre à ce futur besoin, des microbatteries au lithium sont aujourd'hui en développement.

I.2. Les batteries au lithiumI.2.1 Principe de fonctionnement

Un accumulateur est un dispositif électrochimique qui permet de stocker de manière réversible de l'énergie électrique. Elle est composée de deux électrodes, une positive et une négative, déposées sur des collecteurs de courant et séparées par un électrolyte. Les électrodes d'une batterie au lithium utilisent généralement des matériaux actifs solides et cristallins. Ces matériaux, dits d'intercalation, possèdent la capacité d'insérer et de désinsérer des ions lithium à l'intérieur des sites vacants de leurs structures. L'électrolyte, qui peut être un matériau solide ou un solvant liquide, dans tous les cas contenant un sel de lithium, sert de conducteur ionique aux ions lithium ainsi que d'isolant électrique entre les deux électrodes.

Il existe deux technologies de batterie au lithium : celle dite Lithium-ion et celle dite Lithium-métal (figure 1).



Figure 1 : Schéma d'une batterie et représentation du fonctionnement d'une batterie Lithium-ion et Lithiummétal en charge et décharge

Dans le cas de la technologie Lithium-ion, les deux électrodes sont composées de matériaux d'intercalation. En charge, l'électrode positive subit une réaction d'oxydation couplée à une désinsertion des ions lithium de sa structure. Les ions lithium migrent à travers l'électrolyte et viennent ensuite s'insérer à l'intérieur de la structure de l'électrode négative, qui subit parallèlement une réaction de réduction. Durant la décharge, on observe le phénomène inverse : l'oxydation et la désinsertion du lithium se produisent à la négative, et parallèlement la réduction et l'insertion du lithium se produisent à l'électrode positive.

Dans le cas de la technologie Lithium-métal, l'électrode négative est constituée de lithium métallique. En charge, le fonctionnement est similaire à celui de la batterie Lithium-ion, à l'exception des ions lithium qui ne s'insèrent pas mais se réduisent à la surface de l'électrode négative pour reformer du lithium métal. En décharge, le lithium s'oxyde à la négative puis diffuse à travers l'électrolyte et s'insère à l'intérieur de la positive qui est réduite.

Il est à noter que la viabilité de la technologie Lithium-métal est liée à la maîtrise de la croissance dendritique du lithium à la surface de l'électrode négative de lithium durant la charge. Ces dendrites peuvent traverser l'électrolyte et générer alors un courtcircuit de la batterie qui engendre une défaillance critique de la batterie.

Les électrodes positives ou négatives à insertion peuvent être des couches de matériaux actifs denses, ou bien des électrodes composites poreuses. Les électrodes denses souffrent de la mauvaise diffusion des ions lithium dans leur structure quand leur épaisseur est trop élevée. En effet, les ions lithium proches du collecteur de courant se désinsèrent et se réinsèrent plus difficilement que ceux présents en surface de la couche. De ce fait, on les retrouve généralement sous forme de couche mince (typiquement quelques micromètres) dans des dispositifs de faible énergie tels que les microbatteries. Plus généralement, on trouve les couches actives sous forme d'électrodes composites poreuses. Elles sont formées de grains de matière active possédant une dimension allant de la centaine de nanomètres jusqu'à quelques micromètres, mélangés avec une poudre d'un additif conducteur électronique. Ces grains sont liés entre eux par l'ajout d'un liant polymère qui donnera une tenue mécanique à l'électrode. Il résulte de la taille limitée des grains de matière active que les performances des électrodes composites poreuses sont moins limitées par le transport dans la matière active que les électrodes denses. Les performances des électrodes composites poreuses dépendent de la qualité du transport des ions et des électrons dans l'environnement des grains de matière active.

I.2.2 Caractéristiques d'une batterie au lithium

I.2.2.1 Généralités

Une batterie au lithium est caractérisée par plusieurs grandeurs.

La capacité

Il s'agit de la quantité d'énergie qu'elle peut stocker. Celle-ci est calculée en mesurant le courant total débité ou emmagasiné par la batterie au cours de sa charge ou de sa décharge :

$$Q = I.t \tag{1}$$

Q représentant la capacité de la batterie, I le courant traversant la batterie, et t le temps de fonctionnement. Cette valeur est exprimée en Coulomb (C) ou en Ampère heure (A.h). Elle est souvent rapportée à la masse ou au volume de la batterie (on parle alors de capacité spécifique) et peut être exprimée en A.h.kg⁻¹ ou A.h.L⁻¹. La capacité d'une batterie dépend principalement de la capacité théorique des matériaux actifs (figure 2) qui compose ses électrodes ainsi que de leurs grammages. Le grammage d'une électrode représente la quantité de matériaux par unité de surface d'une électrode, exprimée en mg.cm⁻². Dans le jargon de l'homme ou la femme du métier, le grammage fait aussi référence à la capacité surfacique en A.h.cm⁻².

La capacité Q, restituée par la batterie, dépend fortement du régime de courant à laquelle elle se charge et se décharge. On peut exprimer la capacité restituée en fonction du régime comme :

$$Q = Q_0 - kI_m \tag{2}$$

 Q_0 représente la capacité totale de la batterie rapportée à la masse de matériau actif exprimée en A.h.g⁻¹. I_m est le courant spécifique de charge/décharge rapporté à la masse de matériau actif exprimé en mA.g⁻¹. k est un facteur exprimé en heure, il tient compte de la perte de capacité avec l'augmentation du courant. Fongy et al [4–6] ont montré que la perte de capacité est due aux limitations de diffusion ionique des ions lithium dans l'électrolyte ou l'électrode, et aux limitations électriques dues aux effets résistifs aux interfaces ou aux contacts inter-grains. A faible régime, ces limitations sont très faibles et la capacité resituée est proche de la capacité théorique du matériau. Le facteur k, qui tient compte des limitations, possède une composante électrique k_e et ionique k_i [4]. Il peut être explrimé en première approximation comme suit :

$$k = k_i + k_e = \frac{L^2}{3D_0\varepsilon^{\alpha}} + k_e \qquad (3)$$

où L représente l'épaisseur de l'électrode, D_0 le coefficient de diffusion des ions lithium dans l'électrolyte, ε le pourcentage de porosité de l'électrode, et α le coefficient de Bruggeman lié à la tortuosité de l'électrode[7,8]. La détermination de k_e et k_i permet de déterminer la part des limitations électriques et ioniques dans la perte de capacité de la batterie.

Le potentiel à circuit ouvert (Vocv)

Il correspond à la différence de potentiel électrochimique à l'équilibre thermodynamique entre les deux électrodes de la batterie. Ce paramètre peut être ajusté par le choix des matériaux actifs qui constitueront les électrodes de la batterie [9] (figure 2).



Figure 2 : Potentiel et capacité des différents matériaux d'électrodes positive et négative communément utilisés dans les batteries au lithium[9].

Les potentiels des différents matériaux actifs sont exprimés par rapport au potentiel de l'électrode de lithium métallique (-3.04 V par rapport à l'électrode standard de référence à l'hydrogène). Le LiFePO₄ (LFP) ainsi que LiCoO₂ (LCO) sont deux des matériaux les plus utilisés pour constituer l'électrode positive. Le LiFePO₄ possède un potentiel et une capacité théorique de respectivement 3.4V et de 170 mA.h.g^{-1} ; ces mêmes valeurs sont de 3.9V et 150 mA.h.g^{-1} pour le LiCoO₂. En associant une électrode positive de LiFePO₄ à une électrode négative de Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) possédant un potentiel et une capacité théorique de 1.55V et 175 mA.h.g^{-1} , on peut par exemple obtenir une batterie LiFePO₄/ Li₄Ti₅O₁₂ avec un potentiel de fonctionnement de 1.9V. En jouant sur la composition des matériaux d'électrode, on peut donc dimensionner le potentiel de la batterie à l'application souhaitée. En utilisant du lithium métallique pour constituer l'électrode négative, on réussit à obtenir une batterie avec un potentiel de fonctionnement égal à celui de l'électrode positive.

De plus, le potentiel à circuit ouvert de la batterie permet de définir l'énergie de la batterie. En effet, celle-ci est calculée à courant constant par le produit de la différence de potentiel moyen entre les deux électrodes (ΔV), multiplié par le courant délivré par la batterie :

$$Energie = I. \Delta V \tag{4}$$

Très généralement, le potentiel entre les deux électrodes durant la décharge de la batterie à courant constant n'est pas égal à la différence de potentiel à l'équilibre entre les deux électrodes. Ceci est dû à la présence des phénomènes cinétiques et résistifs qui vont générer une diminution du potentiel dite potentiel de polarisation[10] (V_{polarisation}) :

$$\Delta V = V_{OCV} - V_{polarisation} \tag{5}$$

Ce potentiel de polarisation tient compte de la cinétique de transfert de charge à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte (V_{TC}), des limitations de diffusion des espèces dans l'électrolyte ou les matériaux actifs (V_{diff}), de la résistance de la batterie (R_b) liée à la résistance interne de ses composants (électrodes et électrolyte), et de la résistance de contact entre les différentes couches de la batterie.

$$V_{polarisation} = V_{TC} + V_{diff} + R_b I \qquad (6)$$

La durée de vie

Elle correspond au nombre de cycles que peut effectuer la batterie avant de perdre une quantité définie de sa capacité initiale. En fonction de l'application visée, cette limite peut varier. Par exemple, dans le cas des véhicules électriques la limite est fixée à 20% de perte de la capacité initiale, alors que dans le cas d'applications nomades elle peut atteindre 50%. La perte de capacité au cours du cyclage est due au vieillissement de la batterie dont les origines peuvent être multiples :

- le vieillissement structural des matériaux d'électrodes qui au fur et mesure n'insèrent plus autant de lithium
- le vieillissement morphologique des électrodes, avec notamment la perte de contacts électriques
- le vieillissement des interfaces électrodes/électrolyte qui voient leurs qualités se dégrader au cours du cyclage
- des réactions parasites indépendantes du cyclage, notamment l'oxydation ou la réduction des constituants de l'électrolyte.

I.2.2.2 Les matériaux d'électrodes

Les matériaux d'électrodes (figure 2), appelés aussi matières actives, sont le siège de l'activité électrochimique de la batterie. C'est au sein de leurs structures que les ions lithium s'insèrent et se désinsèrent conjointement à la libération ou la captation d'un électron par les cations du matériau. Ils sont classés en deux catégories : les matériaux pour électrode positive et ceux pour électrode négative. La différenciation entre les deux catégories de matériaux se fait via leur potentiel par rapport au potentiel de l'électrode de lithium métallique. Les matériaux d'électrode positive possèdent des potentiels compris généralement entre 3V et 4V par rapport au lithium, alors que les matériaux d'électrode négative se situent entre 0V et 1,5V.

On les différencie aussi en fonction du type de mécanisme de réaction des ions lithium avec ces matériaux. Il existe trois types de matériaux connus : les matériaux à formation d'alliage, les matériaux de conversion et les matériaux d'insertion (appelés aussi matériaux d'intercalation). Les matériaux à formation d'alliage fonctionnent par combinaison du lithium avec un élément métallique (silicium, aluminium, étain, plomb...) constitutif de ce matériau. Cette réaction se fait dans la limite de solubilité du lithium dans l'élément métallique et engendre une importante expansion volumique du matériau (dans le cas du silicium, elle peut atteindre 280%). La réaction de formation d'alliage se faisant à des potentiels proches de celui de l'électrode de lithium, ces matériaux sont utilisés dans les électrodes négatives.

Les matériaux de conversion sont étudiés depuis 2000 [11,12]. Ce sont soit des oxydes, soit des sulfures, soit des nitrures, soit des phosphures, soit des fluorures ou des hydrures de métaux de transition. La réaction de ces matériaux avec le lithium engendre une modification profonde de leurs structures en nanoparticules métalliques de type Li_nX (X = O, S, P, F, H ...). Leur intérêt provient de leur capacité spécifique très élevée [13–15] (audelà de 300 mA.h.g⁻¹).

Les matériaux d'insertion fonctionnent via l'insertion de lithium dans les canaux ou dans les plans de leurs structures accessibles aux ions lithium. Ce mécanisme se fait sans modification de leur structure initiale. Ils peuvent être composés d'oxydes de métaux de transition comme le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour les électrode négative ; ou le LiNiO_2 , le LiCoO_2 , ou le LiMn_2O_4 , à l'électrode positive. On trouve aussi le graphite et des matériaux polyanioniques comme le LiFePO_4 . Le LiCoO_2 et le LiFePO_4 font partie des matériaux d'électrodes positives les plus utilisés actuellement.

LiCoO₂ peut être synthétisé sous deux phases différentes. L'obtention de chacune des phases dépend de la synthèse et surtout du recuit du matériau. La première phase, appelée phase « basse température », est obtenue lorsque le recuit est effectué entre 400 et 600°C. Cette phase possède une structure dite spinelle de type Li₂Co₂O₄ [16]. La deuxième phase, appelée phase « haute température », est obtenue lorsque le recuit est effectué au-delà de 700°C. Elle adopte une structure lamellaire formée de feuillets d'oxyde de cobalt entre lesquels les ions lithium viennent s'insérer préférentiellement [17] (figure 3). Du point de vue électrochimique, la phase « haute température » est privilégiée car elle présente les meilleures performances [18]. Elle possède cependant une limitation quant à sa delithiation. En effet, au-delà d'une certaine delithiation (x > 0.55 dans Li_{1-x}CoO₂), des modifications structurales apparaissent et elles engendrent une perte irréversible de la capacité du matériau. Sur sa gamme de lithiation (0 < x < 0.55 dans Li_{1-x}CoO₂), le LiCoO2 fonctionne entre 3V et 4.2V avec un potentiel moyen de fonctionnement de 3.9V (figure 3). Il possède une capacité théorique de 150 mA.h.g⁻¹ et une densité de 5.06.



Figure 3 : (a) Structure cristallographique [17] et (b) évolution du potentiel en charge/décharge du $LiCoO_2[19]$ en phase « haute température »

Le LiFePO₄ est un matériau d'électrode peu cher et très performant. Il possède une structure cristalline de type olivine (figure 4) où le lithium s'insère et se désinsère dans les canaux présents dans sa structure [20]. A l'état déchargé, c'est la phase LiFePO₄ qui est prédominante dans le matériau. Durant la charge, le lithium se désinsère et il coexiste alors deux phases : LiFePO₄ et FePO₄ toutes deux très stables. En fin de charge, c'est la phase FePO4 qui est prédominante dans le matériau. Durant la décharge, le lithium s'insère jusqu'à obtenir de nouveau, en fin de décharge, une phase dominante LiFePO₄. Ce mécanisme d'insertion/désinsertion biphasé donne lieu à un plateau de potentiel en charge et en décharge situé aux alentours de 3.45V [21]. Il possède cependant une conductivité électrique assez faible, ce qui limite ses performances en puissance. On enrobe généralement les grains de LiFePO₄ d'une fine couche de carbone [22] conducteur afin d'améliorer sa conductivité électrique et ses performances en puissance. Il possède une capacité théorique de 170 mA.h.g⁻¹ et une densité de 3.5.



Figure 4 : Structure cristallographique et évolution du potentiel en charge / décharge du LiFePO4[21]

I.2.3 Applications des batteries au lithium

Depuis leur commercialisation en 1991 par Sony, les batteries au lithium ont su s'implanter sur le marché pour devenir la technologie principale du stockage de l'énergie. Elles ont supplanté les technologies concurrentes (figure 5)[23] et se sont imposées dans la grande majorité des applications nomades et stationnaires.



Figure 5 : Diagramme de Ragone représentant l'énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique des différentes technologies de stockage[23].

Concernant les applications qui requièrent beaucoup d'énergie, comme les véhicules électriques, la technologie Lithium-métal est très adaptée. Ces batteries sont implantées dans les voitures *Bluecar* par exemple, commercialisées par la société Blue*Solution* [24]. La batterie LMP® de Blue*Solution* possède une capacité de 30 kWh, ce qui permet au véhicule une autonomie de 250 km en cycles urbain.

Mais plus généralement, c'est la technologie Lithium-ion qui s'est imposée dans la plupart des dispositifs (figure 6) : dans des stations de stockage d'énergie renouvelable [25], dans les smartphones et les ordinateurs portables, ou dans des dispositifs plus réduits comme les montres connectées. L'absence de lithium métallique dans ces batteries les rend plus sûres et donc plus utilisées.



Figure 6: Capacité et dimension de différents dispositifs de stockage d'énergie fonctionnant avec la technologie Lithium-ion. 1) Station de stockage Intension Max commercialisée par Saft. 2) Batterie d'ordinateur portable et 3) batterie de smartwatch.

1.3 Les microbatteries

Les microbatteries sont des micro-dispositifs de stockage de l'énergie possédant une capacité réduite et adaptée à des objets nécessitant peu d'énergie pour fonctionner. Les premières microbatteries ont été développées dans les années 80 par Hitachi [26]. Puis le premier prototype académique de microbatterie a été publié par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) [27].

Même si le principe de fonctionnement des microbatteries est similaire aux batteries de tailles conventionnelles, elles possèdent des particularités. Tout d'abord leur dimension : elle est de l'ordre du cm² pour une épaisseur n'excédant pas quelques centaines de micromètres. Contrairement aux batteries classiques utilisant des électrolytes liquides ou polymères, celles-ci utilisent des électrolytes solides. Enfin, elles fonctionnent principalement avec une électrode négative de lithium métallique (figure 7).

Elles sont majoritairement fabriquées par dépôt successif de couches minces via des techniques physiques en phase vapeur (PVD, *Physical Vapor Deposition*). L'avantage de la PVD est sa maturité technologique. Cette technique de fabrication est aujourd'hui majoritairement utilisée dans l'industrie de la microélectronique ou du revêtement métallique. Cependant, elle reste très onéreuse. Les machines de dépôt ont généralement un coût et une consommation énergétique très élevés, elles nécessitent des entrepôts adaptés et une maintenance constante. Ce procédé n'est rentable que pour des productions industrielles à très grande échelle.



Figure 7 : Schéma en coupe d'une microbatterie tout solide en couches minces.

I.4 Contexte et objectifs de la thèse

I.4.1 Contexte industriel

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet d'investissement d'avenir "TOURS 2015", démarré le 1^{er} janvier 2012, porté par l'entreprise STMicroelectronics. L'objectif principal de ce projet était d'installer une ligne de production de microbatteries tout solide par PVD sur leur site industriel de Tours. Aujourd'hui (2017), cette ligne est active. Grâce à elle, STMicroelectronics est un des seuls acteurs industriels capable de produire des microbatteries à grande échelle avec une visée de production de l'ordre du million d'unités par an.

I.4.2 La microbatterie EnFilm[™]

Actuellement, STMicroelectronics commercialise la microbatterie $EnFilm^{TM}$ (figure 8). Elle est composée de collecteurs de courant en platine, d'une électrode positive de LiCoO₂ (8 µm, 0.3 mA.h.cm⁻²) et d'un électrolyte solide (2 µm) de composé d'un phosphate de lithium nitruré (LiPON) déposés par pulvérisation magnétron radiofréquence. L'électrode négative est faite d'une couche de lithium métallique (8 µm) déposée par évaporation sous vide. Le temps de fabrication d'un lot de microbatteries EnFilmTM est de l'ordre d'un mois. Elle possède une épaisseur de 220 µm pour une surface de 2.9 cm². Cette batterie délivre une capacité de 700 µA.h entre 3 et 4.2V pendant 4000 cycles [28]. Initialement, elle a été mise au point via une collaboration avec la start-up américaine *Front Edge Technology* (Californie, USA) qui a élaboré les premiers prototypes de cette microbatterie à une échelle semi-industrielle.

A l'heure actuelle, le développement des microbatteries est freiné par leur coût (5€/unité fin 2017) [29,30]. Les matériaux ainsi que les procédés de dépôt physique utilisés génèrent un prix élevé, ce qui classe les microbatteries EnFilmTM au rang de produit de luxe. Pour améliorer leur compétitivité, il est nécessaire de faire baisser leur prix.



Figure 8: A gauche, vue éclatée de la microbatterie EnFilmTM, à droite image réelle de la microbatterie.

I.4.3 Objectifs de la thèse

L'objectif central de cette thèse est de mettre au point des microbatteries tout solides à technologie lithium-métal via des procédés et des matériaux à faibles coûts, compatibles avec une production à grande échelle. Pour cela, la solution proposée par l'IMN fut d'utiliser les techniques d'impression telles que le jet d'encre. Ce procédé rapide et peu onéreux permettrait de réduire fortement les coûts et les temps de production actuels. De précédents travaux ont été menés à l'IMN sur l'impression de microbatterie tout solide. Ces travaux, qui se sont déroulés dans le cadre de la thèse de Pierre-Emmanuel DELANNOY (2013) [31–33], ont posé les bases sur lesquelles s'appuie ce travail de thèse. Depuis quelques années, l'IMN développe des formulations d'encre d'électrode pour batterie ainsi que des matériaux solides conducteurs ioniques appelé ionogels.

Les encres d'électrodes sont composées d'un mélange de poudre de matière active, d'additif conducteur électronique et d'un liant polymère dispersés dans un solvant tel que de l'eau ultra pure. Cette suspension liquide, après dépôt et évaporation du solvant, laisse place à une électrode solide. Les ionogels sont quant à eux des matériaux solides fabriqués par confinement d'un liquide ionique. Ces derniers sont des sel fondus à température ambiante, ils ont démontré leurs bonnes performances en tant qu'électrolytes liquides pour batterie au lithium [34–36]. Les ionogels sont formés à partir d'un précurseur liquide composé du liquide ionique que l'on souhaite confiner, dans lequel on solubilise des monomères organiques ou inorganiques qui formeront, après polyaddition ou polymérisation, le réseau confinant qui donnera ses propriétés de solide au ionogel.

Pierre-Emmanuel DELANNOY a montré dans sa thèse que l'impression d'encre d'électrode et de ionogel à réseau confinant de silice est possible. En combinant ces deux matériaux, il a aussi démontré la fabrication d'empilements électrode/ionogel par impression jet d'encre.

Cependant, les ionogel à base de silice possèdent un temps de solidification pouvant dépasser 24 heures du fait de la lenteur de la réaction de polycondensation des monomères de silice. A cela s'ajoute des dégagements de vapeurs nocives (méthanol) durant la réaction de polycondensation. Ces effets font que les ionogels à base de silice ne sont pas parfaitement adaptés à une production industrielle rapide. Gerbaldi et al [37] ont montré qu'il est possible de réduire le temps de solidification des ionogels à quelques minutes, sans émission de vapeur nocive, en utilisant des monomères acrylates à la place de précurseurs de silice, et un procédé ultra rapide de polymérisation : la photopolymérisation. On obtient alors des ionogels à matrice polymère.

Le premier objectif de cette thèse est de développer un électrolyte solide ionogel imprimable par photopolymérisation, qui pourrait être un candidat de substitution au LiPON dans les microbatteries EnFilmTM. Ce matériau doit répondre à un cahier des charges précis : être imprimable, solidifiable après dépôt, et intégrable au procédé d'assemblage ainsi qu'au fonctionnement d'une batterie. Les ionogels photopolymerisés étant des électrolytes obtenus à partir de précurseur liquide solidifiable, ils répondent parfaitement à ce cahier des charges. Une fois formulé, ce matériau sera caractérisé pour évaluer ses performances en tant qu'électrolyte pour microbatterie au lithium.

DELANNOY Pierre-Emmanuel a aussi montré que les empilements électrode/ionogel silice ont une mauvaise cyclabilité à cause de la qualité de l'interface ionogel silice/lithium métallique. En effet, le ionogel étant un matériau possédant une certaine dureté, le contact solide/solide entre le ionogel et le lithium n'est pas optimal. Cela génère une forte résistivité à cette interface, ce qui empêche la batterie de cycler correctement. La solution à ce problème consistait en l'ajout manuel d'un séparateur en fibre de verre imbibé de liquide ionique entre le ionogel et l'électrode de lithium. Ceci n'étant pas compatible avec la production de microbatteries tout solide, cette solution n'a pas été retenue. L'utilisation de ionogels à matrice polymère, formant ainsi un solide mou, doit permettre de réaliser un meilleur contact à interface avec le lithium.

Le deuxième objectif de cette thèse est de caractériser les performances électrochimiques des batteries incorporant un électrolyte ionogel photopolymerisé ainsi que d'étudier l'interface entre les ionogels photopolymerisés et l'électrode de lithium métallique.

Enfin, le dernier objectif concerne l'utilisation de l'impression jet d'encre dans la fabrication des microbatteries. Son développement est présenté en deux temps. Le premier aborde seulement le remplacement du LiPON de la microbatterie EnFilm[™] par notre électrolyte ionogel imprimé. Le second expose l'impression de la microbatterie complète. Ici, nous ne développerons pas la formulation des électrodes imprimables. Elle est l'objet du travail postdoctoral associé au projet TOURS 2015 mené par Pierre-Emmanuel DELANNOY, avec lequel nous avons collaboré. Les électrodes imprimées, qui ont été développées, furent associées à notre électrolyte ionogel déposé par impression pour fabriquer un prototype de microbatterie tout solide fabriqué par impression jet d'encre.

I.4.4 Plan du manuscrit

Dans ce manuscrit de thèse sur articles, les chapitres sont composés d'un article scientifique publié ou soumis regroupant les principaux résultats scientifiques, et d'un résumé en français des résultats marquants de l'article, ainsi que les résultats annexes.

Le chapitre 2 présente un état de l'art des électrolytes pour batteries au lithium ainsi qu'un état de l'art des microbatteries par impression. Dans ce chapitre sont également introduits les aspects expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisées durant cette thèse.

Le chapitre 3 présente le travail effectué sur la formulation d'électrolyte de type ionogel dans le but d'optimiser principalement ses propriétés de transport.

Le chapitre 4 présente l'étude de la cyclabilité des ionogels en batterie lithium métal ainsi que l'étude de son affinité avec l'électrode de lithium métallique, mettant en avant une possible influence de l'adhésion à l'interface entre le ionogel et le lithium sur la réversibilité du processus de dissolution/déposition du lithium.

Le chapitre 5 présente le travail d'intégration des ionogels aux microbatteries EFL700 et l'impression des microbatteries tout solide.

II. Art antérieur

Le développement d'un électrolyte solide pour batterie étant une partie importante de ce travail de thèse, nous présentons tout d'abord dans ce chapitre un état de l'art des électrolytes communément utilisés dans le domaine des batteries au lithium. Puis nous introduirons les électrolytes développés dans ce travail, les ionogels, ainsi qu'un état de l'art concernant la technique de dépôt par impression utilisée pour fabriquer soit des parties soit la batterie entière.

Ensuite, nous introduirons les aspects expérimentaux concernant la synthèse et la fabrication des ionogels photopolymerisés et la fabrication des batteries avec un électrolyte ionogel. Enfin, nous introduirons les principales techniques de caractérisations utilisées dans ce travail de thèse.

II.1 Etat de l'art des électrolytes

L'électrolyte est un composant clef de la batterie au lithium. C'est lui qui assure la conduction des ions lithium d'une électrode à l'autre et qui isole électriquement ces dernières. Il doit aussi :

- être compatible avec les matériaux d'électrode
- être stable électrochimiquement sur la fenêtre de potentiel de travail de la batterie
- être stable thermiquement à la température de fonctionnement de la batterie et éventuellement supporter un solder reflow dans le cas d'une intégration à un circuit électronique.
- posséder une conductivité des ions lithium la plus élevée possible et une conductivité électrique la plus faible possible
- être facilement mise en forme, recyclable et peu cher

Les électrolytes pour batterie au lithium sont classés en deux familles : les liquides et les solides.

II.1.1 Les électrolytes liquides

Les électrolytes les plus répandus sont des solvants organiques, à base de mélange de carbonates (figure 9), dans lesquels on dissout un sel de lithium. Les composants généralement utilisés dans ces mélanges sont le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de propylène (PC). Ils possèdent des conductivités ioniques élevées [38,39] (de l'ordre de 10 mS.cm⁻¹ à 25°C), une bonne stabilité électrochimique et ils sont peu onéreux. Néanmoins, ils sont volatiles, inflammables et leur utilisation réduit la sécurité de la batterie.



Figure 9: Structure chimique des différents solvants composant les électrolytes organiques

La formulation la plus utilisée est celle appelée « LP30 ». C'est un mélange équivolumique de EC et de DMC dans lequel on dissout 1M de sel d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆). Le sel de lithium est nécessaire pour assurer le transport des ions lithium d'une électrode à l'autre dans la batterie. L'EC permet de former une couche de passivation à la surface de l'électrode négative. Cette couche est appelée *Solid Electrolyte Interphase layer* (SEI). Elle est composée de produits de dégradation de l'EC non solubles dans l'électrolyte, qui sont produit lors de sa réduction sur le matériau d'électrode négative. Cette couche de l'électrode négative. Ces produits s'accumulent et se déposent alors à la surface de l'électrode pour former une couche de passivation qui permet alors d'isoler électriquement l'électrolyte de l'électrode. Cette couche est assez fine pour laisser passer les ions lithium, et assez isolant, une fois formée, pour empêcher la dégradation continu de l'électrolyte à sa surface.

L'EC étant solide à température ambiante, on utilise le DMC pour obtenir un mélange liquide et peu visqueux à température ambiante, ce qui favorise la diffusion des ions lithium. La conductivité ionique du LP30 dépend de sa concentration en sel de lithium [40]. Elle est maximale pour des concentrations en LiPF₆ comprises entre 0.8 et 1.2M. A ces concentrations, la valeur de la conductivité ionique avoisine les 12 mS.cm⁻¹. D'autres sels de lithium, tels que le lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) [41], sont aussi étudiés.

Les liquides ioniques sont d'autres types d'électrolytes liquides. Ce sont des sels fondus à température ambiante. De ce fait, ils sont constitués seulement d'anions et de cations. Ils possèdent une bonne conductivité ionique (de l'ordre du mS.cm⁻¹ à température ambiante), ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique. Ils possèdent une volatilité négligeable, sont faiblement inflammables et très stables thermiquement [42]. Leur utilisation permet d'améliorer la sécurité des batteries.

Les propriétés des liquides ioniques sont ajustables de par leur composition. Leur viscosité et leur conductivité ionique sont fonction de l'anion et du cation qui les composent. Ces deux paramètres sont liés par la règle de Walden [43–45], et sont inversement proportionnels. La mobilité des espèces dissoutes dans le liquide ionique est aussi impactée. Les ions lithium sont plus mobiles dans un liquide ionique peu visqueux.

Les liquides ioniques sont de plus en plus étudiés comme électrolyte liquide pour batterie au lithium [34–36,46]. Ils sont majoritairement composés de cation pyrrolidiniums (PYR+) [47–51], imidazoliums (IM+) [52–54] ou piperidiniums (PIP+) [55,56] associés aux anions bis(fluorosulfonyl)imides [57,58] (FSI-), bis(trifluoromethanesulfonyl)imides (TFSI-) [59,60], hexafluorophosphates (PF6-) ou tetrafluoroborates (BF4-) (figure 10).



Figure 10 : Structure chimique des anions et des cations constituant les liquides ioniques les plus communément utilisés comme électrolyte liquide pour batterie au lithium.

Dans cette étude, le liquide ionique utilisé est le N-methyl-N-propylpyrrolidiunium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, noté PYR13 TFSI. Il possède une conductivité ionique de 4 mS.cm⁻¹ à température ambiante. En y dissolvant 0.5M de sel LiTFSI, sa conductivité à T ambiante est réduite à 2 mS.cm⁻¹. A 1M, elle est de 0.8 mS.cm⁻¹. Ce liquide ionique a été retenu pour ses bonnes propriétés en tant qu'électrolyte liquides, ainsi que pour ça facilité à être obtenu commercialement à un grade de pureté (99,9%) idéale pour l'application en batterie. En effet, aucune synthèse de liquide ionique ne sera effectuée durant cette thèse.

II.1.2 Les électrolytes solides

Les électrolytes solides communément utilisés sont beaucoup plus sûrs que ceux liquides. Ils offrent une meilleure résistance à la pression, aux dendrites et à la température. Ils sont subdivisés en deux familles de matériaux : les électrolytes solides inorganiques et organiques.

Les électrolytes solides inorganiques sont les plus utilisés actuellement dans les microbatteries tout solide. La première microbatterie développée par Kanehori [26] incorporait un électrolyte $Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O4$ possédant une conductivité ionique de 5.10^{-6} S.cm⁻¹ à 25°C et une conductivité électrique à 92°C de 5.10^{-10} S.cm⁻¹. Par la suite, beaucoup d'études ont porté sur le développement d'électrolytes solides amorphes ou cristallins, à commencer celles de Bates et *al* [61–63]. Ils ont proposé un phosphate lithium nitruré ($Li_xPO_yN_z$ ou LiPON, *Lithium Phosphorus oxynitride*) avec une conductivité électrochimique, une bonne compatibilité avec la plupart des matériaux d'électrode et une très bonne tenue

en cyclage [64]. Ces qualités font de lui aujourd'hui le matériau prédominant dans la composition des microbatteries industrielles. Plus tard, sur la même base du LiPON, le LiSIPON a été conçu avec une conductivité ionique plus élevée, de l'ordre de $1,2.10^{-5}$ S.cm⁻¹ à 25°C pour le Li_{2.9}Si_{0.45}P_{1.0}O_{1.6}N_{1.3} [65]. Mais tous ces électrolytes, bien que performants, possèdent de faibles conductivité ioniques qui les contraignent à des applications en couches minces. Récemment, de nouveaux électrolytes solides de type Garnet ont été étudiés[66,67]. Ces matériaux possèdent des conductivités ioniques des ions lithium allant de 10^{-7} jusqu'à 10^{-3} S.cm⁻¹ à 25°C pour les plus performants. C'est notamment le cas du Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ [68] ou du Li_{6.7}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.3}O₁₂ [69] qui possèdent une conductivité ionique de 1.10^{-3} S.cm⁻¹ à 25°C. Cependant ces matériaux sont très durs à synthétiser et ils possèdent une très mauvaise stabilité à l'air.

Quant aux électrolytes organiques, se sont très majoritairement des polymères ou des gels à base de polymère et de solvant. Le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) est le polymère le plus utilisé pour cette application. Cet électrolyte est étudié depuis les années 1980. Il a été proposé initialement par M. Armand [70]. Il a la capacité de dissocier les sels de lithium par complexation et de permettre le transport des ions lithium. Ce transport se fait via la formation de complexe entre les ions lithium et les atomes d'oxygène présents dans les groupements ethoxyle (-CH₂-CH₂-O-) du PEO. Ces complexes couplés à la mobilité des chaînes permet aux ions lithium de diffuser soit par « bonds » de complexe en complexe [71,72], soit par translation le long des chaînes [73] (figure 11). La conduction du lithium se fait principalement dans la phase amorphe, à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (Tg) du polymère. En dessous de cette température, la dynamique des chaînes est insuffisante et les ions lithium sont immobilisés dans les complexes [73]. De ce fait, le PEO est contraint à des applications où la température de fonctionnement est supérieure à 60° C. Dans ces conditions, sa conductivité ionique varie de 10^{-6} à 10^{-4} S.cm⁻¹. A température ambiante, elle chute en dessous de 10^{-6} S.cm⁻¹.



Figure 11 : Formule chimique du PEO et mécanisme de diffusion du lithium dans les électrolytes polymères à base de PEO. 1^{er} ligne, diffusion par bond, 2ème ligne diffusion le long de la chaîne polymère.

De nombreuses études ont été consacrées à l'amélioration des performances des électrolytes polymères dans l'objectif de permettre leur fonctionnement à des températures proches de l'ambiant. L'approche la plus répandue consiste à ajouter un électrolyte liquide qui sert de plastifiant [74,75]. On obtient alors un électrolyte polymère gélifié (GPE). Dans ce cas la conduction des ions lithium se fait à la fois dans l'électrolyte liquide et le long des chaînes polymères. L'effet plastifiant permet de réduire la part de cristallinité du polymère via une dissolution de ce dernier dans l'électrolyte liquide. Ainsi, les chaînes du polymère ont une dynamique comparable à celle qu'elles possèdent normalement à des températures supérieures à la T_f. L'électrolyte liquide utilisé comme plastifiant est généralement le LP30 ou un dérivé proche. Grâce à lui, la conductivité ionique des GPE à température ambiante atteint des valeurs comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹. Cependant, l'un des principaux désavantages des GPE est leur tenue mécanique médiocre. Dans le cas des électrolytes polymères PEO sans solvant, l'entremêlement ainsi que les interactions Van der Walls et hydrogènes, entre les longues chaînes polymères sont suffisantes pour assurer une bonne tenue mécanique. Mais l'ajout d'un électrolyte liquide vient diminuer toutes ces interactions, et limite donc la tenue mécanique. De plus, l'utilisation de carbonate comme plastifiant dans les GPE les rend inflammables lorsque les températures sont supérieures à 60°C. Une des solutions proposées pour améliorer la tenue mécanique et la sécurité des GPE est d'utiliser des polymères réticulés combinés à l'utilisation d'électrolytes ininflammables : les liquides ioniques.

II.1.3 L'électrolyte solide ionogel II.1.3.1 Généralités

Le ionogel est un solide permettant au liquide ionique qui y est confiné de conserver une dynamique interne de liquide. Cette propriété particulière est due à sa méthode de conception. Issu de la chimie sol-gel, le ionogel est obtenu en faisant polycondenser ou polymériser des monomères inorganiques ou organiques solubilisés dans un solvant liquide ionique, à température et pression ambiante. Ces monomères, ou précurseurs, peuvent être des alcoxydes de silice [76,77] ou des chaînes carbonées [37,78–80]. Au fur et mesure de la polycondensation ou de la polymérisation, un réseau se forme. Ce réseau est le fruit des liaisons fortes formées par les monomères entre eux pour donner des oligomères et des macromolécules, qui à leur tour vont se lier entre eux. Ce réseau a la particularité d'être poreux et percolant. C'est à l'intérieur de ces pores que le solvant liquide ionique est confiné. De plus, l'interconnexion de ces pores assure une bonne percolation et permet donc la circulation des espèces à travers le matériau entier. Dans le cas des batteries, il permet la circulation des ions lithium d'une électrode à une autre. Au niveau macroscopique, les ionogels ont un aspect et des propriétés de matériaux solides. Le liquide ionique, confiné dans les nanopores du réseau, conserve-lui une dynamique de liquide (figure 12).



Figure 12 : En haut, représentation schématique du liquide ionique confiné. En bas, image d'un ionogel silice et d'un ionogel à réseau confinant polymère synthétisé durant cette thèse.

Les ionogels de première génération sont composés d'un réseau confinant en silice. Ils sont formés par hydrolyse et polycondensation de ces monomères dans le liquide ionique. La synthèse de ces ionogels est longue [31], elle peut prendre entre quelques heures et quelques jours pour obtenir un matériau complètement polycondensé. De plus, la synthèse des « ionogels silice » s'accompagne d'évaporation de solvant toxique.

II.1.3.2 Propriétés de transport des ionogels

Pour l'application en batterie au lithium, les propriétés de transport de l'électrolyte ionogel sont caractérisées par deux grandeurs principales : la conductivité ionique qui représente la mobilité globale des espèces à l'intérieur du ionogel, et le nombre de transport de lithium qui caractérise la part de conductivité portée seulement par les ions lithium dans le ionogel.

La conductivité ionique des ionogels dépend de leurs degrés de confinement. Ce paramètre est défini par le rapport molaire liquide ionique confiné/réseau confinant. Plus ce rapport est élevé, plus la conductivité ionique du ionogel se rapproche de celle du liquide ionique non confiné [81]. La conductivité ionique des ionogels évolue en fonction de la température, elle augmente quand la température augmente (figure 13).

Pour les électrolytes de type LiPON ou LP30, l'augmentation de la conductivité ionique avec la température suit un profil linéaire typique d'une loi d'Arrhenius. Cette loi décrit bien les mécanismes de conduction par sauts caractérisés par une énergie d'activation E_a qu'il faut apporter aux espèces chargées pour qu'elles puissent diffuser. La loi d'Arrhenius est définie par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \tag{7}$$

où σ est la conductivité ionique globale, σ_0 la conductivité ionique maximale à température infinie, et k_b est la constante de Boltzmann.

Cette loi ne s'applique pas aux ionogels ou au liquide ionique. Ce sont des systèmes désordonnés [82] où la conductivité ionique est due à la mobilité de tous les ions ainsi qu'au volume libre [83,84]. Ils sont mieux décrits du point de vue de leur conductivité par le modèle de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) [85].

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{(-DT_0)}{T-T_0}} \qquad (8)$$

 T_0 est la température de Vogel , dite encore température de transition vitreuse idéale. D est l'indice de fragilité du liquide ionique [86,87].



Figure 13 : A) Conductivité ionique en température des ionogels silice pour différentes fractions molaires liquide ionique confiné (noté ici ES)/réseau confinant. Les conductivités ioniques du liquide ionique non confiné (ES, droite noire), du LP 30 et du LiPON sont aussi représentées [81]. B) Affinement VTF des courbes de conductivité ionique.

D caractérise la dynamique du liquide ionique en termes de relaxation, qui s'exprime encore en termes de viscosité et de transport de charge. Ces derniers sont caractérisés par une structure interne particulière. Il existe des régions nano-ségrégées[88] composées de paires, ou de plus gros agrégats, d'ions constitutifs du liquide ionique. Les dimensions spatiales de ces régions, qui dépendent de la température et de la mobilité des paires d'ions, impactent la viscosité et la conductivité du liquide ionique. Un liquide fragile possède un indice D faible, des agrégats de petite dimension, des temps de relaxations courts, une viscosité faible et une conductivité élevée.

Le nombre de transports de lithium (t_{Li+}) sert à déterminer la part de la conductivité ionique portée par les ions lithium. A partir de la valeur du nombre de transport et de la

conductivité globale, on peut calculer la conductivité propre au lithium via la formule suivante :

$$\sigma_{Li+} = t_{Li+} \times \sigma \quad (9)$$

Il est important de noter que le nombre de transport représente la fraction de la conductivité attribuée à une espèce, de ce fait sa valeur maximale est 1. De nombreuses méthodes de mesure du nombre de transport existent [89–91]. Elles utilisent soit des méthodes électrochimiques proches, soit la résonnance magnétique nucléaire qui permet le suivi individuel de chaque noyau (¹H, ¹⁹F, ⁷Li). La méthode la plus utilisé est celle de Bruce et al. [92], C'est une technique électrochimique très adaptée aux électrolytes solides organiques [93]. De plus, c'est la méthode de mesure de transport la plus utilisée dans le domaine des électrolytes pour batterie au lithium.



Figure 14 : Nombre de transport de lithium en fonction de la conductivité ionique à température ambiante de certains électrolytes pour batterie au lithium

Pour les électrolytes solides cristallins ou amorphes tels que le LiPON ou les Garnet, on estime que leur t_{Li^+} est égale à 1 car dans ces matériaux, seul le lithium est mobile. Pour le PEO [94], la valeur t_{Li^+} est généralement de 0.3. Elle peut être améliorée jusqu'à 0.6 en y ajoutant des charges céramiques. Cependant, pour le PEO, ces valeurs sont obtenues à 60°C, en dessous de cette température le transport des ions lithium est très faible. Pour les électrolytes liquides organiques, elle est de l'ordre de 0.35 à température ambiante [40,95]. Pour les liquides ioniques, en fonction des ions qui la composent, elle est comprise entre 0.05 et 0.2 à température ambiante [96,97]. Pour les ionogels, elle se situe entre 0.1 et 0.3 à température ambiante [81,98,99].

La figure 14 présente le nombre de transport de lithium de chaque électrolyte précédemment cité en fonction de leurs conductivités ioniques à température ambiante. Elle montre le potentiel intéressant des ionogels en tant qu'électrolyte pour batterie au lithium. Ils combinent des bonnes conductivités ioniques et des nombres de transports assez élevés.

II.2 Les microbatteries par impression

La fabrication de microbatteries par des procédés rapides et peu coûteux est un domaine de recherche très dynamique. Il existe aujourd'hui beaucoup de travaux montrant l'utilisation de techniques autres que la PVD pour la fabrication de parties ou de microbatteries tout solide complètes. Les techniques utilisées sont majoritairement des dépôts par voie humide telles que la sérigraphie ou l'impression.

La sérigraphie est une technique permettant de déposer un fluide à travers un masque à l'aide d'une racle. Ainsi une couche est très rapidement déposée, en un passage de racle. Des études montrent qu'il est possible de fabriquer par sérigraphie une électrode fonctionnelle à base de LiCoO_2 [100–102]. Par ailleurs, des empilements électrode/électrolyte gélifiés [103] ainsi que des microbatteries complètes en couches minces sont aussi réalisés par dépôts successifs d'encre d'électrode et d'un électrolyte polymère gélifié [104] (figure 15). Un des désavantages de la sérigraphie est toutefois l'utilisation de masque adapté à chaque couche déposée. Pour chaque nouveau design de batterie, il faut alors redéfinir un masque particulier.



Figure 15 : Procédé de dépôt et image d'une microbatterie complète fabriquée par sérigraphie[104]

Le dépôt par impression jet d'encre s'affranchit de la contrainte du masque. Des motifs de toutes formes et de toutes dimensions peuvent être imprimés facilement. Cette technique est très précise. L'éjection des gouttes se fait seulement aux endroits indiqués à la machine. Lejeune et al [105] ont montré que la précision du dépôt est telle qu'elle permet la fabrication de micropilliers en céramique fabriqués par répétition multiple d'impression et de frittage (figure 16).


Figure 16 : Image par microscopie électronique à balayage des micropilliers de TiO2

Dans le domaine des microbatteries, beaucoup de travaux font état de l'utilisation de l'impression jet d'encre pour le dépôt des couches composant les microbatteries. A l'IMN, les travaux de Pierre Emmanuel Delannoy[33] ont démontré le dépôt d'électrodes composites poreuses à base de LiFePO4 par impression jet d'encre (figure 17).



Figure 17 : (i) Photo d'une électrode composite poreuse à base de LiFePO₄ (a) après 5, b) 20 c) 40 passages d'impressions. (ii) Image par microscoscopie électronique à balayage de la surface de l'électrode en fonction du nombre de passages d'impressions[33].

D'autres travaux ont montré l'impression d'électrodes négatives faites d'oxyde d'étain (SnO_2) [106] ou de Li₄Ti₅O₁₂ [107].

Des électrolytes de type ionogel ont aussi été imprimés. Delaney et al [108] ont imprimé des ionogels photopolymerisés composés de poly(oxyde d'éthylène) diméthacrylate à faible masse molaire (750 g.mol⁻¹) et de différents liquides ioniques.

Il existe aussi de nombreux travaux concernant la fabrication d'empilement électrode/électrolyte ou de microbatterie complète, par impression jet d'encre. Des microbatteries au Zinc [109,110] ainsi que des microbatteries 3D [111] ont été réalisées. Sun et al ont montré la fabrication de microbatteries 3D interdigitées fabriquées par superposition de couches d'encre imprimée (figure 18), le tout enrobé dans un électrolyte polymère gélifié.



Figure 18 : Procédé de dépôt par impression et image d'une microbatterie 3D interdigitée [111]

II.3 Aspects expérimentaux

Ici, nous avons opté pour un procédé de confinement différent : la photopolymérisation. C'est un procédé ultra-rapide [112] de polymérisation induit par un rayonnement ultra-violet (UV). Le but, comme avec les ionogels silices, est de faire polymériser des monomères et des oligomères dans un liquide ionique pour créer très rapidement une matrice polymère poreuse et percolante qui confine le liquide ionique.

II.3.1 Synthèse des ionogels par photopolymérisation

La photopolymérisation est un procédé de polymérisation radicalaire. Elle fonctionne via la formation de radicaux très réactifs avec certains monomères, tels que les acrylates. Les radicaux (R1, R2) sont formés par photolyse d'un amorceur. Ici, nous utilisons le 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone (figure 19). Après irradiation, il passe dans un état excité singulet puis triplet. Ce dernier subit alors une rupture homolytique, c'està-dire une rupture de la liaison de covalence C-C au centre de la molécule avec récupération par les deux atomes d'un électron. Cette rupture de liaison créée des radicaux benzoyles très réactifs avec les monomères acrylates. Ces radicaux réagissent avec les monomères (M) par l'ouverture de la double liaison C = C présente dans la fonction acrylate pour former des radicaux secondaires. On appelle cette étape l'amorçage.



Figure 19 : Formule chimique du 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone, et réaction de photolyse de cette amorceur.

Les radicaux secondaires formés pendant l'étape d'amorçage sont très réactifs avec les autres monomères et vont enclencher la polymérisation. On appelle ce processus la propagation (figure 12).

Les chaînes polymères préformées durant la propagation réagissent entre elles pour former un réseau tridimensionnel (figure 12). On appelle cette étape la terminaison.

$$R1M_n^* + R1M_m^* \rightarrow R1M_{(m+n)}R1 \rightarrow Réseau 3D$$

C'est ce réseau tridimensionnel qui forme la matrice percolante confinant le liquide ionique. On obtient alors un solide semblable aux ionogels par sa structure mais ayant un temps d'élaboration plus court.



Figure 20 : Représentation des différentes étapes ayant lieu durant la photopolymérisation schématisant le confinement du liquide ionique à l'intérieur de la matrice polymère.

Outre sa grande rapidité (passage du précurseur liquide à un matériau solide en quelques secondes), la photopolymérisation possède beaucoup d'autres avantages. Tout d'abord, sa facilité de réalisation : il suffit d'irradier le mélange monomère/photo-initiateur pour le faire polymériser. Cette réaction se produit à température ambiante et ne requiert pas de traitement thermique. Par ailleurs, elle ne demande pas de solvant particulier, ne dégage pas sous-produit de la réaction, de vapeurs polluantes et/ou nocives pendant la réaction ce qui est préférable au niveau industriel. La réactivité de la solution photopolymérisable ne dépend pas de la structure chimique des monomères mais seulement de leur fonction. La structure chimique des monomères influe sur les propriétés mécaniques ou intrinsèques du matériau fini.

II.3.2 Effet inhibiteur de l'oxygène

L'oxygène est un important inhibiteur de la photopolymérisation [113,114] et cela se constate sur plusieurs plans. Tout d'abord, il a la propriété de désexciter le photoinitiateur dans son état triplet par un transfert énergétique, ce qui empêche la photolyse et la création de radicaux secondaires. Il peut aussi réagir avec les radicaux pour former des radicaux peroxydes qui perdent toute activité initiatrice. Les radicaux peroxydes et l'oxygène peuvent alors réagir avec des donneurs d'hydrogène ou des polymères préformés et ainsi parasiter la polymérisation (figure 21).



Figure 21 : Effet inhibiteur de l'oxygène sur la photopolymérisation[113,114]

Cet effet est d'autant plus important que l'épaisseur du dépôt est faible. Ceci est dû à une diffusion plus rapide de l'oxygène à travers les films minces. Cependant cet effet inhibiteur peut être réduit par de nombreux moyens. On peut travailler en atmosphère inerte (sous argon ou sous azote), augmenter la quantité de photo-initiateur pour consommer l'oxygène dissout dans la résine, ou encore augmenter l'intensité lumineuse du rayonnement UV pour réduire le temps d'amorçage. L'ajout d'amine aromatique permet aussi de diminuer l'effet inhibiteur de l'oxygène [115].

II.3.3. Fabrication des ionogels photopolymerisés.

Les ionogels photopolymerisés s'obtiennent à partir d'un précurseur liquide obtenu en mélangeant le liquide ionique que l'on souhaite confiner (ici PYR13 TFSI avec LiTFSI) avec les monomères précurseurs du réseau confinant. A cela s'ajoute le photo-initiateur. Ici, la quantité de photo-initiateur est fixée à 3% de la masse totale du mélange liquide ionique et monomères. Le précurseur est ensuite mélangé par agitation magnétique durant au moins 2 heures, afin d'obtenir une dispersion homogène des monomères et du photo-initiateur dans le liquide ionique. Durant cette étape, on observe la formation de microbulles d'air à l'intérieur du précurseur. Ces microbulles peuvent dissoudre, dans le mélange, l'oxygène qu'elles contiennent et potentiellement inhibé la réaction de photopolymérisation. De ce fait, le précurseur subit une étape de dégazage sous vide à 90°C pour extraire les microbulles d'air et l'oxygène introduit durant l'étape du mélange. La température a pour effet de réduire la viscosité du précurseur et donc de faciliter l'extraction des microbulles d'air (figure 22).



Figure 22 : Etapes de préparation du précurseur des ionogels photopolymérisables

Afin de limiter l'effet inhibiteur de l'oxygène durant la photopolymérisation, les échantillons de ionogel sont synthétisés entre deux lames de verre (transmittance aux UV de 0.91) séparées par des cales (figure 23). D'une part les zones de contact entre le précurseur et l'oxygène sont réduites, et d'autre part on obtient un matériau avec une épaisseur homogène et une surface lisse. L'épaisseur des ionogels est fixée par l'épaisseur des cales.

Le précurseur liquide est déposé sur la première lame de verre, puis il est compressé entre les deux lames. Il est ensuite irradié par une source UV (LED UV, 45 mW.cm⁻¹ à 5 cm de la source, figure 24) avec le même temps d'irradiation sur les deux faces de l'échantillon. Les lames de verres sont alors retirées et un échantillon circulaire est découpé au centre du ionogel.



Figure 23 : Etapes de préparation d'échantillons de ionogel photopolymerisé.



Figure 24 : LED UV utilisée ici pour fabriquer les ionogels

II.3.4 Fabrication des batteries lithium métal avec électrolyte ionogel

La mise en forme des électrodes composites poreuses pour batterie au lithium est décrite dans la partie expérimentale des articles présents dans les chapitres 3 et 4. Le protocole de fabrication des batteries avec ionogels photopolymerisés est décrit dans la figure 25. Dans un premiers temps, le précurseur liquide du ionogel est déposé sur une électrode circulaire. Un temps d'attente est laissé pour permettre au précurseur liquide de s'écouler à l'intérieur de l'électrode composite poreuse afin de remplir entièrement sa porosité. Cette étape est importante pour le bon fonctionnement de la batterie. En effet, si les grains de matière active localisés profondément dans l'électrode ne sont pas enrobés correctement par l'électrolyte, l'insertion et la desinsèrtion du lithium aux seins de ces mêmes grains ne seront pas possibles. Pour faciliter la diffusion du précurseur, l'étape de mouillage de la porosité est effectuée en étuve à 90°C sous vide pendant 20 minutes. Cela permet à la fois de diminuer la viscosité du précurseur, de faciliter sa diffusion et d'extraire l'oxygène présent initialement dans la porosité de l'électrode. Ensuite, l'électrode mouillée par le précurseur du ionogel est placée entre deux lames de verre séparées par des cales de 100µm d'épaisseur où elle sera irradiée par de l'UV pour déclencher la photopolymérisation du ionogel. Après retrait de la lame de verre supérieure, l'empilement électrode/ionogel est découpé puis mis en contact avec un disque de lithium métallique. Cet empilement complet LiFePO4/ionogel/lithium forme une batterie complète qui sera testée en cyclage dans une cellule de type « pile bouton ».



Figure 25 : Protocole de fabrication de batterie incorporant un électrolyte solide ionogel photopolymerisés

II.4 Technique de caractérisation

II.4.1 Mesure de la conductivité ionique des ionogels

La conductivité ionique des ionogels, ici étudiée, est mesurée par spectroscopie d'impédance complexe (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). L'EIS est une technique basée sur les fonctions de transfert de système électrochimique. Cette fonction de transfert est définie par le rapport entre le signal entrant sur le signal sortant dans le système étudié lorsqu'on lui applique une faible perturbation (quelques millivolts) autour d'un état d'équilibre thermodynamique. Les signaux entrant et sortant sont tous deux sinusoïdaux de même fréquence mais d'amplitude et de phase différentes. En envoyant un signal entrant en tension et en mesurant l'intensité du signal sortant, on obtient un ratio signal entrant sur signal sortant qui équivaut à une loi d'Ohm [116,117].

$$Z = \frac{Y(i\omega)}{X(i\omega)} = \frac{U}{I} = R \qquad (10)$$

X représentant le signal sortant, Y le signal entrant et Z l'impédance.

Lorsque le système étudié est un électrolyte, l'impédance mesurée est assimilable à une résistance. Cette impédance est un nombre complexe possédant une partie réelle et une partie imaginaire. Ces valeurs mesurées ne sont alors valables que pour la fréquence du signal utilisé en entrée. Pour obtenir une image complète du système étudié, la mesure est répétée en faisant varier la fréquence du signal entrant sur toute une gamme fréquentiel. En traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle (représentation de Nyquist) pour chaque fréquence, on obtient le spectre d'impédance complexe du système. Dans le cas des ionogels, le spectre caractéristique est une droite. On relève la valeur de la résistance du ionogel, R_{EIS} , au point d'intersection de cette droite avec l'axe des réels. A partir de cette valeur de résistance on peut calculer la conductivité ionique, σ , du ionogel selon la formule suivante :

$$\sigma = \frac{d}{S \times R_{EIS}} \tag{11}$$

où d et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon. Ici les mesures sont effectuées sur des échantillons de ionogel placés entre deux électrode d'inox en appliquant une tension sinusoïdale de 7mV et en faisant la fréquence de 185 kHz et 1 Hz. Les mesures sont effectué à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type VMP de chez BioLogic®.

II.4.2 Mesure du nombre de transport de lithium

Le nombre de transport de lithium a été mesuré par chrono-amperométrie couplée à de la spectroscopie d'impédance complexe. Cette méthode a été proposée par Bruce et al. [92] et appliquée aux ionogels par Guyomard-Lack et al [81]. Elle consiste dans un premiers temps à mesurer la résistance initiale (R₀) d'une cellule lithium/ionogel/lithium par EIS. Ensuite, on applique à la cellule un faible potentiel fixe ΔV (ici 20 mV) tout en mesurant le courant initial qui traverse la cellule (I₀) ainsi que l'évolution de ce courant jusqu'à obtention d'un courant stable (I_s). Enfin, on effectue de nouveau une mesure de la résistance finale (R_s) de la cellule après polarisation. A partir de ces valeurs, ont peux calculer le nombre de transport du lithium en utilisant la formule suivante :

$$t_{Li+} = \frac{I_{S}(\Delta V - I_{0}R_{0})}{I_{0}(\Delta V - I_{S}R_{S})}$$
(12)

Le courant I₀, représente le courant initial traversant la cellule au moment de l'application du potentiel. Ce courant est porté par toutes les espèces présentes initialement aux l'interface. Ce courant diminue progressivement pour atteindre une valeur fixe Is, représentant le courant porté seulement par la diffusion des ions lithium à travers le ionogel. Le spectre d'impédance complexe caractéristique d'une cellule lithium/ionogel/lithium est un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses. Les valeurs R_0 et R_s , sont représentées par la valeur du diamètre de ces demi-cercles sur le spectre d'impédance complexe (figure 26).



Figure 26 : Exemple de mesure de t_{Li+} par la méthode Bruce et al pour un ionogel. a) Spectres d'impedance avant et apres polarisation. b) Evolution du courant traversant la cellule en fonction du temps.

II.4.3 Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste en l'application d'un courant constant aux bornes durant la charge et la décharge de la batterie. Le courant appliqué rapporter à la capacité totale de la batterie défini le régime de charge/décharge de la batterie. Ces régimes de charge sont defini par un facreur noté n. Ce facteur represente l'inverse du temps mis par la batterie pour se charger ou se decharger completement. Il est defini à partir de la formule 1 par :

$$n = \frac{1}{t} = \frac{I}{Q} \quad (13)$$

où I est le courant auquel se charge ou se décharge la batterie, et Q sa capacité totale. Le regime de courant sont noté sous la forme n.C, où C est le courant à appliquer à la batterie pour la charger ou la décharger complètement en une heure.

Exemple : Par definition, une batterie possédant une capacité totale de 1 mA.h peut debité un courant de 1 mA pendant une heure. Cette batterie est chargée à un régime de C lorsqu'on lui applique un courant constant de 1 mA. A ce regime il faudra une heure pour charger completment la batterie. À un regime de C/2, le courant appliqué sera de 0.5 mA pour un temps de charge de 2 heure, et à C/10 le courant appliqué sera de de 0.1 mA pour un temps de charge de 10 heure. Parallèlement, la même batterie sera déchargée à un régime de 2C lorsqu'elle débitera un courant de décharge de 2 mA pour un temps de décharge de 30 minute et à 5C lorsque le courant de décharge est de 5 mA avec un temps de décharge de 12 minute.

Le régime de charge/décharge en cyclage galvanostatique influe sur les performances des batteries. Comme montré sur la figure 27, à fort régime les performances des batteries sont diminuées. Plus le régime de cyclage est élevé plus les phénomènes de limitations ioniques dues à la diffusion des ions, et les phénomènes de limitations électriques dues à la résistance interne de la batterie sont importants (équations 2, 3, 5 et 6). En effet, au fort regime, la diffusion du lithium dans le materiaux actif ou dans l'electrolyte doit etre rapide. Si la conductivité ionique de l'electrolyte ou du materiaux actif n'est pas suffisante, les performances de la batterie seront diminuées. A cela s'ajoute les limitations resitives de la batterie qui suivent une loi d'Ohm, elles s'intensifient quand le courant augmente. Inversement, à bas régimes, tous ces phénomènes sont atténués, ce qui faborise les performances des batteries. La température influe aussi sur les performances des batteries. Elle permet d'améliorer la diffusion des ions dans l'électrolyte, dans les matériaux actifs et elle permet aussi de diminuer la résistance interne de la batterie.



Figure 27 : Capacité déchargé en fonction du potentiel d'une microbatterie EnFilmTM a differents régimes de décharge à 30°C. L'EFL700 possedant une capacité de 700 μ A.h, le regime de C est representé le courant de decharge de 700 μ A (courbe jaune).

III. Développement d'électrolyte ionogel pour microbatterie au lithium

III.1 Objectifs

L'objectif de ce chapitre est la synthèse et la formulation d'un ionogels photopolymerisés. Pour cela, plusieurs objectifs sont fixés :

- obtenir un ionogel avec des propriétés de transport les plus proches possibles de celles du liquide ionique seul
- réduire pour cela la part du réseau confinant au maximum dans la composition du ionogel
- obtenir cependant un ionogel avec une bonne tenue mécanique.
- obtenir un précurseur liquide potentiellement imprimable.

III.2 Etudes antérieures.

Gerbaldi et al [37,118–120] ont proposé en 2012 un électrolyte proche des ionogels de cette étude. Celui-ci est fabriqué avec le bisphénol A ethoxylate méthacrylate (BEMA) et de polyéthylène glycol méthacrylate (PEGMA). Cette équipe a étudié cette formulation avec et sans liquide ionique et a montré qu'elle possède des performances intéressantes. Le mélange BEMA/PEGMA avec un sel de lithium possède une conductivité ionique après photopolymérisation comprise entre 6.10^{-6} et 2.10^{-5} S.cm⁻¹ à température ambiante. En ajoutant un liquide ionique à base d'ions PYR+ et TFSI- avec 0.5 M de sel de lithium LiTFSI, ils obtiennent un matériau de type ionogel photopolymérisé. Il est composé d'un mélange BEMA/PEGMA à 70/30 % massique qui représente 30% de la masse totale et de 70 % massique de liquide ionique Ce matériau possède une conductivité ionique supérieure à 1.10^{-3} S.cm⁻¹ et une cyclabilité intéressant en cellule LiFePO4/Lithium. Cependant, il souffre d'une résistance d'interface avec l'électrode de lithium très élevée (>4000 Ohm.cm²).

Par ailleurs, Stepniak et al [121] ont formulé un électrolyte à base de bisphénol A ethoxylate diacrylate (BEDA) et de N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PIP13 TFSI) avec 0.4M de LiTFSI avec une composition correspondant au ratio massique IL/BEDA de 80/20. Cet électrolyte possède une conductivité ionique proche de 1.10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et une excellente cyclabilité en cellule LiFePO₄/Lithium.

III. 3 Etude préliminaire

III.3.1. Résultats préliminaires

Dans un premier temps, nous souhaitons utiliser un ionogel photopolymerisé inspiré de la littérature scientifique dans le but de d'accélérer le développement des microbatteries tout solide imprimables. En se basant sur les études précédemment citées, un électrolyte ionogel a été formulé ici à base de BEDA et de polyéthylène glycol acrylate (PEGA) (figure 28) avec le ratio massique 70/30 en BEDA/PEGA. Ce mélange de monomères sert de précurseur au réseau confinant du ionogel. La part de liquide ionique (ici N-methyl-N-propylpyrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide PYR13 TFSI + 0.5M de LiTFSI) compose 70% de la masse du ionogel.



Figure 28 : Structure chimique des monomères BEDA et PEGA

Tout d'abord, nous réalisons un suivi de l'avancement de la réaction de polymérisation du réseau confinant pour déterminer le temps d'irradiation nécessaire pour obtenir un réseau complétement polymérisé. Ce suivi de polymérisation est réalisé par spectroscopie infrarouge par transformer de Fourier. En effet, la double liaison C=C présente sur la fonction acrylate s'ouvre pendant la polymérisation pour former des liaisons C-C simples (cf. II.3.1). Cette double liaison est caractérisée par un double pic sur le spectre infrarouge autour de 1634 cm⁻¹. Durant la polymérisation, ce pic se résorbe du fait de la disparation de la double liaison. Un suivi de la décroissance de ce pic permet le suivi de polymérisation.

Apres 10 secondes d'illumination, le double pic se résorbe de manière importante tandis que le précurseur est déjà solidifié. Le double pic continue de diminuer après 1 minute d'irradiation pour disparaître presque complètement après 10 minutes. A ce stade, la polymérisation dans le ionogel semble complète (figure 29).



Figure 29 : Spectre infrarouge avant et après différents temps d'illumination du précurseur liquide.

Nous mesurons ensuite la conductivité ionique de ce ionogel en température. Les mesures sont effectuées entre deux électrodes d'inox en cellule Swagelok. Les échantillons

sont séchés à 80°C sous vide pendant une nuit avant chaque mesure. La conductivité ionique est mesurée tous les 10°C entre -10°C et 80°C avec un temps d'équilibrage en température de plusieurs heures entre chaque palier de mesure (figure 30).



Figure 30 : Schéma en coupe d'une cellule Swagelok et conductivité ionique du ionogel [BEDA/PEGA]/IL = [70/30]/70 comparée au LiPON et au LP30.

La conductivité ionique du ionogel, 1.1 mS.cm⁻¹ à 20°C, est proche de celle des électrolytes liquides, et bien supérieure à celle du LiPON [122,123]. En dessous de 10°C, on observe une brisure sur le profil de la conductivité ionique du ionogel comme sur celui du liquide ionique. Elle est due à la solidification du liquide ionique entre 10 et 0°C. En dessous de 0°C, aucune conductivité n'a pu être mesurée pour ce ionogel. Le spectre d'impédance de ce ionogel entre -10°C et -20°C est trop bruité à cause de l'état avancé de la cristallisation du liquide ionique. La valeur de t_{Li+} pour ce ionogel est mesurée par la méthode de Bruce et al à 0.1, cette valeur est très proche de celle du liquide ionique seul (0.09[81]).

Nous testons ensuite ce ionogel en l'intégrant dans batterie une LiFePO₄/ionogel/lithium à un régime très lent de cyclage de C/50. La capacité surfacique de l'électrode composite poreuse de de LiFePO₄ utilisé ici est identique à celle des électrodes de LiCoO₂ utilisé dans la microbatterie EnFilm[™], soit 0.3 mA.h.cm⁻². Ceci nous permet d'avoir un angle de comparaison avec les performances du LiPON utilisé dans les mêmes conditions dans la microbatterie EnFilmTM. Les résultats en cyclage montrent que les performances électrochimiques de ce ionogel sont très mauvaises (figure 31). La capacité restituée en décharge durant 50 cycles est de seulement 70 mA.h.g⁻¹. Ceci représente une faible proportion de la capacité théorique du matériau actif LiFePO₄ (170 mA.h.g⁻¹). Le régime de cyclage étant extrêmement faible ici, C/50 représentant un courant surfacique en cyclage de seulement 6 μ A.cm², on ne peut attribuer ces mauvaises performances ni aux limitations électriques ni aux limitations ioniques de la batterie mais bien au ionogel à base de BEDA/PEGA. De plus, la batterie souffre également d'une importante surcapacité en charge attribué ici à la corrosion de l'aluminium par les ions TFSI[124,125].



Figure 31 : Performances en cyclage d'une batterie LiFePO₄/ionogel BEDA/PEGA/lithium à température ambiante. A gauche, l'évolution du potentiel en fonction du degré d'insertion, x, dans le LixFePO₄, à droite, capacité spécifique en charge et décharge de la batterie au cours du cyclage.

Afin d'améliorer ses performances en batterie, nous essayons en première approche d'augmenter la part de liquide ionique dans le ionogel à base de BEDA/PEGA. A 80 % en masse de liquide ionique, la tenue mécanique de ce ionogel après photopolymérisation se dégrade fortement. Il devient très fragile et il s'abime sous l'effet d'une faible contrainte. A 90% en masse de liquide ionique, il n'a plus aucune tenue mécanique, il prend la forme d'un fluide très visqueux après photopolymérisation.

III.3.2 Conclusion de l'étude préliminaire

Les ionogel à base de BEDA/PEGA, ont montrés de bonnes propriétés intrinsèques de conductivité ionique et de transport comparable à ceux du liquide seul. Ils sont réalisables très rapidement, 10 minute d'irradiation UV contre au moins 24 heures pour les ionogels silice. Cependant leurs performances électrochimiques sont très mauvaises. Ceci peut être due à une mauvaise affinité de ce ionogel avec le matériau LiFePO₄ ou l'électrode de lithium. En plus de cela, le réseau confinant à base de BEDA/PEGA = 70/30 ne permet pas de confiner efficacement une quantité de liquide ionique supérieure à 70% de la masse totale du ionogel. De ce fait, il n'y a pas de perspective d'amélioration des performances électrochimique via l'augmentation de la part de liquide dans ce ionogel. Tous ces résultats nous ont donc mené à l'arrêt du développement de ce ionogel. Un travail de formulation du réseau confinant est donc mené dans la suite de cette thèse afin d'obtenir un ionogel plus performant. III.4 Formulation de ionogel photopolymerisé III.4.1 Choix des monomères

L'étude préliminaire ci-dessus effectuée avec le ionogel BEDA/PEGA conduisantt à une très mauvaise tenue mécanique du ionogel. Nous optons donc pour d'autres monomères à fonctionnalité plus élevée : des triacrylates et des diacrylate à faible masse molaire. Ces monomères donnent naissance à un réseau plus densément réticulé, et nous attendons ainsi qu'ils soient capables de confiner un liquide ionique même à faible concentration. Les monomères sélectionnés pour cette étude sont le trimethylolpropane triacrylate (TMPTA, masse molaire de 296 g.mol⁻¹), le trimethylolpropanol triacrylate ethoxylate (ETPTA et ETPTA₅, masse molaire respective de 428 et 912 g.mol⁻¹), le polyéthylène glycol diacrylate (PEODA, masse molaire 575 g.mol⁻¹) ainsi que le 1.6 hexanediol diacrylate (HDDA, masse molaire 226 g.mol⁻¹) comme monomères pour former le réseau confinant (figure 32).



Figure 32 : Schémas des monomères utilisés : a) TMPTA, b) l'ETPTA et ETPTA5, c) HDDA, d) PEODA

Un essai préliminaire a été effectué avec les monomères ETPTA et HDDA. Un mélange liquide ionique/monomères à 90 % en masse de liquide ionique a été préparé. Le mélange de monomères ETPTA/HDDA a été fixé à 30/70 en masse. Apres agitation du mélange liquide ionique/monomères, ce précurseur a été illuminé sous UV pendant 1 minute. Apres irradiation, le résultat est très concluant. On obtient un ionogel avec une une bonne tenue mécaique ainsi qu'une grande souplesse et ce avec seulement 10% en masse de réseau confinant (figure 12).

Trois formulations sont alors définies : une première avec des monomères possédant les chaînes les plus courtes, une deuxième avec les chaînes les plus longues et une troisième avec des chaînes de tailles intermédiaires. Ceci nous permettra d'étudier l'impact de la densité de réticulation et de la taille de maille du réseau confinant sur les propriétés du ionogel.

Le nombre de groupement éthoxyle (EO) est aussi varié dans la structure chimique de ces monomères (tableau 1 ci-après). Cela afin de voir l'influence de la chimie du réseau sur les propriétés finale du ionogel. L'idée sous-jacente ici est de voir si à la manière du PEO, l'ajout de groupements éthoxyles permettra d'ajouter à la conductivité du liquide ionique confiné, celle du réseau confinant.

La composition des mélanges de monomères est fixée ici à un ratio de 30/70 en masse pour le rapport de monomères triacrylate/diacrylate. Les formulations de ionogel photopolymerisés qui sont étudiées ici sont notées comme suit :

[%m monomère 1 /%m monomère 2] / %m de liquide ionique + sel

Pourcentage massique du Pourcentage massique du monomère 1 dans le mélange de monomères

monomère 2 dans le mélange de monomères

Pourcentage massique totale de liquide ionique avec sel de lithium dans le précurseur ou le ionogel

Composition	Longueur de chaîne	Densité de réticulation du réseau	Présence d'oxygène sur les chaînes	
[TMPTA/HDDA] = [30/70]	courte	++++	faible	
[ETPTA/HDDA] = [30/70]	moyenne	+++	moyenne	
[ETPTA ₅ /PEODA] = [30/70]	longue	++	élevée	

Tableau 1 : Description des mélanges de monomères utilisés pour formuler les différents ionogels

synthèses effectuées Les premières sont avec un ratio massique [triacrylate/diacrylate]/IL de [30/70]/90 avec chaque type de monomère. La concentration en sel de lithium LiTFSI dans le liquide confiné est ici fixée à 1 M.

Après photopolymérisation, on obtient, pour toutes les compositions, des matériaux solides autoportés, souples avec une bonne tenue mécanique et ce avec seulement 10% en masse de réseau confinant (figure 33).



Figure 33 : Image des différents ionogels photopolymérisés avec 90% en masse de LI et 10% de polymères

Avant tout, il faut déterminer le temps d'illumination UV nécessaire pour obtenir un ionogel complètement polymérisé [126]. Ici aussi, un suivi de polymérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR est réalisé, couplé à la mesure des propriétés mécaniques du ionogel. Le double pic caractéristique de la double liaison C=C (aux alentours de 1630 cm⁻¹) de la fonction acrylate disparaît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation. Le module de stockage du matériau est aussi mesuré. Il est maximal quand la polymérisation est complète. Au bout de 40 minutes d'irradiation UV (20 min sur chaque face), le double pic a complètement disparu (article ci-dessous, figure 3a). En parallèle, le module du matériau atteint un maximum dès 20 minutes d'irradiation (10 min sur chaque face) (article ci-dessous, figure 3b). Le temps d'irradiation UV est donc fixé à 40 minutes pour cette formulation de ionogel (20 min sur chaque face). Une vérification est nécessaire pour s'assurer que l'UV n'a pas d'effet destructif sur le liquide ionique. Pour cela, le spectre infrarouge enregistré avant et après irradiation ne présente aucune modification, montrant donc que l'irradiation UV ne semble pas modifier chimiquement le liquide ionique (figure 26).



Figure 34 : Spectre infrarouge du liquide ionique et du liquide ionique avec sel de lithium avant et après 1h d'irrationnel UV

La mesure des conductivités ioniques à température variable montre des valeurs similaires à celles du liquide ionique seul, sauf dans le cas du [TMPTA/HDDA]/90 où elles sont légèrement inférieures (article ci-dessous, figure 4). Plus généralement, les conductivités ioniques des différents ionogels ici présentés sont proches de celles des électrolytes liquides, alors que les ionogels sont des matériaux solides. A basse température, la conductivité ionique est diminuée par la solidification du liquide ionique. On observe une brisure sur les différents profils. Cette dernière est localisée entre 10 et 0°C pour le liquide ionique seul, alors que pour les ionogels elle est avantageusement abaissée entre 0 et -10°C. Des mesures thermiques sont effectuées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour les différents ionogels ainsi que pour le liquide ionique (article ci-dessous, figure 5). On remarque les pics de fusion et de cristallisation différents pour un liquide ionique confiné et non confiné. En mesurant l'enthalpie de fusion rapportée à la masse de liquide ionique confiné ou non confiné, on observe que l'énergie dégagée, rapportée à la masse de liquide ionique confiné, est plus faible pour les ionogels que pour le liquide ionique. Cela signifie que tout le liquide ionique n'a pas cristallisé à basse température. Cet effet bénéfique est dû au confinement. Les pores du réseau confinant induisent une restriction spatiale sur le liquide ionique, limitant sa cristallisation à l'interface avec le réseau. Dans le cas des ionogels [TMPTA/HDDA]/90 et [ETPTA/HDDA]/90, environ 50% seulement du liquide ionique cristallise. Pour le [ETPTA₅/PEODA]/90, ce chiffre est réduit à 17%. Intuitivement, on s'attend à ce que les réseaux plus densément réticulés (tels que le [TMPTA/HDDA] et le [ETPTA/HDDA]) génèrent une restriction spatiale plus importante, et de ce fait qu'ils limitent plus la cristallisation. C'est la tendance que l'on constate ici entre les réseaux [TMPTA/HDDA] et le [ETPTA/HDDA] avec respectivement 50% et 54 % de cristallisation. Cependant, ce n'est pas ce qui est observé pour le [ETPTA5/PEODA]/90. D'autres facteurs, tels que l'affinité du liquide ionique pour le réseau, semblent rentrer en jeu. Ces mesures sont corrélées à l'évolution de la conductivité ionique des ionogels à basse température. Pour le [ETPTA₅/PEODA]/90, la brisure est moins abrupte car une plus grande part de liquide ionique reste dans l'état liquide. Pour les ionogels [TMPTA/HDDA]/90 et [ETPTA/HDDA]/90, la brisure est quasiment identique du fait de la faible différence de liquide ionique cristallisé. Plus généralement, les ionogels se comportent mieux à basse température que le liquide ionique seul. Cet effet du confinement permet une gamme de température de fonctionnement des ionogels plus grande.

Les modules de stockage des différents ionogels sont aussi mesurés. A partir de ces valeurs, les paramètres de mailles des différents réseaux confinant sont calculés par l'approche de Flory (article ci-dessous, tableau 2). Le ionogel utilisant les monomères avec les chaînes les plus courtes, ici le [TMPTA/HDDA]/90, possède un réseau plus densément réticulé, avec un module plus élevé. Inversement le ionogel avec les chaînes les plus longues, ici le [ETPTA₅/PEODA]/90, possède un réseau moins densément réticulé et donc un module plus faible.

En utilisant le modèle VTF, on extrait les indices de fragilité pour le liquide ionique et les différents ionogels. Il est à noter que l'indice de fragilité calculé diminue quand le paramètre de maille du réseau diminue. Ceci s'explique bien par la restriction spatiale plus importante imposée par les réseaux plus densément réticulés. Les agrégats formés par les paires d'ions sont plus petits, la viscosité interne est réduite et la mobilité améliorée. Un comportement identique est rapporté dans le cas des ionogels à base de silice [81]. Cependant, il est important de noter aussi que le ionogel avec l'indice de fragilité le plus faible n'est pas le plus conducteur. Ceci peut s'expliquer par le fait que le réseau [TMPTA/HDDA]/90, est trop densément réticulé. Il se pourrait que la taille de pores du réseau soit trop réduite et que la diffusion des espèces à travers ces derniers en soit alors limitée. Ceci suggère qu'il puisse exister une taille de pores optimale, comme observé dans des ionogels à base uniquement de silice [98].

Le nombre de transports de lithium des différents ionogels étudiés ici est aussi mesuré par la méthode de Bruce et Evans[92] (article ci-dessous, figure 6). Le transport le plus élevé est obtenu pour le ionogel [ETPTA/HDDA]/90 avec une valeur de 0.30.

On remarque plusieurs choses sur ces mesures.

- Le courant initial, I₀ augmente avec la diminution de l'indice de fragilité. La résistance avec le lithium évolue aussi avec l'indice D. Elle est minimale quand D est minimal. Ceci est dû au fait que le ionogel le plus fragile possède la plus faible viscosité interne et la meilleure mobilité des espèces ioniques. Cela va favoriser les transferts de charge aux interfaces et donc générer un courant plus élevé ainsi qu'une résistance plus faible durant les premières secondes de la polarisation de la cellule.
- L'évolution du courant traversant la cellule suit bien le modèle précédent pour les ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90. La diminution du courant, et plus spécialement le ratio I_s/I₀ représentant la part du courant total porté par les ions lithium est corrélée avec l'indice D. Ce ratio vaut 0.68 et 0.52 respectivement pour le [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90. Comme attendu, le lithium semble diffuser plus facilement dans un ionogel fragile. Cependant, pour le ionogel [TMPTA/HDDA]/90, l'évolution du courant ne suit plus ce modèle. Le ratio vaut dans ce cas seulement 0.14, ce qui montre la présence de limitations indépendante de la fragilité de ce ionogel, discutées cidessous.
- La résistance de la cellule, avant et après polarisation, évolue peu pour les ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90. Elle augmente très fortement après polarisation pour le ionogels [TMPTA/HDDA]/90.
- Les valeurs de transport mesurées ici sont bien plus élevées pour les ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA5/PEODA]/90 que pour le liquide ionique seul. Pour le ionogel [TMPTA/HDDA]/90, elle est très proche de celui du liquide ionique seul.

La mobilité du lithium est fortement réduite dans le cas du ionogel [TMPTA/HDDA]/90 comparée à celle des autres ionogels ici étudiés (t_{Li+} de 0.07 pour TMPTA contre 0.30 et 0.14 pour ETPTA et ETPTA₅ resp.). Pour comprendre cela, des mesures sont effectuées par spectrométrie Raman afin d'observer les interactions du lithium avec les autres espèces du ionogel (article ci-dessous, figure 7). Le spectre du liquide ionique sans sel de lithium présente un pic centré à 742 cm⁻¹. Ce pic est caractéristique de l'anion TFSI-. On remarque que le spectre Raman du liquide ionique avec sel de lithium présente la coordination des ions Li+ avec les ions TFSI-. On observe une quasi-disparition de cet épaulement sur le spectre des ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90 et une diminution importante de ce dernier sur le spectre du [TMPTA/HDDA]/90, similairement à d'autres études [81,98]. Ceci montre qu'il y a peu d'ions Li+ coordonnés au TFSI- dans ces ionogels. Ceci explique aussi les valeurs de transport élevées pour les ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90.

Les ions Li+ étant moins liés au TFSI, ils sont beaucoup plus mobiles que dans le cas du ionogel [TMPTA/HDDA]/90 où une partie des Li+ est toujours coordinnée au TFSI-.

Il a été montré qu'à l'interface avec une paroi confinante à base de silice ou de PEO, le liquide ionique subit une réorganisation particulière [127–129]. L'effet attractif des groupes EO et de la silice envers les ions lithium concentre ces derniers préférentiellement à l'interface et reduit l'agrégation des paires d'ions à l'interface. De ce fait, cela génère des chemins préférentiels de diffusion des ions lithium le long de l'interface liquide ionique/réseau confinant [130]. Ces phénomènes combinés permettent d'expliquer les causes d'un transport plus élevé dans les ionogels que dans le liquide ionique seul.

Cela permet aussi de comprendre les différences de transport dans les différentes compositions de ionogels étudiées ici. Dans le cas du ionogel [TMPTA/HDDA]/90, la forte réduction du courant est due à la faible mobilité des ions Li+ à l'intérieur d'un réseau trop densément réticulé, avec peu d'oxygène, qui ne permet pas de décomplexer complètement les Li+ des TFSI-. Dans ce cas, la mobilité des ions lithium se fait en partie par diffusion des paires Li+/TFSI- et non par diffusion des ions Li+ « libres ». De ce fait, les ions Li+ présents moins mobiles dans le ionogel auront plus de difficultés à atteindre l'interface avec le lithium métallique, d'où un courant faible, qui de plus, chute beaucoup plus rapidement que les autres ionogels.

Dans le cas des ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90, la différence de nombre de transport de Li+ (0.30 et 0.14 resp.) peut s'expliquer par la structure du réseau confinant. Dans ces deux matériaux, du fait de l'abondance d'atomes d'oxygène dans le réseau hôte, les ions Li+ sont presque tous décomplexés et très mobiles. La diffusion se faisant préférentiellement à l'interface LI / réseau hôte, les ions Li+ peuvent former des complexes avec les segments EO présents dans le réseau (ETPTA₅, environ 5 EO par branche, PEODA,10 EO par monomère). La dynamique du réseau [ETPTA₅/PEODA] étant très limitée ici (courte chaîne réticulée), la diffusion par bond entre complexes Li/EO est donc très faible. De ce fait, les ions Li+ peuvent être piégés dans ces complexes. Pour le ionogel [ETPTA/HDDA]/90, il semble que la quantité limitée d'EO (ETPTA, 1 EO par branche) soit suffisante pour générer une décomplexion du lithium sans effet piège.

En nous appuyant sur les résultats précédents, le ionogel [ETPTA/HDDA]/90 est sélectionné comme électrolyte pour les microbatteries au lithium développées durant cette thèse. Le ionogel [ETPTA₅/PEODA]/90 est conservé dans le but de faire une étude comparative des performances en cyclage, ainsi que de l'affinité avec l'électrode négative de lithium dans le chapitre suivant.

Dans un dernier temps, la stabilité électrochimique du ionogel [ETPTA/HDDA]/90 est mesurée pour différents temps d'illumination (3 et 40 min). La stabilité électrochimique du ionogel est meilleure quand le ionogel est complètement polymérisé. Cela montre que les monomères et/ou les photo-initiateurs n'ayant pas réagis peuvent impacter la stabilité en cyclage du matériau. Plus généralement, la stabilité électrochimique du ionogel photopolymérisé est très bonne même jusqu'à 5V. Une très bonne stabilité en cyclage en batterie est observée.

III.5 Conclusions

La photopolymérisation de réseau confinant permet d'accéder rapidement et économiquement à des ionogels. Certains présentent de bonnes conductivités ioniques et de bon transport de lithium. Une rationalisation de l'évolution de la fragilité du ionogel et du transport de lithium en fonction des caractéristiques chimiques du réseau confinant a été proposée. Il semble ainsi apparaître qu'il existe un accord optimal entre le rapport Li/EO et taille de maille du réseau confinant, qui permette d'aboutir aux meilleures performances. De plus, bien que l'aspect performances électrochimiques sera plus développé dans les chapitres suivants, on note une bonne stabilité électrochimique qui s'exprime entre autres à travers une excellente tenue en cyclage des batteries, jusqu'à 1200 cycles en conservant 70% de la capacité initiale, et sans défaillance (par exemple croissance dendritique) brutale.

ARTICLE SOUMIS

Ionic liquid confined in photo-polymerized organic network as electrolyte with fast and easy processability for lithium microbatteries

D. Aidoud^a, D. Guy-Bouyssou^b, D. Guyomard^a, J. Le Bideau^{a,*}, B. Lestriez^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, UMR6502, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex3, France

^b STMicrolectronics Tours, 10 rue Thales de Milet, CS97155, 37071 Tours Cedex 2, France

* Jean.Le-Bideau@cnrs-imn.fr

Abstract

Solid ionogel electrolytes are proposed: they are competitive with liquid carbonates based electrolyte regarding ionic conductivity but they show much better safety. It is striking that the ionogels presented herein are obtained within few minutes by UV curing which triggers the formation of the polymer host network confining N-methyl, Npropylpyrrolidinium bis-(trifluoromethyl)sulfonylimide with lithium bis-(trifluoromethyl)sulforylimide salt at the concentration of 1M. This fast and easy process allows to obtained all-solid like micro-batteries. The formation of ionogel is well controlled, and comparison of mesh size of host networks stemming from the choice of the monomers is studied. It appears that the ionogel formed from trimethylolpropane ethoxylate triacrylate and 1.6-hexanediol diacrylate confining 90 %wt of ionic liquid shows a mesh size close to 5 nm, with an enhanced fragility of the confined ionic liquid as referred to that of the bulk one. At room temperature and at C/5 cycling rate, prototype batteries LiFePO4 | ionogel | Li metal battery can restitute 70% of the initial capacity during up to 1200 cycles.

1. Introduction

Energy storage devices, such as lithium battery are currently facing safety issues. The conventional liquid electrolytes used in such devices, based on organic solvents, show poor thermal stability, are flammable and thus are source of danger towards utilization as well as towards storage. In the case of overheating, the solvent can generate pressure, or leak out and catch on fire. To overcome substantially this hazard, non-flammable electrolytes are required. The use of ionic liquids (ILs) appears to be a good alternative to meet this need. They show good ionic conductivities [1] large electrochemical stability windows, good thermal stabilities and low vapor pressure [2]. Many works have shown the compatibility of IL with different electro-active material (LiFePO₄, LiCoO₂, LiMn₂O₄...). [3–6]

In the case of lithium batteries, higher capacity can be reached by replacing intercalating anode like graphite by metallic lithium. Nevertheless, since upon cycling dendrite growth can cause critical failure, different solid electrolytes have been developed, as for instance polyethylene oxide (PEO) based polymer electrolytes or crystalline electrolyte (LiPON) [7].

These solid materials provide resistance to dendritic growth. However, the ceramic electrolytes commercially used present low ionic conductivities (around 10⁻⁶ S.cm⁻¹), have a high cost of fabrication, and polymer electrolyte need to be heated up to 60°C to be effective enough.

Another approach towards solid electrolyte consists of confining a high amount (~80 %*vol.*) of IL within a solid host network, *i.e.* obtaining ionogels.[8,9] Ionogels combine good ionic conductivity and thermal stability of the ILs, avoid their leakage and show solid properties expected to prevent dendrite growth. Dynamics of the confined IL could be enhanced because of the reduction of nanostructured aggregates, as well as shifts in glass transition, freezing or melting temperatures and modification of lithium complexion could occur. [10]

Confining network for ionogels may be made only of silica, [11] or of polymers [12,13] or of hybrid[8,14,15] organic-inorganic networks. Depending on the composition (chemical and textural nature of the confining network, volumic ratio between IL and confining network), the electrical and mechanical properties of the ionogels can be tuned. For many ionogels, the formation of the host network could last hours or days. In the case of thermo-polymerized ionogels, no evaporation was noticeable during the polymerization process but still a long heating time was required to complete the cross-linking. Replacing thermal polymerization by photo-polymerization [16–18] appeared to be a way to reduce the polymerization time to few minutes as well as to lower the energy cost.

This study presents an ionogel, herein named photo-ionogel, which is made of an IL with a lithium salt confined in a polymeric network. The latter is obtained by photopolymerization of acrylics monomers solubilized in the given IL. Photo-polymerization is well-known for being a very fast polymerization process [19,20]. A gel point can be reached after few seconds (5s, see below) under UV irradiation. Depending on the precursor formulation and the intensity of the UV source, a fully cross-linked polymeric network can be obtained after few minutes of irradiation. In addition to this, UV curing is energetically less demanding and cheaper than thermal polymerization; the polymerizable precursor used for photo-polymerization can be cured right after deposition and do not request the addition of rheological stabilizers to avoid their creeping before being heated.

The monomers used herein (**Fig. 1**) have been chosen for their low molecular weight, their high content of polymerization functionalities (triacrylate and diacrylate) and also for the different chemical composition of the spacers, more specifically regarding the ethoxy group (EO) which is known for its participation to lithium ion conduction in PEO-based polymer electrolytes.

The different compositions studied here allowed us to check the influence of these chemical features on the final properties of the solid electrolyte. Also, these relatively low molecular weights monomers have a short chain length: combined with the high amount of acrylic functionalities, this results after polymerization in a highly cross-linked tridimensional polymeric network, with small mesh size. These networks are able to confine a high amount of IL with a small amount of solid host network (90%wt IL – 10%wt monomers) with good mechanical properties. Compositions with comparable molecular weight and lower amount of functional monomers (diacrylate and monoacrylate) have been previously tested (not reported here): in these last cases, the resulting photo-ionogels with 90 %wt of IL showed very poor mechanical properties and were not suited for the all solid state technology. Among each tested formulation, from precursors trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (ETPTA), 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), three were selected and are presented here : [TMPTA/HDDA]/IL, [ETPTA/HDDA]/IL with the [30/70]/90 compositions.

2. Experimental

2.1 Material

The monomers used to prepare the 3D confining network are trimethylolpropane triacrylate (TMPTA, $(H_2C=CHCO_2CH_2)_3C-C_2H_5$, Mw = 296 g), trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (ETPTA and ETPTA₅, H₂C=CHCO₂(CH₂-CH₂-O)_nCH₂]₃C₂H₅, Mw = 428 and 912 g, average n = 3 and 14 resp.), 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA), poly(ethylene glycol) diacrylate (PEODA, $H_2C=CHCO(CH_2-CH_2-0)_nO_2C_2H=CH_2$, Mw = 575 g, average n = 10) (Figure 1). They were all purchased from Sigma Aldrich. The photoinitiator, 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone, was also purchased from Sigma Aldrich. The ionic liquid, N-methyl,N-Propylpyrrolidinium bis-trifluorosulfonylimide, (PYR13TFSI) (France) purchased from Solvionic and the lithium salt, lithium was bis(trifluoromethan)sulfonylimide (LiTFSI), was purchased from 3M. Each chemical was stored in an argon filled glove box.



Figure 1: Monomers used herein: a) trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), b) trimethylolpropane ethoxylate triacrylate with l+m+n = 3 ETPTA, 15 for ETPTA5, C) 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), D) poly(ethylene glycol) diacrylate (PEODA) (average n=10);

2.2 Ionic liquid and ionogel preparation

The electrolyte solution was prepared by dissolving LiTFSI in PYR13 TFSI with a concentration of 1M (0.2 g of LiTFSI salt in 1 g of PYR13 TFSI) at room temperature in an argon filled glove box. The resulting PYR13 TFSI Li ternary IL will be confined in the different polymeric networks presented here.

The solid polymer electrolyte precursor was prepared outside the glove box, by mixing comonomers with the electrolyte solution (IL) in the 10/90 weight ratio of [comonomers]/IL. Then 3%wt of the global mass of the monomers/IL mixture was added in 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone. Several hours of magnetic stirring, at ambient atmosphere, ensured a good dispersion of the monomers inside the IL. The monomer ratio [triacrylate/diacrylate] was ever set to [30/70] %wt resp.. The [triacrylate/diacrylate] / IL weight composition of the resulting ionogel is thus [30/70] / 90 %wt resp..

The liquid precursor was drop casted between two glass plates (transmittance of 0.91 for UV light) spaced by wedges to tune the sample thickness and was irradiated using UV LED (45 mW.cm⁻²) for 20 min on each side. Lastly, each sample was dried 90°C under vacuum during 24h to reduce residual water below 50 ppm in the solid electrolyte.

2.3 Cathode preparation (LiFePO₄)

The positive electrode was prepared from an aqueous mixture of powder of LiFePO₄ as active material, carboxyl methyl cellulose (CMC, Mw = 250000, Aldrich) as binder, and Carbon Super PTM (Csp, Timcal) as electronic conductor additive. The ratio between the components was 80/8/12 %wt of LiFePO₄/CMC/Csp resp. The resulting slurry was ball milled for 2h at 700 rpm, casted on an aluminum coated carbon current collector, then dried at 60°C during 24h followed by 24 other hours at 90°C under vacuum. Circular electrodes (1.76 cm²) were cut out from the previous preparation and were used as positive porous composite electrodes.

2.4 Electrical and electrochemical characterizations

The ionic conductivity of the different solid polymers electrolytes was measured by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) between two stainless steel blocking electrodes from 185 kHz to 1 Hz with sinus amplitude of 7 mV at different temperatures from -10°C to 80°C with incremental steps of 10°C. For this measurement, free samples with an average thickness of 400 μ m were prepared following the previously described route.

The electrochemical stability window was studied at room temperature (RT, \sim 22°C) by cyclic voltammetry (CV), between lithium and platinum electrodes, at scanning rates of 1 mV.s⁻¹ and 0.1mV.s⁻¹. from resp. OCV to 4.2V and 5V vs Li in oxidation, down to 2V in reduction to finish back at the original OCV potential. The galvanostatic cycling tests were carried out at 20°C between 2 and 4.2 V versus Lithium. All electrochemical experiments were monitored using a VMP biologic potentiostat/galvanostat operated with EC-Lab software and using coin cell.

2.5 Mechanical properties

Rheological properties are measured on Anton Paar rheometer (Physica MCR 101) with a 25 mm diameter plane-and-plane geometry and analyzed with Rheoplus software.

Sample of each composition were prepared, as described previously, and studied. The samples are circular with a diameter of 25mm, in agreement with the rheometer geometry, for a thickness of 500 μ m. Before measurement, the samples were equilibrated at 20°C. Storage and loss modulus, resp. G' and G", were measured for each compositions as a function of the deformation from 0.01 % to 100 % and from 100% to 0.01%. The measurements were lead with a constant frequency of 1 Hz.

2.6 Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC measurements were done in a Q20 calorimeter, TA Instrument. Before measurement, samples were dried at 60°C for 24h and sealed in hermetic aluminum pans. The samples were quenched down to -150°C at -20°C.min⁻¹ and stabilized at -150°C for 10 min to assure a thermal equilibrium. They were then heated from -150 to 200°C at 10°C.min⁻¹. The average mass of the samples studied was 20 mg.

3. Result and discussion

3.1 Ionogel preparation

Usually, UV curing is done under oxygen free atmosphere in order to avoid the inhibition effect of oxygen toward free radical formation [21]. Despite this, UV curing under ambient air reduces the time and cost of the process. In the case of pure monomer resin, this inhibition is effective only in the 10 μ m below the surface [22]. Thus each synthesis of photo-ionogels was carried out under ambient air, and to reduce at most oxygen inhibition, each precursor was exposed to vacuum (50 Pa) during 20 minutes in order to extract potential air bubbles and dissolved oxygen. Precursors were then directly drop casted between two UV transparent glass plates before UV irradiation, where the contact surfaces with air are restricted to the edges. Finally, disc samples were cut far from the edges.

Here, we present a formulation for the electrolyte precursor made of 90 %wt of electrolyte solution composed of PYR13 TFSI with 1M of Li TFSI, and 10%wt of acrylic comonomers. The monomer ratio [triacrylate/diacrylate] was ever set to [30/70] %wt. The [triacrylate/diacrylate] / IL weight composition of the resulting ionogel is thus [30/70] / 90 %wt. Prior to UV curing, photo-initiator was added at 3%wt as referred to the precursors total mass. For this "low monomers" formulation (90 %wt of IL), a good dispersion of the monomers and photo-initiator inside the IL is mandatory to get a homogeneously reticulated final material. To ensure this, 2 to 24h of magnetic stirring was applied. This precursor was then irradiated with a 45mW.cm⁻² UV LED between two UV transparent glass plates. A solid material is obtained here after only 5 seconds of UV irradiation. The resulting ionogels are flexible, have a constant thickness and smooth surfaces (Fig. 2).



Figure 2: Ionogel synthesis and preparation

The typical IR-ATR spectra of the liquid precursor of the photo-ionogel based on acrylic monomers is shown in **Fig. 3**. The C=C double bond of the acrylic function, which is consumed during the polymerization, corresponds to the double peaks located around 1640 cm⁻¹. We can observe the decrease of this double peak over irradiation time. After 3 min of irradiation, the double peaks are greatly reduced, and after 40 min, they have totally disappeared, which shows the completeness of the polymerization.

The evolution over irradiation time of the storage modulus was also studied (Fig. 3) following the same procedure (same irradiation time on each side of the sample). This could give us information about the state of the polymerization in depth inside the material. As expected, the storage modulus varied with the progression of the polymerization upon irradiation, which expresses an increase of the cross-linking density. One can see that, starting from the liquid state (G' = 0), a solid is already obtained after 3 min of irradiation. Noteworthy, the samples prepared for this measurement were 500 μ m thick. The measured value of the storage and loss modulus plateau, for such thick materials, reaches a maximal value after 20 min of UV irradiation. This result confirms the IR-ATR measurement and shows that the polymerization is completed in the bulk of the material after 20 min. Furthermore, it evidences the good diffusion of the UV light even through such thick sample (500 μ m) and ensures that a good polymerization could be also achieved for thinner layers. Consequently, in order to provide the maximal conversion rate, the irradiation time was set to 40 min (20 min on each side of the samples).



Figure 3: a) typical FTIR-ATR spectra of acrylic ionogel depending on the UV curing time; b) storage modulus evolution depending on UV curing time and temperature

The impact of the 40 min of UV irradiation on the material and the electrolyte solution was also investigated, although there is no visual modification (color change for example) on the PYR13 TFSI or in PYR13 TFSI Li. Stepnowskia and Zaleskab[23] have studied an ageing under UV irradiation of imidazolium based IL, and obtained after 40 min of irradiation a degradation of 10 % of the initial content ; it is here worth to point out that dilakylimidazolium are known to possess a labile proton on the C2. Nevertheless, we checked the tolerance to the UV irradiation of the IL chosen in the present work, by comparing the IR-ATR spectra of pristine pyrrolididium IL based PYR13 TFSI and PYR13 TFSI Li to those of the same compound after 40 min of UV irradiation. The spectra overlap perfectly, showing that there is neither degradation nor modification.

3.2 Ionogel study

The value of the resistance of each photo-ionogel sample, R_{EIS} , was measured at the intercept between the curve and the real axe in the Nyquist plan. The ionic conductivity was calculated using the following equation:

$$\sigma_{EIS} = \frac{d}{S \times R_{EIS}}$$

where d and S are *resp*. the thickness and the surface of the samples. **Fig. 4** shows the temperature dependency of the ionic conductivity of (i) the three photo-ionogels with 1M of Li TFSI and, for the sake of comparison, (ii) the ionic conductivity of a carbonate liquid electrolyte (LP 30, 1M LiPF₆ in ethylene carbonate and dimethyl carbonate (EC:DMC 1:1 v/v)) and (iii) a solid ceramic electrolyte, LiPON (lithium phosphorous oxynitride (Li_xPO_yN_z)) [24]. They are represented as an Arrhenius plot in the temperature range from -10 °C to +80°C.



Figure 4: a) Temperature dependency of the ionic conductivity of the different ionogel, LP30 and LiPON; PYR13 TFSI Li appears in black symbols and solid line. b) VTF affinement of the ionic conductivity of the ionogels and the PYR13 TFSI Li.

Ionogel [ETPTA/HDDA] / IL possesses the highest measured ionic conductivity, followed by [ETPTA5/PEODA] / IL and [TMPTA/HDDA] / IL. Ionogels [ETPTA/HDDA] / IL and [ETPTA₅/PEODA] / IL exhibit conductivities really close to that of the bulk IL, and [TMPTA/HDDA] / IL shows lower values. Of course, the values calculated here correspond to the ionic conductivity of the whole photo-ionogel, *i.e.* taking into account the confining network along with the confined IL. Despite the fact that they are solid materials, all compositions show ionic conductivities close to that of the non confined liquid electrolyte, such as IL or LP 30, and considerably higher conductivities than that of the solid ceramic electrolyte such as LiPON. In addition to this, regarding the ionic conductivity dependence to temperature, each photo-ionogel presents slope breaks on Fig. 4, due to the liquid-solid phase transition. Compared to the bulk (non confined) IL, it corresponds to a lowering of the liquid-solid transition temperature by about $\sim 10^{\circ}$ C. The DSC measurements (Fig. 5), allow to determine the fusion enthalpy (endothermic phenomena) resulting from the solidliquid transition of the IL, confined or non confined (bulk): these values are reduced upon confinement, accordingly with the quenching of the cold crystallization (exothermic phenomena) (Table 1). The bulk-like ratio in Table 1 represents the part, as referred to 90% wt IL content of the composition of the photo-ionogels, of the enthalpy attributable to the amount of confined IL that undergoes phase transition. The DSC diagrams also show, for non confined IL, several endothermic peaks. The peaks, before the last one which corresponds to melting, can be imputable to solid-solid transition[25] and do not appear for the different photo-ionogels diagrams, thus showing that the number of allowed solid phases is reduced upon confinement.



Figure 5: DSC measurement of the pure PYR13 TFSI LI 1M and of the three ionogel.

	Tg (K)	$\Delta_m H (J.g^{-1})$	Bulk like $\Delta_m H$ (%)
PYR13 TFSI Li 1M	200	26.2	100
[ETPTA/HDDA]/IL	194	15.9	54
[ETPTA5/PEODA]/IL	194	5.1	17
[TMTPA/HDDA]/IL	195	14.8	50

Table 1: Glass transition temperatures (T_g) and melting enthalpies of non confined and confined ILs

The presented ionic conductivity plots (Figure 4) do not correspond to true Arrhenius behavior and should be better described by the Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp{-\frac{B}{(T-T_0)}}$$

where σ_0 is related to the number of charge carriers in the electrolyte and corresponds to the conductivity at infinite temperature, B is related to the activation energy of associated ion transport, and T₀ is the ideal glass transition temperature (Vogel temperature) at which no molecular mobility remains. Based on this model, all the different parameters were extracted from a VTF fitting of the data plots, far above the liquid-solid transition, and are presented in **Table 2**. The B parameter can also be related to the fragility index D.[26,27]

$$D = \frac{B}{T_0}$$

The more the liquid are fragile (lower D) the more they are sensitive to perturbation leading to fast structural and dynamical molecular re-arrangement (short relaxation times). It has been observed that confinement impacts the fragility of I.L[28] Indeed, the D index measured for silica ionogel (biphasic solid / liquid, *i.e.* host network / confined IL) is even sometimes lower than that of pure IL. For silica-based ionogels, the D index decreases with pore size. Herein the average mesh size of the different polymeric confining networks used was evaluated. In a first approach, according to Flory theory, the average mesh size (ξ) of polymers in solvents is linked to the storage modulus by the following relation, [29]

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{k_B T}{G'}}$$

where, k_B is the Boltzmann constant, and T the absolute temperature. The measurement of G' was done with minimum pressure applied on the sample to be as close as possible of the free-standing condition. Then, the value of the storage modulus was obtained by extrapolating the plateau at low deformation (Table 2). Flory equation provides an approximate value, nevertheless sufficient to describe a relative tendency.

Table 2: VTF prefactor σ_0 , Vogel temperature T_0 , activation energy E_a , fragility index D of non confined ILs and of ionogels, and storage modulus G' and mesh size ξ of ionogels.

	σ_0 (S.cm ⁻¹)	T ₀ (K)	Ea (eV)	D	G' (kPa)	ξ(25°C) (nm)
PYR13 TFSI Li 1M	$7.84 \ge 10^{-1}$	182	0.34	4.2	-	-
[ETPTA/HDDA]/IL	$2.03 \ge 10^{-1}$	198	0.26	2.3	25	5.5
[ETPTA5/PEODA]/IL	$3.63 \ge 10^{-1}$	189	0.30	3.2	10	7
[TMTPA/HDDA]/IL	$0.70 \ge 10^{-1}$	245	0.23	0.7	50	4

Consistently with the results obtained for silica based ionogels, the fragility index is lower for the confined IL, and its decrease is correlated with the decrease of the average mesh size of the polymeric network. This can be explained by the fact that the addition of a confining network disrupts the short range interaction between ions within pairs or aggregates, and appears to break them down [28]. Furthermore, polar host (PEO or silica) will generate layer organization of the ions at the interface [30–32].

The lithium transference number (t_{Li^+}) was also determined for each photo-ionogel using symmetrical cells (Li | photo-ionogel | Li) and following Bruce and Evans method [33]. The t_{Li^+} was calculated for each photo-ionogel using the following equation,

$$t_{Li+} = \frac{I_s(\Delta V - R_0 I_0)}{I_0(\Delta V - R_s I_s)}$$

where R_0 and R_s , are *resp*. the interfacial resistance of the symmetrical cell, before and after polarization. I₀ and I_s, are the initial and steady state current, and ΔV (20 mV here) is the potential of polarization of the cell. The values of t_{Li^+} are reported in **Table 3** and the measures in **Fig. 6**.

Table 3: Initial and steady state current I_0 and I_S and interfacial resistance R_0 and R_S , resp. before and after polarization, Li^+ transference number t_{Li^+} and ratio of number of lithium cations on ethylene oxide in the ionogels

	I ₀ (µA)	I_{S} (μA)	R ₀ (Ohm)	R _S (Ohm)	$t_{\rm Li^+}$	n(Li)/n(EO)
PYR13 TFSI Li 1M					0.06	
[ETPTA/HDDA]/90	20.4	13.9	774	762	0.30	1.2
[ETPTA5/PEODA]/90	16.6	8.7	1025	1031	0.14	0.3
[TMTPA/HDDA]/90	26.3	3.9	581	2652	0.07	1.7



Figure 6: a) EIS measurements before and after polarization; b) chronoamperometry curves of the ionogels

The lithium transference number shows a clear improvement, compared to that of pure IL, for [ETPTA/HDDA] / 90 and [ETPTA₅/PEODA] / 90, with a maximal value for the [ETPTA/HDDA] / 90 of 0.30. For the [TMTPA/HDDA] / 90, the t_{Li^+} is similar to that of the pure IL. Bruce and Evans method of t_{Li^+} measurement depends on the interfacial resistance during the DC polarization. [ETPTA/HDDA] / 90 and [ETPTA₅/PEODA] / 90 present a stable interface over time (see Fig. 6a and values of R_0 and R_s in Table 3). For [TMTPA/HDDA] / 90, the interfacial resistance show a sharp increase during the DC polarization, which explain the strong diminution of the current over time.

In addition, we performed Raman spectra for each photo-ionogel. The spectra are reported in Fig. 7. For non confined PYR13 TFSI Li, a shoulder on band due to TFSI, at around 742 cm⁻¹ and 748 cm⁻¹, representing *resp.* TFSI without and with interaction with Li+ has been identified. [34–36] For pure PYR13 TFSI, an intense symmetrical peak can also be observed at around 742 cm⁻¹. As shown in Fig. 7, we can observe a decrease of the intensity of the peak at 748 cm⁻¹ for each composition, showing the modification of the TFSI-Li⁺ coordination due to the presence of the confining network [37]. For [TMTPA/HDDA] / 90, the peak at 748 cm⁻¹ is still observable but smaller than before confinement, showing that a large part of Li⁺ ions are not coordinated anymore to the TFSI anions. For [ETPTA/HDDA] / 90 and [ETPTA₅/PEODA] / 90, the reduction of the peak is enhanced by the additional presence of EO groups in the confining network [37]. Indeed, the peak at 748 cm⁻¹ is hardly visible for these two compositions. This imply that (i) very few Li⁺ ions are still coordinated to TFSI anions inside these two last photo-ionogels (ii) and that this modification should contribute to improve the lithium mobility (iii) accordingly with the higher tLi+ for [ETPTA/HDDA]/90 and [ETPTA5/PEODA] / 90 than for non confined IL. Moreover, the difference between the t_{Li^+} value of [ETPTA/HDDA] / 90 and [ETPTA₅/PEODA] / 90 could be attributed to the different amount of EO groups in the structure of the confining network. Actually, the Li⁺ ion could be trapped onto the more numerous repeated EO chain present along the IL/confining network of the
$[ETPTA_5/PEODA] / 90$ photo-ionogel. Nevertheless, the best t_{Li^+} is obtained for [ETPTA/HDDA] / 90, which seems to result from an optimized balance between the content of Li^+ and EO (thus similarly to silica based ionogels), a small mesh size and a high fragility (low D value).



Figure 7: Raman spectras of the pure PYR13 TFSI, PYR13 TFSI Li 1M and ionogels

3.3 Electrochemical characterization

As a first step, a choice has been made between the three presented photo-ionogels based on their properties as electrolyte. [ETPTA/HDDA] / 90 and [ETPTA₅/PEODA] / 90 show the best properties. In a previous work [38], we have reported the comparison of the electrochemical performance between [ETPTA/HDDA] / 90 and [ETPTA₅/PEODA] / 90. The ionogel [ETPTA/HDDA] / 90 showed a better interfacial stability and resistivity over time, attributed to a better adhesion, and it result a higher restituted capacity at C rate. In addition of the properties presented herein, [ETPTA/HDDA] / 90 was thus selected as solid electrolyte for the demonstration of all-solid state lithium battery application.

The electrochemical stability of the photo-ionogel [ETPTA/HDDA] / 90 was measured by cyclic voltammetry (CV) in a Pt | [ETPTA/HDDA] / 90 | Li cell. The measurement was done between 2 and 4.2V, for different time of UV irradiation at 1 mV.s⁻¹. The results, which are presented in **Fig. S1**, show an impact of the irradiation time on the electrochemical stability.



Figure S1: Electrochemical stability of Li | [ETPTA/HDDA] / 90 | Pt : a) at 1mV.s⁻¹ and b) 0.1 mV.s⁻¹.

A better stability is obtained for 40 min of UV irradiation than for 3 min. As explained previously, the polymerization is not totally completed after 3 min of UV irradiation; thereby the measured current could be attributed to the remaining free monomers and photo-initiator. Indeed, this is confirmed by the very good stability obtained after 40 min of UV irradiation, time after which the polymerization is completed. Moreover, the current measured do not exceed 2 μ A.cm⁻² after 40 min of UV irradiation. Another measurement in the same cell with a lower scanning rate of 0.1mV.s⁻¹ and with a photo-ionogel [ETPTA/HDDA] / 90 irradiated for 40 min was carried out between 2 and 5V, in order to check the compatibility of the photo-ionogel [ETPTA/HDDA] / 90 with high voltage application. Firstly, we can observe a decrease of the current along with the decrease of the scanning rate. Secondly, the current do not exceed, here also, 2 μ A.cm⁻², even at 5V. This confirmed a very good compatibility of this photo-ionogel with respect to high voltage application.

For battery testing, we used composite porous electrode incorporating LiFePO₄ (theoretical capacity of 170 mA.h.g⁻¹) as active material. The average areal capacity and porosity of the electrodes were respectively 0.15 mA.h.cm⁻² and 70%. The liquid precursor of the photo-ionogel [ETPTA/HDDA] / 90 was directly deposited onto the electrode in order to fill all of the porosity of the electrode. Then, a vacuum step was carried out, in order to obtain a good spreading of the precursor all inside the porosity and in order to simultaneously extract the air trapped inside the porosity. Furthermore, the vacuum step limited the dissolution of the O₂ contained in the porosity inside the precursor and thus limited the inhibition of the polymerization thereby allowing a homogeneous solidification of the precursor inside the electrode.

The porosity wetting was investigated by SEM microscopy, after UV irradiation, by removing the current collector of the electrode. The SEM images are presented in **Fig. S2**, and show the good precursors spreading inside the electrode up to the current collector.



Figure S2: SEM image of a) the electrode/current collector interface, b) surface of the [ETPTA/HDDA]/90 photo-ionogel, c) pristine composite porous electrode, d) surface of the current collector after separation with the wetted electrode.

In addition to this, the same skin aspect can be observed at the surface of the [ETPTA/HDDA] / 90 and around the grains, confirming that the precursor has solidified throughout the thickness of the electrodes. Thereby, with all the porosity wetted, the photo-ionogel allows a good ionic junction to the full electroactive material of the electrode. After deposition, the electrode with the liquid ionogel precursor was placed between two glass plates spaced by 100 μ m thick wedges. Thereby, after 40 min of UV illumination, it resulted in a parallel all-solid state electrode/electrolyte stacking. A further drying at 90°C under vacuum for 24h was carried out. The photo-ionogel thickness was measured afterward at 50 μ m. Finally, inside a glove box, a lithium disk (50 μ m, 1.76 cm²) was placed in contact with the electrolyte. The resulting lithium metal battery was placed between two stainless steel electrodes inside a coin cell (LIR2032). For the test, the battery was charged and discharged at RT at the constant rate of C/5 (representing a complete theoretical charge or discharge in 5h) during 1200 cycles between 2 and 4.2V. **Fig. 8** shows the capacity in charge, discharge and the efficiency of the battery during the cycling.



Figure 8: a) Cyclability of [ETPTA/HDDA]/90 photo-ionogel as electrolyte in lithium battery b) Charge and discharge profiles of the same battery at selected cycles

At this rate, the initial reversible discharge capacity of the battery was 100.6 mA.h.g⁻¹. Upon cycling, we can see that the battery can restitute 80% of the initial capacity during 380 cycles, and 70% during up to 1200 cycles. Furthermore, after 600 cycles, the capacity tends to stabilize around 70 mA.h.g⁻¹ for the next 400 cycles with efficiency higher than 99.9%. The evolution of the potential upon cycling showed no increase of the polarization between charge and discharge plateaus. This means that the ionic conductivity of the photo-ionogel [ETPTA/HDDA] / 90 and the resistance of the battery are constant all along the 1000 cycles. The cycling rate was reduced to C/20 then C/10 after 1000 cycles. After 1000 cycles the battery is still able to restitute 117 mA.h.g⁻¹ at C/20 and 104 mA.h.g⁻¹ at C/10, with a respective efficiency of 99% and 99.5%. Then, the cycling rate was restored to its initial state for 200 more cycles. The delivered capacity afterward was still around 70 mA.h.g⁻¹ to reach is final value after 1200 cycles at 68.5 mA.h.g⁻¹. Finally, it is worth to point out that the capacity fading was only around 10% of his initial capacity during the last 800 cycles.

4. Conclusion

We have presented here a comparative study about ionic liquid confined in different photo-polymerized organic networks. The process by UV curing appears simple, efficient, fast and cheap. As compared to conventional polymer electrolytes, these ionogels present improved ionic conductivity and lithium transference number. This improvement was attributed to the reduction of the nanostructured domains of the confined ionic liquid expressed by an increased fragility, to the lowering of the strong coordination of Li⁺ by TFSI and also to preferential path of diffusion created along the interface between the ionic liquid and the confining network. The influence of ethylene oxide on the chain of the confining network was evidenced. It suggests that an optimal balance between ethylene oxide and lithium cation amounts should exist: adding few ethylene oxide groups improves ionic conductivity and Li⁺ mobility, but too many ethylene oxide groups appears to reduce the mobility of lithium cations along the chains of the host network, *i.e.* at the interface between ionic liquid and polymer. Among the three photo-ionogels presented herein, the one with 90 wt% of ionic liquid confined in a network obtained from trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (ETPTA, $H_2C=CHCO_2(CH_2-CH_2-O)_3CH_2]_3C_2H_5$) and hexanediol diacrylate (HDDA) shows the best properties as solid electrolyte for all solid state lithium battery. This photo-ionogel presents a good ionic conductivity, a high t_{Li^+} , a good electrochemical stability and a very good cyclability: 1200 cycles have been performed with still 70% of the initial capacity, without critical failure upon cycling. The ionogels presented herein thus appear as highly competitive solid electrolytes for microdevices, given the easy and fast processability, good performances, long life cyclability, and high safety.

Acknowledgements

Financial funding from the project TOURS 2015 n° O12590-418393 (Programme d'Investissement d'Avenir – FSN – AAP Nanoélectronique n°1) is acknowledged.

References

- 1 M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak, Electrochimica Acta, 2006, 51, 5567.
- 2 M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, **2006**, *439*, 831.
- 3 H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, J. Power Sources, 2006, 160, 1308.
- 4 H. Yoon, P. C. Howlett, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. Electrochem. Soc., 2013, 160, A1629.
- 5 J. Saint, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, J. Kerr, J.-H. Shin, M. M. Doeff, J. *Electrochem. Soc.*, **2008**, 155, A172.
- 6 A. Guerfi, S. Duchesne, Y. Kobayashi, A. Vijh, K. Zaghib, J. Power Sources, 2008, 175, 866.
- 7 J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *Solid State Ionics*, **1992**, 53, 647.
- 8 J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 907.
- 9 P. C. Marr, A. Marr, Green Chem. 2016, 18, 105.
- 10A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J. Le Bideau, New J. Chem., 2016, 40, 4269.
- 11 M.-A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux, Chem. Mater., 2006, 18, 3931.
- 12A. Noda, M. Watanabe, Electrochimica Acta, 2000, 45, 1265.

- 13M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 4976.
- 14A. Guyomard-Lack, J. Abusleme, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, J. L. Bideau, Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1301570.
- 15 F. Gayet, L. Viau, F. Leroux, S. Monge, J.-J. Robin, A. Vioux, J. Mater. Chem., 2010, 20, 9456.
- 16I. Stepniak, E. Andrzejewska, A. Dembna, M. Galinski, *Electrochimica Acta*, 2014, 121, 27.
- 17 C. Gerbaldi, J. R. Nair, S. Ferrari, A. Chiappone, G. Meligrana, S. Zanarini, P. Mustarelli, N. Penazzi, R. Bongiovanni, *J. Membr. Sci.*, **2012**, *423–424*, 459.
- 18A. F. Visentin, M. J. Panzer, ACS Appl. Mater. Interf., 2012, 4, 2836.
- 19 C. Decker, K. Moussa, Macromolecules, 1989, 22, 4455.
- 20 E. Andrzejewska, M. Podgorska-Golubska, I. Stepniak, M. Andrzejewski, *Polymer*, **2009**, *50*, 2040.
- 21 C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules*, 1985, 18, 1241.
- 22A. K. O'Brien, C. N. Bowman, Macromolecules, 2006, 39, 2501.
- 23 P. Stepnowski, A. Zaleska, J. Photochem. Photobiol. Chem., 2005, 170, 45.
- 24 B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **2012**, *206*, 72.
- 25 M. Waechtler, M. Sellin, A. Stark, D. Akcakayiran, G. Findenegg, A. Gruenberg, H. Breitzke, G. Buntkowsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11371; A. B. Pereiro, M. J. Pastoriza-Gallego, K. Shimizu, I. M. Marrucho, J. N. Canongia Lopes, M. M. Piñeiro, L Paulo N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, *117*, 10826.
- 26 C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, 1991, 131, 13.
- 27 C. A. Angell, Science, 1995, 267, 1924.
- 28A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. Le Bideau, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 23639.
- 29 P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**.
- 30A. A. Lee, D. Vella, S. Perkin, A. Goriely, J. Chem. Phys., 2014, 141, 94904.
- 31 M. P. Singh, R. K. Singh, S. Chandra, J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 7505.
- 32 N. Sieffert, G. Wipff, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 19590.
- 33 P. Bruce, J. Evans, C. Vincent, Solid State Ionics, 1988, 28, 918.
- 34 J. Pitawala, J.-K. Kim, P. Jacobsson, V. Koch, F. Croce, A. Matic, *Faraday Discuss.*, **2011**, *154*, 71.
- 35 M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, Adv. Energy Mater., 2011, 1, 274.
- 36 L. J. Hardwick, M. Holzapfel, A. Wokaun, P. Novák, J. Raman Spectrosc., 2007, 38, 110.

- 37A. S. Lee, J. H. Lee, S. M. Hong, J.-C. Lee, S. S. Hwang, C. M. Koo, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 94241.
- 38D. Aidoud, A. Etiemble, D. Guy-Bouyssou, E. Maire, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, J. Power Sources, 2016, 330, 92.

IV. Etude de la cyclabilité des ionogels et de l'interface ionogel/lithium métal

IV.1 Objectifs du chapitre

Formulation	Composition		
[BEDA/PEGMA]/IL	[70/30]/70		
[TMPTA/HDDA]/IL	[30/70]/90		
[ETPTA/HDDA]/IL	[30/70]/90		
[ETPTA5/PEODA]/IL	[30/70]/90		

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés de transport de ionogels dont les compositions sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

La formulation à base de BEDA et PEGMA était issue des travaux de Gerbaldi et al.[37,118–120] et Stepniak et al [121]. Les batteries préparées avec cette formulation ont présenté des performances médiocres qui ont conduit à son abandon. Nous avons alors étudié les 3 autres formulations à base de TMPTA, ETPTA, ETPTA₅, HDDA, et PEODA. Dans celles-ci, nous avons diminué la fraction massique en polymère mais augmenté sa densité de réticulation en introduisant les triacrylates dans l'espoir de conserver un caractère solide tout en atteignant une conductivité la plus élevée. L'étude de ces 3 formulations a conduit à abandonner celle à base de TMPTA et HDDA qui a présenté les plus fortes limitations en conductivité.

Dans le présent chapitre, nous rapportons une étude comparative des performances en cyclage des formulations à base de ETPTA, ETPTA₅, HDDA, et PEODA. Notre problématique a été la suivante. Un point critique des batteries utilisant une électrode de lithium métallique est la qualité de l'interface entre cette dernière et l'électrolyte. En particulier, il peut survenir à cette interface une croissance de dendrites de lithium métallique pouvant conduire au court-circuit de la batterie. De manière générale l'utilisation d'électrolytes solides comme les ionogels, les GPE ou le LiPON visent à constituer une barrière mécanique capable de s'opposer à la croissance de ces dendrites. Cependant cette qualité est dépendante de la rigidité de l'électrolyte solide utilisé. Dans le cas des ionogels développés ici, la matrice solide confinante ne représente que 10% de la masse totale du matériau. Bien que d'apparence solide, leur résistance mécanique apparaît très inférieure à celle du LiPON par exemple. Les valeurs de module de stockage des ionogels [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90 classent en effet ces matériaux dans la catégorie des gels faibles.

C'est pourquoi deux quantités de liquide ionique ont été utilisées, 90 et 80%. La concentration de sel de lithium dans le liquide ionique restant égale à 1M. En effet, augmenter la part de polymère dans le ionogel doit lui apporter une meilleure résistance mécanique à la propagation de dendrites. Cependant, cela va engendrer une diminution de la conductivité. Notre objectif a ainsi été de rechercher un juste milieu dans la composition des ionogels afin d'obtenir les meilleures performances en cyclage. La composition des formulations étudiées dans ce chapitre est donnée dans le tableau cidessous.

Formulation	Composition	IL	Sel de Li	
[ETPTA/HDDA]/IL	[30/70]/90 [30/70]/80			
[ETPTA5/PEODA]/IL	[30/70]/90 [30/70]/80	F1UT2 [12]		

VI.2 Etude du comportement électrochimique des batteries LFP/Ionogel/Li et de l'interface ionogel/lithium.

Cette étude est présentée dans l'article à suivre dans ce chapitre. Nous faisons ici un résumé des principaux résultats ainsi que du cheminement que nous avons suivi.

L'étude a débuté par la comparaison des propriétés intrinsèques de ces différents ionogels. Comme attendu, la conductivité ionique est plus faible et le module élastique plus élevé pour les ionogels qui contiennent 80% de liquide ionique. Puis des cellules symétriques Li/ionogel/Li ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons observé que la résistance de l'interface avec le lithium apparaît être quasilinéairement corrélée avec la conductivité ionique des différents ionogels. Des batteries LiFePO4/ionogel/Li ont alors été cyclées à deux régimes de courant distincts. Nous avons observé que la capacité restituée apparaît être quasi-linéairement corrélée, encore une fois, avec la conductivité ionique des différents ionogels. Des cyclages ont aussi été réalisés en cellule symétrique Li/ionogel/Li pour chaque composition. Ce test permet d'étudier la réversibilité du processus électrochimique de dissolution et de dépôt du lithium qui ont lieu durant la charge/décharge d'une batterie. De la même manière qu'un cyclage électrochimique, on impose un courant à la cellule qui va générer à la surface des électrodes une oxydation ou une réduction du lithium engendrant ensuite un courant d'ions lithium à travers l'électrolyte. En parallèle, on mesure le potentiel de la cellule symétrique durant l'application du courant. Contrairement aux deux ensembles de mesures précédentes, les résultats varient de façon nettement moins linéaire avec la composition des ionogels. Pour les ionogels à 80% de LI, une explosion critique du potentiel après quelques cycles est observée, tandis que pour les ionogels à 90% en LI, le potentiel reste stable au même courant durant plus de 50 cycles de charge/décharge.

Des observations post-mortem ont été entreprises pour tenter de comprendre ces résultats. Des analyses par tomographie par rayons X ont été réalisées en collaboration avec Aurélien Etiemble et Eric Maire du laboratoire MATEIS à l'INSA de Lyon. Ces analyses ont montré qu'il n'apparaît pas de changement de la texture des ionogels au cours du cyclage dans les cellules LiFePO4/ionogel/Li. Aucune dendrite n'a été détectée, à la résolution de la technique près. Des observations par microscopie électronique à balayage de la surface des électrodes de lithium cyclées dans les cellules Li/ionogel/Li ont été faîtes. Nous avons observé pour les ionogels à 90% de LI que toute la surface de l'électrode de lithium a été modifiée par le cyclage, montrant que toute la surface a « travaillé », tandis que pour les ionogels à 80% l'aspect est plus composite. Certaines zones de l'électrode paraissent n'avoir pas « travaillé », car elles ont l'aspect de la surface initiale de la feuille de lithium, tandis que d'autres zones sont profondément modifiées. Ces observations nous ont mis sur la piste du rôle de l'adhésion du ionogel avec la surface de l'électrode de lithium.

La mesure du pouvoir adhésif des ionogels a été réalisée par le test de probe tack. Il a été observé que ce pouvoir adhésif augmente lorsque la quantité de IL augmente. Par ailleurs, les ionogels incorporant un réseau basé sur le mélange de monomères [ETPTA/HDDA], possèdent une énergie d'adhésion plus élevée que ceux basés sur le mélange [ETPTA₅/PEODA]. Ces résultats nous ont amenés à l'hypothèse suivante pour expliquer les différences de tolérance des ionogels aux tests de cyclage en cellule Li/ionogel/Li. Une adhésion plus élevée permettrait d'éviter les pertes de contact entre l'électrode et le ionogel, assurent une meilleure stabilité en cyclage des cellules. Une adhésion faible pourrait conduire à des pertes de contact entre le ionogel et certaines parties de la surface de l'électrode de lithium. Cela génèrerait une concentration des courants ioniques et électriques aux endroits de l'interface toujours en contact avec le ionogel, conduisant à une élévation du potentiel de la cellule. La diminution de la quantité d'interface engendrant une augmentation de la résistance électrique à cette interface. En revenant au cas des cellules LiFePO4/ionogel/Li, nous avons remarqué ce qui semble être une relation entre le pouvoir adhésif des ionogels et l'efficacité coulombique. Ceci peut être attribué au fait qu'un meilleur contact permet une meilleur réversibilité du dépôt et de la dissolution des ions lithium à l'interface avec l'électrode de lithium.

Les deux compositions qui ont passé le test de cyclage en cellule symétrique Li/ionogel/Li, [ETPTA/HDDA]/90 et [ETPTA₅/PEODA]/90, ont alors subit un test de résistance aux dendrites. En cellule symétrique, on impose un courant constant jusqu'à ce que tout le lithium d'une électrode soit oxydé, diffuse à travers le ionogel et se redépose sur l'autre électrode de lithium. Nous avons aussi effectué une mesure EIS toutes les 75 heures pour suivre l'évolution de la résistance de la cellule au cours du processus. Le ionogel [ETPTA/HDDA]/90 a supporté tout le processus sans défaut critique (voir aussi la figure ci-dessous). Par contre, pour le [ETPTA₅/PEODA]/90, le potentiel de la cellule a ugmenté progressivement au cours du processus suggérant une diminution de la surface de contact entre le ionogel et le lithium en raison en raison d'un manque d'adhésion.



Figure 35 : En haut, évolution de la résistance de la cellule symétrique Li/[ETPTA/HDDA]/90/Li durant l'application du courant. Cliché post-mortem de la cellule après oxydation complète d'une des deux électrodes de lithium.

VI.3 Conclusion

En conclusion, les performances en cyclage des batteries incorporant un ionogel photopolymérisé dépendent majoritairement de quelques paramètres importants mis en évidence ici :

- la conductivité ionique. Nous avons vu en effet que des capacités plus élevées sont obtenues pour les régimes de courant élevés lorsque la conductivité ionique est plus élevée. Ce qui peut s'expliquer par une moindre limitation au transport du lithium dans le ionogel mais aussi par une plus faible résistance électrique de l'interface ionogel/lithium.
- Nous avons aussi pu souligner une contribution qui semble critique de l'adhésion du ionogel sur l'électrode de lithium qui apparaît contrôler la stabilité du fonctionnement électrochimique de cette interface en cyclage, c'està-dire une bonne réversibilité de la dissolution et du dépôt de lithium qui est critique au bon cyclage en batterie.
- Au final, c'est le ionogel [ETPTA/HDDA]/90 qui possède le pouvoir adhésif le plus élevé et qui est le plus conducteur qui permet le meilleur fonctionnement en batterie. Il sera ainsi sélectionné comme électrolyte pour microbatterie tout solide par impression ainsi que comme candidat de remplacement au LiPON dans les microbatteries EnFilm[™]. Ce que nous verrons dans le chapitre suivant.

Interfacial stability and electrochemical behavior of Li/LiFePO₄ batteries using novel soft and weakly adhesive photo-ionogel electrolytes

D. Aidoud^a, A. Etiemble^b, D. Guy-Bouyssou^c, E. Maire^b, J. Le Bideau^a, D. Guyomard^a, B. Lestriez^{a,*}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

^b Institut national des sciences appliquées de Lyon, Laboratoire MATEIS, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne, France

^c STMicrolectronics Tours, 10 rue Thales de Milet, CS97155, 37071 Tours Cedex 2, France

* bernard.lestriez@cnrs-imn.fr, tel +33 240 373 927, fax +33 240 373 995

Abstract

We have developed flexible polymer-gel electrolytes based on a polyacrylate cross-linked matrix that confines an ionic liquid doped with a lithium salt. Free-standing solid electrolyte membrane is obtained after UV photo-polymerization of acrylic monomers dissolved inside the ionic liquid/lithium salt mixture. The liquid precursor of the photoionogel may also be directly deposited onto porous composite electrode, which results in all-solid state electrode/electrolyte stacking after UV illumination. Minor variations in the polymer component of the electrolyte formulation significantly affect the electrochemical behavior in LiFePO₄/lithium and lithium/lithium cells. The rate performance increases with an increase of the ionic conductivity, which decreases with the polymer content and decreases with increasing oxygen content in the polyacrylate matrix. Their fairly low modulus endow them weak and beneficial pressure-sensitive-adhesive character. X-Rays Tomography shows that the solid-state photo-ionogel electrolytes keep their integrity upon cycling and that their surface remains smooth. The coulombic efficiency of LiFePO₄/lithium cells increases with an increase of the adhesive strength of the photoionogel, suggesting a relationship between the contact intimacy at the lithium/photoionogel interface and the efficiency of the lithium striping/plating. In lithium/lithium cells, only the photo-ionogels with the higher adhesion strength are able to allow the reversible striping/plating of lithium.

Keywords: ionogel; electrolyte; lithium battery; LiFePO₄; solid-state

1. Introduction

There is a tremendous research to develop solid but flexible electrolytes with high ionic conductivity for a variety of power sources [1-4] Indeed, although the classical liquid electrolytes ensure very satisfactory electrochemical performance, their fluidic character limits choices in cell design, requires separator membranes for cell assembly, and leads to safety concerns because they suffer from possible leakage[1]. This motivates research and development of self-supported solid-state electrolytes that can conform to porous or three-

dimensional electrodes and, also, have enough mechanical deformability for reliable use, especially for applications in flexible power sources to meet the rapid development of flexible electronic devices [3,4].

Lithium microbatteries with capacities from μ Ah to mAh and all solid state design are developed as powering sources for next generation of autonomous micro-systems. [5-8] Fabrication techniques generally fall in the category of Physical Vapor Deposition (PVD). [6] Nitrogen-doped lithium phosphate (LIPON) [9] is typically used as solid state electrolyte thanks to its good ionic conductivity, low electronic conductivity, wide stability voltage range, and high electrochemical interfacial stability with lithium metal that allows its use as negative electrode. The use of metallic lithium anodes enables higher energy density batteries. To accompany the mass production of lithium microbatteries it is desirable to develop faster and cheaper fabrication methods than PVD. This way, direct writing techniques such as inkjet printing, screen printing and laser printing show remarkable potential, as these techniques can precisely deposit a variety of materials onto a substrate in digitally defined locations. [7,10]

Flexibility and printability are two intrinsic properties of polymer or polymer gel solid electrolytes that can be processed as solutions by using a solvent of the polymer or by making the polymer framework in-situ by means of thermal or UV polymerization, for example. The interfacial stability toward Li electrode is however more challenging but critical to achieve satisfactory cycling and safety performance.

Aurbach et al. [11] indicated that Li metal is unstable with any kinds of organic solvents. The interaction between standard carbonate-based electrolyte and Li metal results in significant side reactions that lead to a low coulombic efficiency (CE), consume Li metal and the electrolyte. This produces a solid-electrolyte interphase (SEI) film, leading to highimpedance failure of the battery or to a short circuiting failure due to dendritic Li growth. [12,13] The use of additives (for example, vinylene carbonate (VC), fluoroethylene carbonate (FEC) and so on) and/or replacement of the LiPF₆ electrolyte salt with other salts does not ameliorate this poor performance to any significant extent [12,13]. Modified poly(ethylene oxide) (PEO) electrolyte can allow to prevent dendrites from growing across the electrolyte [14]. There is however a trade-off issue between mechanical properties and ionic conductivity. Only solid electrolytes with a high modulus would suppress dendrite growth [15]. PEO-based electrolytes are only conductive enough in the rubbery state (above 50°C), but their modulus has decreased below 1MPa. One strategy is to use nanostructured block copolymers electrolyte, combining PEO with a rigid polymer such as polystyrene (PS) [16,17]. Up to 90°C the as obtained SEO copolymer remains stiff (with a shear modulus of ~ 10 MPa), reflecting the glassy rigidity of the PS domains, which provides resistance to dendrite growth. However, the PEO domains are in liquid state which provides ionic conductivity. Such modified PEO electrolytes allow very satisfactory cycling of lithium metal batteries but at 80-90°C [18,19]. Polymer-gel electrolytes based on mixtures of carbonate solvents and polymers allows to operate batteries at lower temperature, but they only mitigate without suppressing lithium dendrites growth [20, 21].

Ionic liquids based on pyrrolidinium, imidazolium, and piperidinium cations and bis(trifluoro methanesulphonyl)imide (TFSI) counterions have been shown to lead to better electrodeposited lithium morphologies than carbonates [22,23]. Repetitive charge/discharge cycling can be achieved for lithium metal electrodes without any dendrite based short-circuiting occurring when using of ionic liquid based electrolytes [24-30]. Pyrrolidinium-based ionic liquids were identified to show a remarkable increased stability

at low potential compared with those based on imidazolium. Recently, ionic liquid-gel electrolytes, also called ionogels, have been proposed as solvent-free printable flexible and self-supporting electrolyte [31-33]. In polymer ionogels, ionic liquid species doped with lithium salt are surrounded by intertwined polymer chains or polymer networks that form a shaping matrix. These solid-state electrolytes also have the advantages brought by ionic liquid-based over carbonate-based electrolytes: non-flammability and high thermal stability. Moreover, they are printable because the electrolyte precursor is a liquid.

In these contexts, we have developed and studied flexible and printable polymer-gel electrolyte formulations for operating lithium microbatteries at ambient temperature. These polymer-gel electrolytes are based on a polymer acrylate cross-linked matrix that confines an ionic liquid doped with a lithium salt.

2. Experimental

2.1 Materials

The monomers used to prepare the confining network, trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (ETPTA, $[H_2C=CHCO_2(CH_2-CH_2-O)_nCH_2]_3$ -C-C₂H₅, $M_n = 428$ g.mol⁻ ¹ corresponding to n = 1 or 912 g.mol⁻¹ corresponding to n = 4,7), 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA, $H_2C=CHCO_2(CH_2)_6CO_2CH=CH_2$, $M_n = 226$ g.mol⁻¹), poly(ethylene glycol) diacrylate (PEODA, $H_2C=CHCO_2(CH_2-CH_2-O)_nOCH=CH_2$, average n = 10 and average M_n = 575 g.mol⁻¹), the photo-initiator 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone were all purchased from Sigma Aldrich. The ionic liquid, N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, (PYR13-TFSI) was purchased from Solvionic (France) and the lithium salt, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium salt (Li-TFSI) was obtained from 3M.

2.2 Electrolyte solution and solid electrolyte membrane preparation

The electrolyte solution (ES) was prepared by dissolving LiTFSI in PYR13-TFSI with a concentration of 1M at room temperature in an argon filled glove box. Two monomers compositions are used to form the confining polymeric network. The first one uses the shortest monomers, ETPTA₁ (n=1) and HDDA, and the second one uses the longest monomers, ETPTA_{4.7} (n=4.7) and PEODA. The composition of the monomers mixture was set to [30/70] in weight ratio in [ETPTA₁/HDDA] and [ETPTA_{4.7}/PEODA].

The liquid precursor of the photo-ionogel was prepared by mixing monomers with the electrolyte solution in the 10/90 and 20/80 weight ratio of [monomers mixture]/ES. Then 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone was added at a quantity of 2%wt of the total mass of the monomers+ES mixture.

The so obtained precursor was put under vacuum during 20 minutes in order to extract any air bubbles and dissolved oxygen. The liquid precursor was drop cast between two glass plates spaced by wedges to tune the sample thickness and was irradiated using UV LED (45 mW/cm²) for 40 min. Lastly, for all the samples used in this work, a drying step was carried out at 60°C under vacuum during 24h to remove all traces of residual water in the solid electrolyte. Four different polymer electrolytes, hereafter named photo-[ETPTA₁/HDDA]/ES [30/70]/90 ionogels. were prepared: = and [30/70]/80, $[ETPTA_5/PEODA]/ES = [30/70]/90$ and [30/70]/80. They are called: $[ETPTA_1/HDDA]/90$, [ETPTA₁/HDDA]/80, [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90.

2.3 LiFePO₄ electrode preparation and battery assembly

The positive electrode was prepared by mixing in deionized water, powder of LiFePO₄ (3 %wt carbon coating, specific surface area of 20 m².g⁻¹, particle size between 60 to 100 nm), carboxymethyl cellulose (CMC, Mw = 250,000 g.mol⁻¹, Aldrich), and Carbon Super PTM (Csp, Timcal). The ratio between the components was 80/8/12 in %wt of LiFePO₄/CMC/Csp. The slurry was ball milled for 2h at 700 rpm, casted on a carbon coated aluminum current collector (thickness 20μ m), then dried at 60°C during 24h followed by 24 other hours at 90°C under vacuum. Circular electrodes (1.76 cm²) were cut out from the as-prepared tape and were used as positive porous composite electrodes (electrode+collector thickness 40 µm). The average surface capacity of the electrodes used here is 0.15 mAh/cm², which corresponds to an active mass surface loading of 1 mg.cm⁻², and the electrode porosity is 70%.

The liquid precursor of the photo-ionogel was then directly deposited onto the electrode and a short (10 min) vacuum treatment was applied to let the precursor fill the whole electrode porosity. Then, the electrode/liquid precursor was put between two glass plates spaced by 100 μ m thick wedges. Thereby, after 40 min of UV illumination, it results an all-solid state electrode/electrolyte stacking. The thickness of the electrolyte layer above the electrode layer was estimated at 60 μ m. This stacking was then dried at 60°C under vacuum for 24h. To finish, this stack is assembled in button cell with a thin lithium foil (50 μ m thick) to obtain a complete all-solid state LiFePO₄/lithium metal battery in a dry glove box under argon atmosphere. Symmetrical Lithium/photo-ionogel/lithium button cells were also assembled by manual assembly of the different layers.

2.4 Measurement of the physical properties of the solid electrolyte and electrochemical tests

Measurement of the ionic conductivity at 20°C of the solid electrolyte membranes was made in a controlled temperature room by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) between two stainless steel blocking electrodes from 185 kHz to 1 Hz with sinus amplitude of 7 mV. For this measurement, free samples with an average thickness of 400 μ m were prepared following the previously described route.

Measurement of the mechanical properties and the adhesive properties at 20°C of the solid electrolyte membranes was made respectively in shearing mode and in tack mode with Anton Paar rheometer (Physica MCR 101) with a 25 mm diameter plane-and-plane metal made geometry. The samples are circular discs with a diameter of 25mm, for a thickness of 500 μ m. Storage and loss modulus, respectively G' and G", were measured with a constant frequency of 1 Hz as a function of the deformation from 0.01 % to 100 %. The adhesiveness (tackiness) was measured by applying a compressive stress of 40 kPa on the different samples for 3 or 30 or 300 seconds with the upper plane, which was then removed from the photo-ionogel film at a constant debonding speed of 30 mm.min⁻¹. During the debonding process the force F and the displacement d are simultaneously measured as a function of time.

2.5 Electrochemical tests and post-cycling analysis

All electrochemical experiments are monitored by a VMP biologic potentiostat/galvanostat operated with EC-Lab software.

The resistance at the interface between the photo-ionogels and lithium metal electrode was investigated by monitoring the evolution with time of the impedance response of a symmetrical lithium/photo-ionogel/lithium cell, with one measurement every 2h. Charge-discharge cycling was also conducted at a current density of 150 μ A cm⁻² for 1h charge and 1h discharge (50 cycles). Galvanostatic polarization experiments were also done at a constant current density of 30 μ A cm⁻², a duration of 345h corresponding to the theoretical capacity of a lithium metal disk of 1.54 cm² of surface and 50 μ m thickness (indeed, the weight of such a disk is ~4.1 mg. Given a specific capacity of 3860 mAh g⁻¹ it gives a total capacity of 15.86 mAh or 10.3 mAh cm⁻²).

Galvanostatic cycling tests of LiFePO₄/photo-ionogel/ lithium cells were carried out at 20°C in a controlled temperature room. For each photo-ionogel composition, several batteries were made and cycled at the cycling rate of C (a theoretical complete charge/discharge in 1h) and C/5 between 2 and 4.2 V for 50 cycles.

Scanning Electron Microscope (SEM) images of Li electrodes were obtained using a JEOL JSM 7600. The Li electrode was extracted after 50 cycles from the button cell within the Argon glove box. The SEM samples were prepared by initially rinsing in hexane and subsequently by dimethyl carbonate, a washing methodology that is effective in removing ionic liquid retained by the lithium surface without introducing any further reaction with the lithium surface. Cleaned Li electrodes were transferred from the glove box inside a hermetically sealed vial and quickly introduced inside the SEM vacuum chamber.

Detailed analysis of LiFePO4/photo-ionogel/lithium cells after cycling was performed using a laboratory tomograph (Phoenix V tome X) described in Ref. [34]. The X-ray source was operated with a W cathode at a voltage of 80kV and a current of 240µA. The samples were scanned at a voxel size of 2µm. Each scan consisted in 1200 projections with an exposure time of 200ms and an averaging of 3 radiographs for each. The contrast observed in X-ray tomography is explained by the Beer-Lambert law. The attenuation coefficient of the Beer-Lambert law, which is represented in the X-ray radiograph, is proportional to the fourth power of the atomic number (Z^4) and the density (ρ) of the investigated material. A key step of the process to reconstruct and quantify the 3D structure is the segmentation of the various phases within the battery. Due to its low atomic number, the lithium cannot be distinguished from the gaseous phase in the cells, preventing any quantitative analysis of the lithium morphology. The photo-ionogel can however be segmented and the intensity at the minimum between the two characteristic peaks of the grey scale histograms (Supplementary Information) is selected as threshold to identify on one hand the photoionogel and on the other hand the other phases (lithium, gaseous phase). This allows representing and studying the lithium/photo-ionogel interface.



Fig S1. Reconstruction of the lithium/photo-ionogel interface. The attenuation coefficient of the Beer-Lambert law is represented in the X-ray radiograph. The grey level in the reconstructed image being proportional to the local attenuation level corresponding to the appropriate phase, segmentation can often be made by simple thresholding. Here, the intensity at the minimum between the two characteristic peaks of the grey scale histograms is selected as threshold to identify on one hand the photo-ionogel and on the other hand the other phases (lithium, gaseous phase). This allows representing the lithium/photo-ionogel interface.

3. Results

3.1 electrical, mechanical and adhesive properties of the photo-ionogels

The mechanical and electrical properties of the stand-alone films (after photopolymerization) have firstly been studied. The plateau modulus G_0 (measured at a frequency of 1Hz and a strain of 0.1%) is given in Table 1. The compositions are based on a combination of two "low molecular weight" acrylates (ETPTA₁ and HDDA, Mw = 428 and 226 g.mol⁻¹, respectively) or on a combination of two "higher molecular weight" acrylates (ETPTA_{4.7} and PEODA, Mw = 912 and 575 g.mol⁻¹, respectively). The composition of the monomers is such that the mean molecular weight is 287 and 676 g.mol⁻¹, for ETPTA₁/HDDA 3:7 and for ETPTA_{4.7}/PEODA 3:7, respectively. The cross-link density is higher for ETPTA₁/HDDA than for ETPTA_{4.7}/PEODA as a consequence of the lower molecular weight of the ETPTA₁/HDDA monomers. G₀ is seen to increase with the polymer content and with the cross-link density (at same polymer content G₀ is higher for the photo-ionogel based on [ETPTA₁/HDDA]/80 than for [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80).

Table 1: Composition of the photo-ionogels and their representative physical properties at room temperature: plateau modulus, ionic conductivity, adhesion energy (probe tack test) and qualitative observation of the bonding retention after cycling of a LiFePO₄/Li cell from the Li electrode.

Name	ES (wt%)	ETPTA ₁ (wt%)	ETPTA _{4.7} (wt%)	HDDA (wt%)	PEODA (wt%)	G ₀ (kPa)	σ (mS.cm ⁻¹)	W _{adh} (J.m ⁻²) 30s	Peel off easily after cycling from Li
ES	100	-	-	-	-	0	0.8	-	-
[ETPTA ₁ /HDDA]/80	80	6	-	14	-	60	0.6	0.59	Yes
[ETPTA _{4.7} /PEODA]/80	80	-	6	-	14	35	0.5	0.29	Yes
[ETPTA ₁ /HDDA]/90	90	3	-	7	-	25	1.1	1.76	No
[ETPTA _{4.7} /PEODA]/90	90	-	3	-	7	10	0.9	0.99	No

The photo-ionogels studied here are soft materials that have a fairly low elastic modulus of 10 to 100 kPa, which is much lower than a rubbery (~1 to 10 MPa) or a glassy polymer (~1 to 10 GPa) for example. Such soft material can easily creep under moderate external pressure to form an intimate and adhesive contact with a solid surface, [35] as in a button cell with the lithium metal electrode. Their adhesive strength could play a critical role in their capability to maintain a good contact with the lithium electrode upon cycling. Then, the adhesive strength of the photo-ionogels with has been measured using a probe tack test. It is in essence a tensile test in the thickness direction of a thin film at a constant speed that better mimic the situation of tensile stress in a button cell than the standard peel test [36]. The time during which a compressive pressure was applied on the film in contact with a stainless steel flat substrate was varied between 3 and 300s. Force versus displacement curves are shown in Figure1b and c for [ETPTA₁/HDDA]/80 and [ETPTA₁/HDDA]/90, and the adhesion energy W_{adh} (the integral below the Forcedisplacement curve) is given in Table 1 (contact time 30s) and shown in Figure 1d (all contact times). The values of maximum force and Wadh are typical of soft gels [37,38] that behave like weak pressure-sensitive-adhesives (such as the adhesive used for Post-It). Their adhesion strength is a balance between bulk viscoelastic properties that allows for deformation under a tensile stress, and molecular interfacial interactions. The trend of inverse proportionality of the adhesion energy with the elastic modulus suggests a facile debonding with crack propagation at the interface between the photo-ionogel and the metal surface without large deformation [39]. The softer [ETPTA₁/HDDA]/90 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 materials are able to deform the more before debonding occurs and thus show the higher W_{adh}. The superior adhesion energy of [ETPTA₁/HDDA]/90 compared to $[ETPTA_{4,7}/PEODA]/90$ however suggests the former established better interfacial interactions with the metal substrate. W_{adh} is seen to increase with the contact time the more for the stiffer gels. This is because they need more time to deform under a compressive stress and creep to form an intimate contact at the surface of the microscopically rough metal substrate.



Fig. 1. (a) Scheme of the probe tack test. Force vs. displacement curves obtained in the probe tack test after different contact times (300s \blacktriangle , 30s \bigcirc , 3s \blacksquare) for (b) [ETPTA₁/HDDA]/90 and (c) [ETPTA₁/HDDA]/80 photo-ionogels (d) Adhesion energy (stainless steel substrates) as a function of the contact time.

The ionic conductivity (Table 1) is lower for [ETPTA1/HDDA]/80 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80 than for [ETPTA₁/HDDA]/90 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90, as a consequence of lower ES content. Noteworthy, the ionic conductivity of [ETPTA1/HDDA]/90 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 is slightly higher than pure ES, which suggests that the host matrix favorably plays on the ionic conductivity, possibly through a "destructuration" of ion pairs or aggregated anions and cations domains [40]. However, the conductivity of [ETPTA₁/HDDA] gels is higher than [ETPTA_{4.7}/PEODA], suggesting that a lower polarity (lower oxygen content) of the polymer matrix and/or the presence of hydrophobic sequences is more favorable toward ionic conductivity. The polarity of the [ETPTA₁/HDDA] matrix is lower than the [ETPTA_{4.7}/PEODA] one as a consequence of hexane-sequence in HDDA. In the [ETPTA₁/HDDA] 3:7 blend oxygen atoms represent 30.7wt% of the molecular weight and in the [ETPTA_{4.7}/PEODA] 3:7 blend oxygen atoms represent 35.7wt%. This trend suggests that the diffusion of ionic species is hindered by polymer moieties containing oxygen atoms that can establish attractive interactions in particular with the lithium cations in these gels [16,19].

3.2 electrochemical performance

The electrochemical performance of LiFePO₄/photo-ionogel/lithium cells has been evaluated at C/5 and C rates. Fig. 2 shows typical SEM images that demonstrate the liquid precursor of the solid-state electrolyte is able to wet and fill the composite electrode porosity down to the interface with the aluminum collector. Fig. 3 shows for each gel the charge/discharge capacities and coulombic efficiencies versus the number of cycles at the C/5 and C rates, as well as the voltage profiles at selected cycles. The behavior of a reference LiFePO₄/ES/lithium cell is shown in Fig. 3e. In this case a porous glass paper separator was used. Typical fingerprints of lithium insertion/de-insertion process in Li_xFePO₄ are observed [41,42]. For most gels a stable cycling is observed whatever the rate. Polarization (determined as the potential difference between the charge and the discharge curves at mid-cycle) was also found to remain constant with cycling, suggesting a good stability of the cells.

On the whole, the capacity at low rate ranges between 100 and 130mAh.g⁻¹. This low rate capacity reflects the fraction of wired active mass. It likely depends to which extent the dried porous composite electrode was infiltrated and wetted by the precursor of the gel electrolyte. SEM observations showed that the composite electrodes are in general fully infiltrated, i.e. the whole porosity of the composite electrode is fully filled by the photoionogel electrolyte (Fig. 2), accordingly with our previous studies even though with different ionogel precursor [33]. Slight filling variations could happen nevertheless from one sample to another. Given the low active mass loading of these electrodes (~1mg/cm²) slight error in the determination of the weight of the electrodes is another factor that could explain the variations in the capacities at low rate. Thus these ones will not be discussed in relation with the compositions of the gels. The ratio between the capacities at high and low rates is reported in Fig. 4a for the different gels classified by increasing values of their ionic conductivity. The more important drop in capacity from low to high rate is seen for the gel with the lower ionic conductivity in which the salt diffusion limitations are the more important [43-45]. The best gel, [ETPTA₁/HDDA]/90, remarkably displays superior rate performance than ES. However this comparison shall be taken with much care because the [ETPTA₁/HDDA]/90 and ES/porous glass paper separator layers have different thicknesses (about 60 and 300 μ m for the gel and the glass paper separator, respectively). The coulombic efficiency (CE) is, as in general, higher at higher rate (Fig. 4b). [ETPTA₅/PEODA]/80 is nevertheless out of the trend with a very poor CE at the Crate, but it displays a very low capacity at this rate. Higher CE at higher rate is generally observed because at high rate less time is allowed for parasitic reactions to occur. Parasitic reactions are associated with the formation of the SEI over repeated Li-plating-stripping processes [46]. On another hand, Fig. 4b shows that CE at the C/5-rate clearly varies with the photo-ionogels adhesive strength. Such an observation suggests that the higher is the ability of the photo-ionogel to stick to the lithium surface and maintain an intimate the contact to it, the more reversible will be the plating and stripping of lithium. The highest CE is found for [ETPTA1/HDDA]/90 and ES, 99.5% and 99.9% at C/5-rate, respectively. As it is a liquid, ES can spontaneously spread over the lithium surface whatever its textural modification upon cycling and maintain an intimate contact.



Fig. 2. SEM observations of: (a) porous composite electrode; (b-d) composite electrode filled by a photo-ionogel. Scale bar — is 1 μ m on each picture.





Fig. 3. Charge/discharge capacities and coulombic efficiencies (CE) versus the number of cycles at the C/5 (discharge O, charge □, CE ◊) and C rates (discharge •, charge □, CE •), as well as the voltage profiles at selected cycles for the same rates: (a) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80, (b) [ETPTA₁/HDDA]/80, (c) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90, (d) [ETPTA₁/HDDA]/90, (e) ES (with separator).



Fig. 4. (a) Comparison of the ratio between the capacities at high and low rates with the ionic conductivity of the ionogels and ES. Dotted lines are drawn to guide the eyes. ES is not included in the trend because of different separator thickness (see the text). (b) Comparison of the coulombic efficiencies (CE) at the different rates and the adhesive strength of the photo-ionogels (taken as the adhesion energy after 30s of contact time on stainless steel substrate).

3.3 Interface with lithium electrode

The interfacial resistance with lithium electrode has been measured by EIS and monitored upon storage for 3 days at open circuit voltage and ambient temperature (Fig. 5). Nyquist plots show a large depressed semicircle with the real axis intercepts at higher frequency end corresponding to the bulk electrolyte resistance and at lower frequency to the interfacial resistance associated to surface film layers combined with charge transfer kinetics at the interface (Fig. 5a) [47,48]. We observed almost no variation of the interfacial resistance over a week, (Fig. 5b) which reflects high interfacial stability upon storage for all compositions [49,50]. Furthermore, the interfacial resistance at OCV of these un-cycled cells is seen to vary inversely with the ionic conductivity of the gels, likely because the latter property affects the charge transfer kinetics [51-53]. However, it can be seen that the interfacial resistance is much lower with ES liquid electrolyte. Such result could be associated with the gel nature of the photo-ionogel that may less perfectly wet the lithium electrode roughness than the liquid ES, or with the formation of a more resistive SEI layer with the presence of the polyacrylate matrix reduction products.



Fig. 5. (a) Nyquist plots obtained for symmetrical Li/photo-ionogel or ES/Li cells stored at O.C.V. and ambient temperature conditions after 72h; (b) variation of the resistance of the Li/photo-ionogel or ES interface as a function of the storage time; (c) comparison of the interfacial resistance with the ionic conductivity of the photo-ionogels and ES.

Charge/discharge cycling tests of lithium symmetrical cells were carried out in order to evaluate the influence of the photo-ionogel composition on the Li electrodeposition. Upon cycling, 0.15 mAh cm⁻² of Li was electrochemically deposited back and forth between the two electrodes at a current density of 0.15 mA cm⁻². The voltage-time curves during cycling tests are shown in Fig. 6. Cell based on [ETPTA₁/HDDA]/90 was able to cycle reversibly with no major voltage fluctuations (Fig. 6d), indicating a fairly uniform process and demonstrating that no short circuit or other catastrophic event occurs for at least 50 cycles [23]. This result suggests that [ETPTA₁/HDDA]/90 is effective in promoting uniform Li electrodeposition. The shape of the voltage-time behavior consists of a first over-potential in the initial polarization, which corresponds to the kinetic limit of the electrolyte/electrode system [54]. Then the potential steadily and slightly increases with time, which suggests some slight modification at the interface. However, upon cycling, the over-potential immediately seen after reversing the cell polarization shows a rather constant mean value. For [ETPTA₁/HDDA]/80 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80 an unstable response is observed with a quick divergence to high voltage limits (+/-10V) (Fig. 6a and b). Fig.6c shows that the cell based on [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 cycles reversibly for about 40 cycles. Then significant voltage fluctuations are observed. Fig. 6e shows the voltagetime behavior in same experiment for ES that displays a very reversible behavior with lower over-potential than [ETPTA₁/HDDA]/90, as a result of lower interfacial resistance with lithium (Fig. 5).



89

Fig. 6. Voltage-time plots of Li/photo-ionogel/Li symmetrical cell cycled at 0.15 mA cm⁻²: (a) [ETPTA_{4.7}/ PEODA]/80, (b) [ETPTA₁/HDDA]/80, (c) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90, (d) [ETPTA₁/HDDA]/90, (e) ES.

Galvanostatic polarization experiment is a complementary more aggressive approach of determining the cell lifetime by plating lithium continuously at a fixed current density [55,56]. Fig. 7b shows the voltage response of the cell based on [ETPTA₁/HDDA]/90 operated at a constant current density of 30 μ A cm⁻². This one could be charged without observing short-circuit for more than 325 h of continuous operation, a duration that matches the one required to have all the lithium from one side to pass to the other side. The abrupt rise in potential indeed happens for that duration where no more lithium is left for allowing a current to flow through the cell. Contrarily, the cell based on [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 short-circuits after 30 hours. The potential drop to nearly zero is attributed to the formation of a lithium dendrite between the two electrodes (Fig. 7a). Complementary EIS measurement on the same cell (not shown) reveals that the cell resistance has indeed decreased to negligible value. The initial rise in potential could be attributed to the growing of interfacial resistive layer or to the decrease of contact area (see below). Before ultimate failure, the potential is observed to steadily rise, with several sudden drops to nearly zero, suggesting some dendrite already formed before.

The cycling and galvanostatic polarization tests of lithium symmetrical cells suggest a significant influence of the adhesive strength of the photo-ionogels. Indeed, the cells based on [ETPTA₁/HDDA]/80 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80, which show poor adhesion strength (Fig. 1**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**d), could hardly tolerate the low applied current density and exhibited very limited operating cell lifetime in the cycling test. The cells based on [ETPTA_{1.7}/PEODA]/90 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 were able to pass the cycling test, but [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 that show lower adhesive strength than [ETPTA_{1.7}/HDDA]/90 could not tolerate the galvanostatic polarization test.



Fig. 7. Galvanostatic polarization measurements. Potential profile at fixed current density of 0.03 mA cm⁻² for (a) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 and (b) [ETPTA₁/HDDA]/90 Li/photo-ionogel/Li symmetrical cells.

3.4 post-mortem analysis

X-Ray tomography observations have been done at the end of the cycle tests of the LiFePO₄/photo-ionogel/Li assemblies (50 cycles at C- or C/5-rates). This way, Balsara and co-workers [17,57] have realized synchrotron hard X-ray micro-tomography experiments on symmetrical Li/polymer electrolyte/Li cells where the electrolyte is a block copolymer (polystyrene-block-poly(ethylene oxide) (SEO) mixed with LiTFSI salt. X-ray micro-tomography revealed the occurrence of dendrites, and a shift in their location from primarily within the lithium electrode at a temperature where the electrolyte is rigid (elastic modulus G'~10MPa), to primarily within the electrolyte at a higher temperature where the electrolyte is softer (1MPa > G' > 100kPa). Dendrites, 10-20 μ m length, were already clearly visible after a total charge of 84 C cm⁻² at a current density of 0.175 mA cm⁻².

The LiFePO₄/photo-ionogel/Li cells were here observed after 50 cycles (corresponding to a total charge of 54 C cm⁻² at a current density of 0.03 mA cm⁻² for the C/5 rate). Due to its low atomic number, the lithium cannot be distinguished from the gaseous phase in the cell. The [ETPTA₁/HDDA]/80, [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80 and [ETPTA₁/HDDA]/90 gels appear clearly unaltered as shown in Fig. 8a, b and d. As a matter of fact, [ETPTA₁/HDDA]/80 and $[ETPTA_{4.7}/PEODA]/80$ easily peeled off from the lithium electrode when dismantling the button cell, contrarily to [ETPTA1/HDDA]/90 and [ETPTA4.7/PEODA]/90, in agreement with the higher adhesive strength of the latter ones (Table 1). Moreover, the cohesive assembly of LiFePO₄ electrode with the photo-ionogel was also observed to peel off the aluminum collector. In the case of [ETPTA4.7/PEODA]/90 some lack of matter at the interface with the current collector can be seen (Fig. 8c). The occurrence of this phenomenon in the unique case of the [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 gel is likely a consequence of its lower cohesion. Reconstructed X-ray tomography images of the photo-ionogel surfaces that were in contact with the lithium electrode are shown in Fig. 8e-h. The surfaces of the different gels appear smooth at the X-ray tomography analysis scale (resolution of 2µm), with the exception of [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80 showing sparse protuberances (Fig. 8e). The lack of dendrite formation in these gels, which have a low modulus compared to SEO blockcopolymers for example [17,57] is remarkable. It is nevertheless likely associated to the ionic liquid component of the photo-ionogels [24-29].



Fig 8. Representative X-ray tomography images showing cross-sections and surface of the photo-ionogel electrolytes after 50 cycles at C/5 rate as LiFePO₄/photo-ionogel/Li cells, (a,e) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80, (b,f) [ETPTA₁/HDDA]/80, (c,g) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90, (d,h) [ETPTA₁/HDDA]/90.

In complement, SEM observations of the lithium surface have been done (Supplementary Information). Visual impressions must be taken with care, as the pictures were observed to depend on the energy of the electron beam. In the case of the [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80 and [ETPTA₁/HDDA]/80 gels, the cycled lithium surfaces appear fairly flat and show a memory of the pristine state with darker zones marked by parallel rolling ridges visible on the

lower magnification images (see also SEM observation of uncycled lithium). These lithium surfaces also feature small pits and ridge- or needle-like deposits. In the case of the [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90 and [ETPTA₁/HDDA]/90 gels, the cycled lithium surface are rougher and have lost the memory of the pristine state. The whole of the electrode surface has been altered by the cycling. All these SEM observations confirm the X-Ray tomography observations that no large dendrites formed during the cycling of LiFePO 4/photo-ionogel/Li cells. Reminding that the stiffer photo-ionogels also show the lowest adhesive strengths, it is suggested here that only a fraction of the lithium surface was in intimate contact with the electrolyte and thus could participate to the plating/striping mechanism, contrarily to the softer and more adhesive ones, as in the former case the lithium surface show a memory of the pristine state. Reminding the trend of the variation of the CE with the adhesive strength of the photo-ionogels (Fig. 4b), it is suggested here a relationship between the contact intimacy at the lithium/photo-ionogel interface and the efficiency of the lithium plating/striping. SEM observations of the lithium surface have also been done at the end of the cycle tests of Lithium/photo-ionogels/lithium symmetrical cells (Supplementary Information). In all cases, the surface is rougher after cycling than before (pristine state), with pits, cracks, and ridge- or needle-like deposits.



Fig. S2. SEM of pristine lithium electrode surface



Fig. S3. SEM images showing the surface topography of the lithium electrode after cycling as $LiFePO_4/photo-ionogel/lithium$ cells at C/5: (a) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80, (b) [ETPTA₁/HDDA]/80.



Fig. S3. SEM images showing the surface topography of the lithium electrode after cycling as $lLiFePO_4/photo-ionogel/lithium$ cells at C/5: (c) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90, (d) [ETPTA₁/HDDA]/90.



Fig. S4. SEM images showing the surface topography of the lithium electrode after cycling as lithium/photo-ionogel/lithium cells: (a) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80.



Fig. S4. SEM images showing the surface topography of the lithium electrode after cycling as lithium/photo-ionogel/lithium cells: (b) [ETPTA₁/HDDA]/80.



Fig. S4. SEM images showing the surface topography of the lithium electrode after cycling as lithium/photo-ionogel/lithium cells: (c) [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90, (d) [ETPTA₁/HDDA]/90.
Gireaud et al., studied the lithium plating/stripping mechanism in EC/PC LiPF₆ solutions [58]. At low current densities, the stripping of lithium happens through the formation of corrosion pits and cracks forming at defect sites (such as grain boundaries of the lithium metal electrode). Subsequent lithium plating happens through the deposition of lithium dendrites (several µm long) within the pits and along crack lines. Furthermore, Bhatt et al. [59], investigated lithium/ionic liquid electrolytes/lithium symmetrical cells in which the ionic liquid was PYR13FSI and the lithium salts, LiFSI or LiTFSI (0.5 M). Up to 800 charge-discharge cycles at current densities of 0.1, 10 and 100 mA cm⁻² were demonstrated for these cells. Interestingly SEM imaging of cycled electrodes showed no evidence for dendrite formation but evidence for surface corrosion under all cycling regimes and for the first cycles. During prolonged cycling, re-deposition of lithium gradually filled the corrosion pits and this is followed by smooth deposition of lithium onto the electrode surface. In the case of a solid-state gel electrolyte with poor adhesive properties, the roughening of the lithium surface through the stripping and plating processes would rapidly lead to a loss of contact at the interface with an increase of the cell polarization, a worsening in the current distribution heterogeneity and a fast cell failure, as observed Fig. 6a and b in the case of [ETPTA₁/HDDA]/80 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/80. Only the photoionogels with adhesive strength high enough can maintain a contact good enough at the interface with lithium electrode to allow the functioning of the cell more than the first cycles, as observed in Fig. 6c and d in the case of [ETPTA₁/HDDA]/90 and [ETPTA_{4.7}/PEODA]/90. This proposed mechanism is schematized in Supplementary Information.



Fig. S5. Scheme of the pits formation and progressive loss of contacts and at an interface between lithium and a weakly adhering gel polymer electrolyte.

5. Conclusion

Polymer-gel electrolytes based on cross-linked photo-polymerized acrylate matrix that confines a pyrrolidinium/TFSI ionic liquid doped with a lithium salt have been studied. These photo-ionogels are soft materials which modulus increases with the polymer content and with the cross-link density. The fairly low modulus, from 10 to 60 kPa, endow them weak pressure-sensitive-adhesive character. Their adhesion strength, from about 0.2 to 2 mJ m⁻², increases with a decrease in their stiffness (modulus). Ionic conductivity decreases with the polymer content (reverse trend with respect to the stiffness, similar trend with respect to a lower ionic liquid amount) and decreases with increasing oxygen content in the polyacrylate matrix.

LiFePO₄/photo-ionogel/Li cells show a stable cycling at C/5 with stable capacities in the range 100 to 120mAh/g and stable polarizations for all gels at least for 50 cycles at ambient temperature and surface capacities typical of microbatteries, e.g. 0.15 mAh cm⁻². The more important drops in capacity when increasing the rate from C/5 to C are seen for the gels with the lower ionic conductivities in which the salt diffusion limitations are the more important. The coulombic efficiency increases with an increase of the adhesive strength of the photo-ionogel, suggesting a relationship between the contact intimacy at the lithium/photo-ionogel interface and the efficiency of the lithium plating/striping. X-Rays Tomography showed that the solid-state photo-ionogel electrolytes keep their integrity upon cycling.

The interfacial resistance with lithium at OCV varies inversely with the ionic conductivity of the photo-ionogel but is stable upon storage. Very limited cycling of lithium/photo-ionogel/lithium cells at current density of 0.15 mA cm⁻² is observed with gels with lower adhesive strength, as a poor adhesion to Li electrode surface likely lead to loss of contact surface area at lithium dissolution spots and catastrophic concentration of ionic fluxes at those other spots where the contact is still maintained with strong increase of impedance. Contrarily, with higher adhesive strength gels, very reversible Li stripping and plating is achieved and the lithium stripping/plating mechanism can follow the several steps observed for liquid electrolyte based on same ionic liquid.

In the end, a promising composition for polymer gel electrolyte with high ionic conductivity, weak pressure-sensitive-adhesive character, and low interface resistance with lithium electrode has been identified. Such polymer gel electrolyte, named here [ETPTA₁/HDDA]/90, allows stable cycling of LiFePO₄/lithium cells with high CE (99.5% at C/5) and excellent lithium electrodeposition process.

Acknowledgements

Financial funding from the project TOURS 2015 n° O12590-418393 (Programme d'Investissement d'Avenir – FSN – AAP Nanoélectronique n°1) is acknowledged.

6. References

¹ Kil, E.-H.; Choi, K.-H.; Ha, H.-J.; Xu, S.; Rogers, J. A.; Kim, M. R.; Lee, Y.-G.; Kim, K. M.; Cho, K. Y.; Lee, S.-Y. Imprintable, Bendable, and Shape-Conformable Polymer Electrolytes for Versatile-Shaped Lithium-Ion Batteries. Adv. Mater. 2013, 25 (10), 1395–1400.

² Guyomard-Lack, A.; Abusleme, J.; Soudan, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D.; Bideau, J. L. Hybrid Silica-Polymer Ionogel Solid Electrolyte with Tunable Properties. Adv. Energy Mater. 2014, 4 (8), n/a – n/a. DOI: 10.1002/aenm.201301570

³ Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. Progress in Flexible Lithium Batteries and Future Prospects. Energy Env. Sci 2014, 7 (4), 1307–1338.

⁴ Li, L.; Wu, Z.; Yuan, S.; Zhang, X.-B. Advances and Challenges for Flexible Energy Storage and Conversion Devices and Systems. Energy Environ. Sci. 2014, 7 (7), 2101.

⁵ Patil, A.; Patil, V.; Wook Shin, D.; Choi, J.-W.; Paik, D.-S.; Yoon, S.-J. Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. Mater. Res. Bull. 2008, 43 (8-9), 1913–1942.

⁶ Oudenhoven, J. F. M.; Baggetto, L.; Notten, P. H. L. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts. Adv. Energy Mater. 2011, 1 (1), 10–33.

⁷ Ferrari, S.; Loveridge, M.; Beattie, S. D.; Jahn, M.; Dashwood, R. J.; Bhagat, R. Latest Advances in the Manufacturing of 3D Rechargeable Lithium Microbatteries. J. Power Sources 2015, 286, 25–46.

⁸ Cras, F. L.; Pecquenard, B.; Dubois, V.; Phan, V.-P.; Guy-Bouyssou, D. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries Using Silicon Nanofilm Anodes: High Performance and Memory Effect. Adv. Energy Mater. 2015, 5 (19), n/a – n/a.

⁹ Bates, J. Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films. Solid State Ion. 1992, 53-56, 647–654.

¹⁰ Delannoy, P.-E.; Riou, B.; Brousse, T.; Le Bideau, J.; Guyomard, D.; Lestriez, B. Ink-Jet Printed Porous Composite LiFePO4 Electrode from Aqueous Suspension for Microbatteries. J. Power Sources 2015, 287, 261–268.

¹¹ Aurbach, D. A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes in Liquid Electrolyte Solutions. Solid State Ion. 2002, 148 (3-4), 405–416.

¹² Li, Z.; Huang, J.; Yann Liaw, B.; Metzler, V.; Zhang, J. A Review of Lithium Deposition in Lithium-Ion and Lithium Metal Secondary Batteries. J. Power Sources 2014, 254, 168–182.

¹³ Kim, H.; Jeong, G.; Kim, Y.-U.; Kim, J.-H.; Park, C.-M.; Sohn, H.-J. Metallic Anodes for next Generation Secondary Batteries. Chem. Soc. Rev. 2013, 42 (23), 9011.

¹⁴ Dollé, M.; Sannier, L.; Beaudoin, B.; Trentin, M.; Tarascon, J.-M. Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells. Electrochem. Solid-State Lett. 2002, 5 (12), A286.

¹⁵ Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. J. Electrochem. Soc. 2005, 152 (2), A396.

¹⁶ Stone, G. M.; Mullin, S. A.; Teran, A. A.; Hallinan, D. T.; Minor, A. M.; Hexemer, A.; Balsara, N. P. Resolution of the Modulus versus Adhesion Dilemma in Solid Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries. J. Electrochem. Soc. 2012, 159 (3), A222–A227.

¹⁷ Schauser, N. S.; Harry, K. J.; Parkinson, D. Y.; Watanabe, H.; Balsara, N. P. Lithium Dendrite Growth in Glassy and Rubbery Nanostructured Block Copolymer Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 2014, 162 (3), A398–A405.

¹⁸ Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Devaux, D.; Denoyel, R.; Armand, M. Single-Ion BAB Triblock Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries. Nat. Mater. 2013, 12 (5), 452–457.

¹⁹ Devaux, D.; Glé, D.; Phan, T. N. T.; Gigmes, D.; Giroud, E.; Deschamps, M.; Denoyel, R.; Bouchet, R. Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries. Chem. Mater. 2015, 27 (13), 4682–4692.

²⁰ Matsui, T.; Takeyama, K. Lithium Deposit Morphology from Polymer Electrolytes. Electrochimica Acta 1995, 40 (13-14), 2165–2169.

²¹ Kim, S.-H.; Choi, K.-H.; Cho, S.-J.; Park, J.-S.; Cho, K. Y.; Lee, C. K.; Lee, S. B.; Shim, J. K.; Lee, S.-Y. A Shape-Deformable and Thermally Stable Solid-State Electrolyte Based on a Plastic Crystal Composite Polymer Electrolyte for Flexible/safer Lithium-Ion Batteries. J Mater Chem A 2014, 2 (28), 10854–10861.

²² Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. Nat. Mater. 2009, 8 (8), 621–629.

²³ Lu, Y.; Korf, K.; Kambe, Y.; Tu, Z.; Archer, L. A. Ionic-Liquid-Nanoparticle Hybrid Electrolytes: Applications in Lithium Metal Batteries. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53 (2), 488–492.

²⁴ Appetecchi, G. B.; Kim, G.-T.; Montanino, M.; Carewska, M.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; De Meatza, I. Ternary Polymer Electrolytes Containing Pyrrolidinium-Based Polymeric Ionic Liquids for Lithium Batteries. J. Power Sources 2010, 195 (11), 3668–3675.

²⁵ Bhatt, A. I.; Best, A. S.; Huang, J.; Hollenkamp, A. F. Application of the N-Propyl-N-Methyl-Pyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide RTIL Containing Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide in Ionic Liquid Based Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc. 2010, 157 (1), A66.

²⁶ Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Hollenkamp, A. F. High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid. Electrochem. Solid-State Lett. 2004, 7 (5), A97.

²⁷ Schweikert, N.; Hofmann, A.; Schulz, M.; Scheuermann, M.; Boles, S. T.; Hanemann, T.; Hahn, H.; Indris, S. Suppressed Lithium Dendrite Growth in Lithium Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes: Investigation by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, and in Situ 7Li Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. J. Power Sources 2013, 228, 237–243.

²⁸ Howlett, P. C.; Brack, N.; Hollenkamp, A. F.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Characterization of the Lithium Surface in N-Methyl-N-Alkylpyrrolidinium

Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 2006, 153 (3), A595.

²⁹ Yoon, H.; Howlett, P. C.; Best, A. S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Fast Charge/Discharge of Li Metal Batteries Using an Ionic Liquid Electrolyte. J. Electrochem. Soc. 2013, 160 (10), A1629–A1637.

³⁰ Wang, H.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Electrochemical Properties of the Polyethylene oxide–Li(CF3SO2)2N and Ionic Liquid Composite Electrolyte. J. Power Sources 2012, 219, 22–28.

³¹ Löffelmann, U.; Wang, N.; Mager, D.; Smith, P. J.; Korvink, J. G. Solvent-Free Inkjet Printing Process for the Fabrication of Conductive, Transparent, and Flexible Ionic Liquid-Polymer Gel Structures. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 2012, 50 (1), 38–46.

³² Gerbaldi, C.; Nair, J. R.; Ahmad, S.; Meligrana, G.; Bongiovanni, R.; Bodoardo, S.; Penazzi, N. UV-Cured Polymer Electrolytes Encompassing Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquid for Lithium Batteries. J. Power Sources 2010, 195 (6), 1706– 1713.

³³ Le Bideau, J.; Ducros, J.-B.; Soudan, P.; Guyomard, D. Solid-State Electrode Materials with Ionic-Liquid Properties for Energy Storage: The Lithium Solid-State Ionic-Liquid Concept. Adv. Funct. Mater. 2011, 21 (21), 4073–4078.

³⁴ Buffiere, J.-Y.; Maire, E.; Adrien, J.; Masse, J.-P.; Boller, E. In Situ Experiments with X Ray Tomography: An Attractive Tool for Experimental Mechanics. Exp. Mech. 2010, 50 (3), 289–305.

³⁵ Lindner, A.; Lestriez, B.; Mariot, S.; Creton, C.; Maevis, T.; Lühmann, B.; Brummer, R. Adhesive and Rheological Properties of Lightly Crosslinked Model Acrylic Networks. J. Adhes. 2006, 82 (3), 267–310.

³⁶ Lakrout, H.; Sergot, P.; Creton, C. Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives. J. Adhes. 1999, 69 (3-4), 307–359.

³⁷ Davis, C.S.; Lemoine, F.; Darnige, T.; Martina, D.; Creton, C.; Lindner, A. Debonding Mechanisms of Soft Materials at Short Contact Times. Langmuir 2014, 30, 10626–10636.

³⁸ Ahn, D.; Shull, K.R. Effects of Methylation and Neutralization of Carboxylated Poly(nbutyl acrylate) on the Interfacial and Bulk Contributions to Adhesion. Langmuir, 1998, 14 (13), pp 3637–3645.

³⁹ Leger, L.; Creton, C. Adhesion Mechanisms at Soft Polymer Interfaces. Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 2008, 366 (1869), 1425–1442.

⁴⁰ Guyomard-Lack, A.; Delannoy, P.-E.; Dupré, N.; Cerclier, C. V.; Humbert, B.; Le Bideau, J. Destructuring Ionic Liquids in Ionogels: Enhanced Fragility for Solid Devices. Phys Chem Chem Phys 2014, 16 (43), 23639–23645.

⁴¹ Padhi, A. K. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc. 1997, 144 (4), 1188.

⁴² Prosini, P. P. Modeling the Voltage Profile for LiFePO[sub 4]. J. Electrochem. Soc. 2005, 152 (10), A1925.

⁴³ Srinivasan, V.; Newman, J. Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. J. Electrochem. Soc. 2004, 151 (10), A1517. ⁴⁴ Johns, P. A.; Roberts, M. R.; Wakizaka, Y.; Sanders, J. H.; Owen, J. R. How the Electrolyte Limits Fast Discharge in Nanostructured Batteries and Supercapacitors. Electrochem. Commun. 2009, 11 (11), 2089–2092.

⁴⁵ Fongy, C.; Gaillot, A.-C.; Jouanneau, S.; Guyomard, D.; Lestriez, B. Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO[sub 4] Composite Electrodes. J. Electrochem. Soc. 2010, 157 (7), A885.

⁴⁶ Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem. Rev. 2004, 104 (10), 4303–4418.

⁴⁷ Aurbach, D.; Zaban, A. Impedance Spectroscopy of Lithium Electrodes. J. Electroanal. Chem. 1993, 348 (1-2), 155–179.

⁴⁸ Peled, E. Film Forming Reaction at the Lithium/electrolyte Interface. J. Power Sources 1983, 9 (3), 253–266.

⁴⁹ Gentili, V.; Panero, S.; Reale, P.; Scrosati, B. Composite Gel-Type Polymer Electrolytes for Advanced, Rechargeable Lithium Batteries. J. Power Sources 2007, 170 (1), 185–190.

⁵⁰ Gerbaldi, C.; Nair, J. R.; Meligrana, G.; Bongiovanni, R.; Bodoardo, S.; Penazzi, N. UV-Curable Siloxane-Acrylate Gel-Copolymer Electrolytes for Lithium-Based Battery Applications. Electrochimica Acta 2010, 55 (4), 1460–1467.

⁵¹ Kim, J.-K.; Manuel, J.; Chauhan, G. S.; Ahn, J.-H.; Ryu, H.-S. Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolyte for LiMn0.4Fe0.6PO4 Cathode Prepared by Electrospinning Technique. Electrochimica Acta 2010, 55 (4), 1366–1372.

⁵² Park, H. E.; Hong, C. H.; Yoon, W. Y. The Effect of Internal Resistance on Dendritic Growth on Lithium Metal Electrodes in the Lithium Secondary Batteries. J. Power Sources 2008, 178 (2), 765–768.

⁵³ Tatsuma, T.; Taguchi, M.; Iwaku, M.; Sotomura, T.; Oyama, N. Inhibition Effects of Polyacrylonitrile Gel Electrolytes on Lithium Dendrite Formation. J. Electroanal. Chem. 1999, 472 (2), 142–146.

⁵⁴ Yoon, H.; Howlett, P.C.; Best, A.S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R. Fast Charge/Discharge of Li Metal Batteries Using an Ionic Liquid Electrolyte J. Electrochem. Soc., 2013, 160 (10), A1629-A1637.

⁵⁵ Brissot, C.; Rosso, M.; Chazalviel, J.-N.; Lascaud, S. Dendritic Growth Mechanisms in Lithium/polymer Cells. J. Power Sources 1999, 81-82, 925–929.

⁵⁶ Rosso, M.; Gobron, T.; Brissot, C.; Chazalviel, J.-N.; Lascaud, S. Onset of Dendritic Growth in Lithium/polymer Cells. J. Power Sources 2001, 97-98, 804–806.

⁵⁷ Harry, K. J.; Hallinan, D. T.; Parkinson, D. Y.; MacDowell, A. A.; Balsara, N. P. Detection of Subsurface Structures underneath Dendrites Formed on Cycled Lithium Metal Electrodes. Nat. Mater. 2013, 13 (1), 69–73.

⁵⁸ Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Yrieix, B.; Tarascon, J.-M. Lithium Metal Stripping/plating Mechanisms Studies: A Metallurgical Approach. Electrochem. Commun. 2006, 8 (10), 1639–1649.

⁵⁹ Bhatt, A. I.; Kao, P.; Best, A. S.; Hollenkamp, A. F. Understanding the Morphological Changes of Lithium Surfaces during Cycling in Electrolyte Solutions of Lithium Salts in an Ionic Liquid. J. Electrochem. Soc. 2013, 160 (8), A1171–A1180.

V. Microbatterie tout solide par impression

V.1 Objectifs du chapitre

Dans le chapitre précédant, nous avons étudié les propriétés de transport de ionogels dont les compositions sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

Formulation	Composition
[ETPTA/HDDA]/IL	[30/70]/90 [30/70]/80
[ETPTA5/PEODA]/IL	[30/70]/90 [30/70]/80

La formulation [ETPTA/HDDA]/90 a montré le meilleur fonctionnement en batterie. Elle a ainsi été sélectionnée pour la réalisation de microbatteries tout solide selon le procédé d'impression. Cependant, la concentration en sel a été variée, car celle-ci influence considérablement la viscosité du précurseur liquide du ionogel, qui est une propriété très importante à considérer dans le procédé de fabrication par impression.

Nous avons aussi procédé à des essais de remplacement du LiPON par cet électrolyte dans les microbatteries industrielles EnFilm[™] de STMicroelectronics. Ces essais nous ont amené à introduire une autre formulation dans laquelle le réseau confinant reste [ETPTA/HDDA]/90, mais où le liquide ionique PYR13 TFSI a ét remplacé par le PYR13 FSI, les sels de lithium restant LiTFSI.

La composition des formulations étudiées dans ce chapitre est donnée dans le tableau cidessous.

Formulation	Composition	IL	Sel de Li
[ETPTA/HDDA]/IL	[30/70]/90	PYR13 TFSI	0.5M LiTFSI
			1M LiTFSI
			2M LiTFSI
		PYR13 FSI	1M LiTFSI

Dans un premier temps nous allons présenter la machine que nous avons utilisée pour réaliser nos impressions. Puis nous résumerons les travaux que nous avons réalisés. Ceuxci sont exposés en détail dans l'article intégré à la fin de ce chapitre.

V.2 L'imprimante Dimatix et le de dépôt par impression jet d'encre V.2.1 L'imprimante Dimatix

Le procédé d'impression jet d'encre fait partie des techniques de dépôt direct [131], c'est-à-dire que la matière est déposée directement sur le substrat. De la même manière qu'une imprimante domestique classique, le dépôt est basé sur l'éjection goutte à goutte à travers les pores d'une cartouche d'impression.

L'appareil utilisé pour ce travail est l'imprimante Fujifilm Dimatix DMP 2008 (figure 36). Elle contient une seule cartouche d'impression reliée à un bras capable de se déplacer dans deux directions (gauche-droite et hauteur). Le déplacement avant-arrière est assuré par le coulissage du plateau durant l'impression. C'est ce même plateau qui accueille le substrat. Cette imprimante utilise la même technologie que celles industrielles, faisant d'elle l'intermédiaire idéal entre le laboratoire et l'industrie.



Figure 36 : L'imprimante Dimatix DMP 2008

La cartouche d'impression (figure 37) est constituée d'un réservoir de 1,5mL et d'une tête d'impression possédant 16 ouvertures carrées de 20 μ m de côté, appelées buses, utilisant un piézoélectrique pour l'éjection des gouttes (figure 38). Le plateau est réglable en température de l'ambiant jusqu'à 70°C. On peut régler les paramètres de la tête d'impression, comme le nombre de buses utilisées durant l'impression, la fréquence de vibration ou la tension appliquée aux buses. Le dispositif est équipé d'une caméra permettant d'observer la formation des gouttes en sortie des buses. Pour que l'impression soit possible, la solution à déposer doit respecter certains paramètres comme une viscosité de l'ordre de 10mPa.s à la température d'impression. En fonction de la solution à imprimer, d'autres éléments sont à considérer tels que le pH, la tension de surface ou la taille des particules.



Figure 37 : Photos avec vues de face et du dessus d'une cartouche de l'imprimante Dimatix et images par microscopie électronique à balayage des buses d'éjection [31]

Les buses d'éjection de la cartouche d'impression sont toutes reliées à un microréservoir qui, lui, est relié à celui de la cartouche. La partie supérieure du microréservoir est faite d'un matériau piézoélectrique de type Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃/Si (PZT/Si). Ce matériau a la faculté de se déformer quand on le polarise [132,133].

L'éjection des gouttes se fait en quatre phases cycliques (figure 38). La première est une phase d'équilibre où le matériau piézoélectrique est au repos. Durant la deuxième et troisième phases, une tension est appliquée sur le PZT/Si. Il se déforme et vient compresser le liquide présent dans le microréservoir. Le liquide circule jusqu'à la buse d'éjection où une goutte se forme et est éjectée. Durant la quatrième phase, la tension appliquée sur PZT/Si est progressivement réduite, ce qui permet de le ramener au repos et de remplir le microréservoir.

Par défaut, la courbe d'éjection de la machine est celle présentée au centre de la figure 38. L'amplitude des paliers de tensions et leur durée sont à adapter au liquide que l'on souhaite imprimer. La différence de tension entre les phases 1 et 2 permet de régler l'amplitude de déformation du PZT/Si. Plus cette amplitude est faible, plus le volume de liquide envoyé à la buse est réduit. Ainsi moins de liquide étant acheminé à la buse, le volume de la goutte éjectée est plus faible. Par conséquent, plus le volume de la goutte éjectée est plus faible. Par conséquent, plus le volume de la goutte éjectée est mince.



Figure 38 : Représentation schématique des différentes phases d'éjection d'une goutte. Au centre, profil d'éjection représentant les paliers de tension appliqués au PZT/Si ainsi que leur durée durant les phases d'éjection.

V.2.2 Stratégie de réalisation des microbatteries par impression

Ci-dessous sont présentées les étapes de dépôts successifs par impression des différentes couches de la microbatterie tout solide (figure 39). La première étape consiste à imprimer une encre d'électrode positive sur un collecteur de courant en aluminium. Après évaporation du solvant, l'électrode composite poreuse obtenue est séchée à 80°C sous vide durant 12 heures. Le précurseur du ionogel est ensuite imprimé par-dessus cette électrode. Un temps de repos (environ 10 minutes) est laissé au précurseur afin de lui permettre de remplir complètement la porosité de l'électrode. Le précurseur est ensuite photopolymérisé sous UV pendant 40 minutes. A son tour, le ionogel obtenu subit une étape de séchage sous vide identique à la précédente. Enfin, une électrode négative de lithium métallique est assemblée à l'empilement pour obtenir une microbatterie tout solide. La formulation des encres d'électrode LiFePO₄ et la mise au point de leurs conditions d'impression ont été faîtes dans un travail mené en parallèle par Pierre-Emmanuel Delannoy.



Figure 39 : Etapes successives de dépôt d'une microbatterie tout solide par impression jet d'encre.

V.2.3 Etude rhéologique des précurseurs de ionogels

La viscosité du précurseur liquide a été mesuré pour trois concentrations différentes en sel : 0.5, 1 et 2 M.(figure 27, tableau 5).



Figure 40 : A gauche, viscosité du précurseur du ionogel en fonction de la concentration en sel de lithium à 20°C. A droite viscosité du précurseur à 2M à 20°C et 70°C. Les pointillés verts représentent la viscosité optimale pour l'impression.

	Viscosité à 20°C (mPa.s)	Viscosité à 70°C (mPa.s)
[ETPTA/HDDA]/90 – 0.5 M	110	24
[ETPTA/HDDA]/90 – 1 M	230	48
[ETPTA/HDDA]/90 – 2 M	1400	66

Tableau 2 : Viscosité à 20 et 70°C du précurseur du ionogel à différentes concentration.

Le précurseur est un liquide Newtonien. Sa viscosité ne dépend pas du degré de cisaillement qu'on lui applique. La viscosité du précurseur à 2 M est très élevée (1400 mPa.s) comparée à celle visée pour imprimer un liquide avec l'imprimante Dimatix (10 mPa.s). Cette appareil utilise des cartouches capables de chauffer un liquide jusqu'à 70°C. Dans cette condition, sa viscosité diminue à 66 mPa.s. A cette température, le précurseur est encore trop visqueux pour être imprimable. De plus, pour obtenir une dissolution complète du sel à cette concentration, il faut chauffer le mélange à 70°C. La viscosité du précurseur étant très élevée, cela peut diminuer considérablement la diffusion des monomères et donc empêcher une polymérisation complète du réseau [126]. Nous avons donc écarté cette concentration pour n'étudier par la suite que celles à 0.5 et 1M.

IV.3 Etude de l'impression de microbatteries tout solide intégrant un électrolyte ionogel solide

Cette étude est présentée dans l'article à suivre dans ce chapitre. Nous faisons ici un résumé des principaux résultats ainsi que du cheminement que nous avons suivi.

La première étape a concerné l'impression du précurseur du ionogel [ETPTA/HDDA]/90. Des essais ont été réalisés avec deux concentrations en LiTFSI de 0.5 et 1M dans PYR13 TFSI. A température ambiante, aucune impression n'a pu aboutir, mais en chauffant la tête d'impression à 50 °C, et avec la courbe d'éjection par défaut de la machine d'impression, une couche carrée de précurseurs a pu être imprimée sur une lame de verre. Après sa photopolymérisation, l'épaisseur mesurée de cette couche avoisine les 300 μ m, ce qui est bien trop important pour l'application en microbatterie. En modifiant le paramétrage de la séquence d'éjection, nous avons pu réduire le volume des gouttes éjectées ainsi que l'épaisseur du dépôt jusqu'à environ 15 μ m, valeur visée pour l'application en microbatteries. Cependant, nous avons observé une contraction du motif imprimé avant photopolymérisation sur le substrat de verre. Ce qui laisse penser que, sur des substrats avec une meilleure affinité pour le précurseur, où la contraction serait plus faible, la couche pourra être plus fine encore.

En utilisant les mêmes paramètres, une couche de ionogel a été imprimée sur une électrode dense de LiCoO₂ fabriquée par STMicroelectronics. L'épaisseur de l'empilement LiCoO₂/ionogel obtenu est de 15 μ m (Figure 4), soit 8 μ m pour l'électrode de LCO et 7 μ m pour le ionogel. En ajustant une feuille de lithium métallique sur le ionogel, par simple mise en contact, nous avons pu former une microbatterie complète comparable à celles

fabriquées par STMicroelectronics, à deux différences près cependant : (i) remplacement du LiPON par un ionogel ; et (ii) utilisation d'une feuille de lithium pré-formée à la place d'une couche de lithium évaporée. Des tests de cyclage ont été effectués à différents régimes de charge/décharge avec un dispositif « sauterelle » (figure 41).



Figure 41 : (a) photo d'une cellule "sauterelle" à vide et en fonctionnement. (b) Schéma de fonctionnement d'un dispositif »sauterelle ». Des pointes de cuivres insérées sur une bague de support actionnées par un levier d'abaissement viennent prendre le contact sur les collecteurs de courant +/- de la microbatterie. (c) Photo d'une électrode dense de LiCoO₂ utilisé dans la microbatterie EnFilmTM.

Le ionogel de concentration 1 M a donné de meilleures performances que celui à 0.5 M à tous les régimes de courant. Ceci étant dû à la plus faible résistance d'interface avec le lithium du ionogel à 1 M. En effet, la résistance d'interface du ionogel avec le lithium métallique est un paramètre important durant le cyclage d'une batterie. Une mauvaise interface va générer des effets résistifs qui vont diminuer les performances de la batterie. L'évolution en stockage de la résistance d'interface d'une cellule symétrique lithium/ [ETPTA/HDDA]/90 / lithium à 0.5 et 1M de LiTFSI montre que le ionogel à 1M possède une meilleur affinité avec cette électrode. Ceci peut s'expliquer par la plus forte concentration de porteurs de charges à l'interface, ce qui permet d'améliorer la cinétique de transfert de charges [134].



Figure 42 : Evolution de la résistance d'interfaces et spectre d'impédance pour le ionogel [ETPTA/HDDA]/90 à 0.5 et 1M

En comparant les performances des microbatteries industrielles avec celles utilisant le ionogel à 1 M, il est apparu que si le ionogel égale ou surpasse Le LiPON à faible régime, ce dernier est cependant largement meilleur aux régimes plus élevés. C'est pourquoi nous avons introduit à ce stade de l'étude une nouvelle formulation de ionogel.

Pour améliorer les performances des microbatteries avec ionogel à fort régime, le PYR13 TFSI a été remplacé par un liquide ionique moins visqueux et plus conducteur : le PYR13 FSI, en conservant pour le sel 1 M de LiTFSI. Ce ionogel permet d'améliorer considérablement les performances en puissance. Cependant, il génère une surcapacité en charge importante qui induit une diminution rapide des performances de la microbatterie. Ce comportement ne s'observe pas avec le ionogel à base de PYR13 TFSI. Aussi, ce ionogel à base de FSI a été écarté.

Dans le but d'évaluer la possibilité d'intégrer notre ionogel dans le process de fabrication industriel de microbatteries, des tests d'évaporation d'une couche de lithium de quelques microns d'épaisseur ont été effectués sur les empilements LiCoO_2 dense/ionogels par Fabien Pierre à STMicroelectronics. Ce dépôt a été fait à l'aide d'un masque laissant uniquement la surface du ionogel à découvert et recouvrant le reste de la batterie. Malheureusement, et malgré plusieurs tentatives, les essais ont été infructueux, révélant l'incompatibilité de la surface du ionogel avec un dépôt par évaporation.

Vis-à-vis de cette problématique, une autre stratégie a alors été suivie. Elle a simplement consisté à photo-polymériser une couche de ionogel sur des électrodes de lithium obtenues par évaporation (épaisseurs (3 à 8 μ m). Cet empilement étant ensuite assemblé par simple mise en contact avec un autre empilement constitué par un ionogel imprégné dans une électrode composite poreuse de LiFePO₄, permettant ainsi d'obtenir une microbatterie complète. Les tests en cyclage ont été prometteurs (figure 10). Il a cependant été observé une dépendance de la duréee de vie en cyclage de ces cellules avec l'épaisseur de la couche de lithium. Des analyses post-mortem sur montrent une altération de l'électrode de

lithium qui traduit un problème de réversibilité lors de l'oxydation et de la réduction des ions lithium à la surface de l'électrode négative durant le cyclage que nous n'avons pas eu le temps d'élucider.

Finalement, un empilement composé d'une électrode composite poreuse de LiFePO₄ obtenue par impression et d'un ionogel également obtenu par impression a été caractérisé. Ce prototype de microbatterie tout solide imprimé a été testé en cyclage face à une feuille de lithium mise en contact avec le ionogel. Quelques cycles à régimes lents (C/10) ont été réalisés avec le dispositif « sauterelle » pour évaluer la cyclabilité d'un tel prototype. Cette batterie a montré des performances encourageantes.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été montré que l'impression jet d'encre est un procédé crédible pour la fabrication de microbatterie tout solide. Cette technique de dépôt permet de déposer rapidement un électrolyte solide ionogel, dont l'épaisseur est inférieure à 10 μ m, sur une électrode dense de LiCoO₂. Les performances en cyclage du ionogel à [ETPTA/HDDA]/90 base de PYR13 TFSI à 1 M de LiTFSI sont comparables à celle du LiPON à faible régime. Cependant, les ionogels ne sont pas intégrables en l'état à une microbatterie EFL 700 utilisant une électrode négative de lithium déposée par évaporation. En utilisant une encre d'électrode et un électrolyte ionogel, un premier prototype de microbatterie tout solide peut être imprimé rapidement. Ce prototype présente de bonnes performances électrochimiques à faible régime. Il faut toutefois définir un système (robot) pour l'assemblage mécanique de l'électrode négative avec l'empilement de l'électrode positive avec l'électrolyte. Ce qui est envisageable industriellement.

ARTICLE SOUMIS

Development of printable all solid state lithium microbatteries incorporating photo-polymerized ionogel as electrolyte.

D. Aidoud^a, P.E. Delannoy^a, N. Rousseau^a, D. Guy-Bouyssou^b, F. Pierre^b, D. Guyomard^a, J. Le Bideau^a, B. Lestriez^a,*

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, UMR6502, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex3, France

^b STMicrolectronics Tours, 10 rue Thales de Milet, CS97155, 37071 Tours Cedex 2, France

Abstract

The ever-growing development of microelectronics is intimately linked with the one of micro-sources of energy. Thin film microbatteries made with all solid state parts are good answer for these needs. Currently manufactured by physical vapor deposition process, their commercialization is slowed by their high cost due to the expensiveness of their fabrication processes. To overcome that, we present herein answers for reducing the time and cost of fabrication of such devices, i.e. inkjet printing. Alternatively to solid electrolyte like LiPON, we are using photopolymerized ionogel. This material is based on a confined with liquid lithium salt (here N-methyl,N-propylpyrrolidinium ionic bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide or bis-(fluorosulfonyl)imide with bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium salt) in a polymeric network obtain by photopolymerization. This material exhibits an ionic conductivity much higher than that of LiPON ($ca.10^{-3}$ S.cm⁻¹ for the ionogel vs. 10⁻⁶ S.cm⁻¹ for LiPON, at room temperature) and is deposited more quickly and easily by inkjet printing. The microbatteries using this material exhibit good performance with a dense LiCoO₂ positive electrode and lithium as negative electrode. However, the photopolymerized ionogel showed very low compatibility when the lithium electrode is directly deposited by PVD on the top of it. Thus the lithium electrode must be mechanically assembled with the ionogel electrolyte. Half-cell microbattery made of all solid state printed electrode and electrolyte was also studied. This microbattery prototype fabricated by successive deposition by inkjet printing of a positive electrode and an photopolymerized ionogel showed demonstrated good performance. Furthermore, this prototype demonstrates that inkjet printing can be used as an efficient process for low cost and fast production of microbatteries.

1. Introduction

Lithium batteries are actually one of the best solutions for the storage of energy. Because of their high energy density and their technological maturity, they are now used for lots of mobile applications (phone, computer, smart watch...). Commonly, they incorporate carbonate liquid electrolytes, which possess disadvantages such as leakage, lithium dendritic growth or flammability. To improve the security, solid electrolyte with good thermal stability were developed, like for example, lithium ions conductive polymer such as polyethylene oxide (PEO) or ceramic material such as nitrogen–doped lithium phosphate (LiPON)^[1,2]. With the advent of the microelectronics and the "smart-devices", the need for micro-sources of energy has risen. To meet these needs, lithium microbatteries were developed, and a broad range of applications could emerge or be improved, such as connected devices, smart cards and implanted medical devices or autonomous microsensors. This would require in the next decades a massive production of microbatteries ^[3]. This production is intimately linked to (i) the miniaturization of the battery component, (ii) the utilization or the development of precise micro-deposition processes, (iii) the tenability of this processes for a chosen design specific to a given application. Physical vapor deposition (PVD) is the process commonly used to fabricate thin film all solid state microbatteries. Surfaces varying from mm² to cm² can be easily reached ^[4] with thickness lower than a mm. Commercially, LiCoO₂ and lithium are used respectively as positive and negative electrodes. LiPON is commonly used as solid electrolyte because of its good ionic conductivity, good thermal and electrochemical stability and also for its good interfacial stability with the electrodes. Regarding the fabrication of microbatteries, using PVD process combined with the use of shadow mask, allows the deposition of thin film microbatteries with various shapes or designs in line with the desired application. However, this process requires very expensive deposition machineries, with a high energy cost, which impact consequently the price and the development of the microbatteries. here is a tremendous research to develop cheaper processes for the fabrication of microbatteries. Processes involving liquid step, such as ink jet printing or screen printing ^[5-11] pTropose cheaper machinery and much higher production rate. Moreover, these techniques are precise enough to deposit any pattern either by located drop jetting or by use of specific mask fitting the desired shape.

Herein, our goal is to develop all or partially printed microbatteries to substantially reduce the cost and manufacturing time of all solid state thin film microbatteries. We have thus worked on replacing LiPON by another solid electrolyte which could be deposited by inkjet printing. Ionogels are solid electrolyte in which an ionic liquid (IL) is confined within a solid host network, and they behave similarly, or sometimes better, to ILs ^[12-16]. Although solid like electrolytes, ionogels are formed from a liquid precursor, and are thus appropriate materials for the purpose. The liquid precursor is obtained by mixing the IL with organic, inorganic or hybrid monomers that are then polymerized to build in-situ the confining network. Furthermore, ionogels show good ionic conductivity and also good thermal and electrochemical stability, thus making them attractive solid electrolyte for lithium batteries. The time required to form a fully solidified material can vary depending on the nature of the confining network and the polymerization process. By using photopolymerization, which is very fast, the manufacturing time is lesser than an hour, while for LiPON it can last more than ten hours.

In previous works, we identified a promising photopolymerized ionogel composition with high ionic conductivity, pressure-sensitive-adhesive character, low interface resistance with lithium electrode, which allows reversible lithium electrodeposition process and stable cycling of LiFePO₄/lithium cells ^[17,18]. This photopolymerized ionogel is based on short molecular weight monomers with high content of polymerizable functionalities (triacrylate and diacrylate) and ILs composed of fluorinated sulfonylimide anions combined with alkylated pyrrolidinium cations.

In this work, we have evaluated the feasibility of making all or partially printed microbatteries with this printable solid electrolyte. Several $LiCoO_2/lithium$ and $LiFePO_4/lithium$ prototypes have been prepared, not starting from the ground but trying to fit in an existing industrial process that uses PVD for manufacturing microbatteries ^[19,20]. We first assembled and studied $LiCoO_2/lithium$ microbatteries from a dense PVD

made $LiCoO_2$ layer, a printed photopolymerized ionogel, and a lithium layer. This later one was directly evaporated on the ionogel or taken as an already made layer and mechanically pressed on the ionogel surface (Figure 1a). We also studied LiFePO₄/lithium microbatteries prepared with a printed porous LiFePO₄ composite layer, a printed photopolymerized ionogel, and lithium layer. This later one was taken as an already made foil or evaporated layer and mechanically pressed on the ionogel surface (Figure 1b).



Figure 1. (a) Schematic representation of the fabrication process of a $LiCoO_2/lithium$ microbattery with a dense PVD-made $LiCoO_2$ layer, a printed photopolymerized ionogel, and lithium layer. 1) Printing of the liquid precursor of the ionogel; 2a) photopolymerization of the ionogel; 2b,c) Picture of a $LiCoO_2$ electrode with a printed layer of photopolymerized ionogel and a SEM image of its cross-section; 3a,b) assembly with the lithium layer, which is directly evaporated or is taken as a film and simply pressed on the top of the ionogel layer; 4) battery testing with a home-made "grasshopper" testing device

inside the glove box. (b) Schematic representation of the fabrication process of a $LiFePO_4/lithium$ microbattery with a printed porous $LiFePO_4$ composite layer, a printed photopolymerized ionogel, and lithium layer. 1) Printing of the liquid $LiFePO_4$ -based ink on the aluminum collector; 2a) drying of the $LiFePO_4$ composite electrode and 2b) picture of the printed pattern; 3) Printing of the liquid precursor of the ionogel; 4) photopolymerization of the ionogel; 5) assembly with the lithium layer, which is taken as a film and simply pressed on the top of the photopolymerized ionogel layer. Battery testing was made with a home-made "grasshopper" testing device inside the glove box (not shown).

2. Experimental

2.1 Materials

Ethoxylated (ETPTA, [H₂C=CHCO₂(-CH₂-CH₂trimethylolpropane triacrylate O)CH₂]₃CC₂H₅, M_w = 428 g.mol⁻¹), 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) and the photoinitiator 2-hydroxy-2-methylpropiophenone were purchased from Sigma Aldrich and were used received. The IL, N-methyl,N-propylpyrrolidinium as bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, (PYR13 TFSI) and N-methyl, N-propylpyrrolidinium bis-(fluorosulfonyl)imide (PYR13 FSI) were purchased from Solvionic (France) and the lithium salts, lithium bis-(trifluoromethyl)sulfonylimide (LiTFSI) was purchased from 3M. Each chemical was stored in an argon filled glove box. The ternary and quaternary ILs were prepared respectively by dissolving 0.5M or 1M LiTFSI in PYR13 TFSI, or 1M LiTFSI in PYR13 FSI.

2.2 Ionogels fabrication

The photopolymerized ionogels precursor were prepared outside the glove box, by mixing comonomers with the electrolyte solution (IL) in the [10] / 90 weight ratio of [comonomers] / IL. Then 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone was added at 3 %wt of the global mass of the [monomers] / IL mixture. Several hours of magnetic stirring, at ambient atmosphere, ensured a good dispersion of the monomers inside the IL. The comonomers ratio [ETPA/HDDA] was ever set to [30/70] %wt. The [ETPA/HDDA] / IL weight composition of the resulting photopolymerized ionogel is thus [30/70] / 90 %wt.

For some characterizations, this liquid precursor was drop casted between two glass plates (transmittance of 0.91 for UV light) spaced by wedges to tune the sample thickness and was irradiated using UV LED (45 mW.cm⁻²) for 40 min.

In all other cases, this liquid precursor was printed, either on a dense $LiCoO_2$ or a porous composite $LiFePO_4$ electrode, using a Fujifilm Dimatix DMP2800 ink-jet printer. This printer is composed of a movable platen and a cartridge holder which can move horizontally and vertically. The cartridge uses 16 piezoelectric square nozzles (20 µm large) to eject droplets of a liquid, which are spaced by 250 µm. Each nozzle can be separately enabled or disabled and the printing parameters can be adjusted for each nozzle. The printing temperature is adjustable from ambient to 60°C, the piezoelectric frequency and the tension applied can be adjusted respectively from 10 kHz to 100 MHz and from 0 to 32 V. The jetting waveform (see later on Figure 3) is divided into four phases. During phase 1, the decrease in voltage (to 0 V in standard condition) retracts the piezo back, which pumps through the inlet the ink into the chamber that is there at its largest size. It also pulls on the meniscus at the nozzle. Phase 2 is the "firing" phase. The tension applied contracts the piezo, which compresses the pumping chamber. The pressure generated ejects the drop. Phase 3 is a recovery phase. The tension is decreased to an intermediate value and the piezo is brought back, which decompresses the chamber and partially refills in preparation for the next jetting. There is also a pull back on the ejected drop and the meniscus during this phase. The optimal viscosity to print a fluid with the Dimatix is 10 mPa.s. The ionogel precursor was printed with a frequency of 1 kHz, a tension of 25 V and a temperature of 50° C.

Lastly, after UV curing, each sample was dried at 90°C under vacuum (50 Pa) during 24h to reduce residual water below 50 ppm in the ionogel prior to any measurement.

$2.3 LiCoO_2$ dense electrode

Dense LiCoO₂ (LCO) electrodes (the average surface and thickness are respectively 3 cm² and 8 μ m) were made by PVD on a platinum current collector. They were used as received from STMicroelectronics (Tours, France). They are part of the EnFilm EFL700A39 microbattery commercialized by STMicroelectronics ^[19,20]. This microbattery, which is fully fabricated by PVD, uses lithium phosphorus oxynitride (LiPON) as electrolyte, and lithium metal as anode. It can deliver a capacity of 700 μ A.h between 3.6 V and 4.2 V at constant discharge current of 1 mA during 4000 cycles.

2.4 LiFePO₄ printed composite porous electrode preparation

The LiFePO₄ composite porous electrodes were obtained by ink jet printing as reported in our previous works ^[21,22]. The ink is composed here of LiFePO₄ powder (LFP, 76% wt, specific surface area 20 m².g⁻¹), Carbon Super PTM (Csp, 12% wt, Timcal, specific surface area 60 m².g⁻¹), isooctylphenylether of polyoxyethylene as surfactant (Triton X100, 4 wt%), and a polymeric binder (8% wt). Polyacrylic acid partially neutralized with sodium (PAH_{0.2}Na_{0.8}, molar masse 450,000 g.mol⁻¹) was used as binder. The products were mixed in deionized water with a total solid fraction of 8% wt. They were then ball milled at 700 rpm for 2h. This ink, which has a viscosity of 13 mPa.s at low shear rate (1 s⁻¹) and of 2.3 mPa.s at high shear rate (10⁴ s⁻¹), was printed on an aluminum current collector as a square pattern (2.25 cm²). Unfortunately, the ink is not stable enough, and settling occurs inside the cartridge, so printing has to be made just after ink preparation. After deposition, this layer was dried at 60°C overnight followed by 24h at 90°C under vacuum to extract all remaining water solvent. This LiFePO₄ composite porous electrode had an average loading of 0.6 mg.cm⁻² (surface capacity of 0.1 mA.h.cm⁻²), a thickness of 13 µm and an average porosity of 65%.

2.4 LiFePO₄ casted composite porous electrode preparation

LiFePO₄ composite porous electrodes were also obtained by tape casting process. The slurry is composed of LiFePO₄ powder (LFP, 80% wt, specific surface area 20 m².g⁻¹), Carbon Super PTM (12 wt%) and the carboxymethyl cellulose (8% wt). The products were mixed in deionized water with a total solid fraction of 20% wt. They were then ball milled at 700 rpm for 2h, deposited by doctor blading on a carbon-coated aluminium sheet. The carbon coating is supposed to protect the aluminum current collector from corrosion with the TFSI⁻ anion. The as-deposited LiFePO₄ layer was first dried overnight at 60°C, then 1,77 cm² disc electrodes were cut and dried 24h at 90°C under vacuum to extract all remaining water solvent. This LiFePO₄ composite porous electrode had an average loading of 1.15 mg.cm⁻² (surface capacity of 0.20 mA.h.cm⁻²), a thickness of about 14 μ m and an average porosity of 65%.

2.6 Characterizations

The viscosities of the ionogels precursors were measured on an Anton-paar Physica MCR 101 rheometer, by using a 50 mm plan and plan geometry with a shear rate window from 1 to 1000 s⁻¹. The temperature of the rheometer platen is adjustable from -20 to 70°C.

Profilometry was performed on DEKTAK8 (VEECO) using dektat 32 software. Stylus, with a diamond tip (2.5 μ m radius), measured the height of a surface sample in a plane of two dimensions, with a tracking force fixed at 3 mg. This force is adjusted to have the stylus perfectly in contact with the surface while preventing its scratching. The scanning speed was 17 μ m/s and 200 points per second were recorded.

The ionic conductivities of ionogels prepared as 400 μ m thick self-supported films were measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at 20 °C between stainless steel blocking electrodes from 185 kHz to 1 Hz with a sinus amplitude of 7 mV. The measurements were done inside a coin cell and monitored by a VMP Bio-logic® potentiostat/galvanostat operated with EC-Lab® software. The ionic conductivity was calculated using the following equation:

$$\sigma_{electrolyte} = \frac{d}{S \times R_{EIS}} \tag{1}$$

where R_{EIS} , is the resistivity of the ionogel sample measured at the intercept at low frequency of the EIS curve and the real axis, in Nyquist plot. *S* and *d* are respectively the surface and thickness of the sample.

The electrochemical stabilities of the ionogel were measured between a platinum and lithium electrode at a scan rate of 0.1 mV.s^{-1} . The platinum electrode (3cm^2 , 100 nm thick), obtained by PVD, was the same as the one use as current collector for the LiCoO₂ electrode inside the commercial microbattery.

The resistances at the interface between the ionogels and lithium metal electrode were measured in symmetrical cell (Lithium/photopolymerized ionogel/lithium) from 185 kHz to 1 Hz with a sinus amplitude of 7 mV. The spectra in the Nyquist plan were a semicircles which intercept the real axis (at low frequency representing the bulk resistivity of the ionogel) and with a diameter (towards higher frequency) representing the interfacial resistance of the photopolymerized ionogel/lithium metal electrode.

2.7 Battery testing

The electrochemical cycling of the microbatteries was done using homemade "grasshopper" devices (Figure 1). It is made of two metallic spikes held by a liftable ring attach to a platen. The microbattery is placed on the platen, and then the spikes are lowered to take the contact with the positive and the negative contact of the microbattery. The gap between the two spikes is adjusted with the gap between the positive and negative contact of the EFL700A39 microbattery. The cycling were done in an argon filled glove box at 20°C by galvanostatic cycling with potential limitation monitored by a Bio-logic® MPG and using EC-Lab® software.

3. Results

Compositions of the photopolymerized ionogels were chosen on the basis of our previous work ^[17,18]. The acrylic monomers are the trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (ETPTA) and the 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), in the [30/70] [triacrylate/diacrylate] %wt ratio. The acrylic monomers to the ternary or quaternary IL weight ratio is [10] / 90. The ternary or quaternary IL solutions are based on either the N-methyl,N-propylpyrrolidinium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, (PYR13 TFSI) or the N-methyl,N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (PYR13 FSI) ILs. The lithium salt is in all cases lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) and its concentration is 0.5 or 1.0 M for PYR13 TFSI, and 1.0 M for PYR13 FSI (see Table 1). In the following, they will be referenced with the anion abbreviation of the IL, i.e. TFSI or FSI, and by the salt concentration, i.e. 0.5 or 1.0 M (see Table 1). Firstly, the ionic conductivity, the interfacial resistance with lithium electrode, and the electrochemical stability of various photopolymerized ionogels are studied.

Table 1. Ionic conductivity and interfacial resistance with lithium electrode of the ionogels, at room temperature, depending on the IL nature and lithium salt concentration used. Values for LiPON are given for comparative purpose^[20].

	TFSI-0.5	TFSI-1.0	FSI-1.0		
Electrolyte	(PYR13 TFSI 0.5M LiTFSI)	(PYR13 TFSI 1.0M LiTFSI)	(PYR13 FSI 1.0M LiTFSI)	LiPON	
$\sigma_{ m electrolyte} \ ({ m mS.cm^{-1}})$	1.9	1.1	4.5	0.003	
R _{lithium} (Ohm.cm ²)	2500	1100	240	30	

3.1 Photopolymerized ionogels characterizations

The ionic conductivity of the 0.5 and 1 M LiTFSI PYR13 TFSI, and the 1 M LiTFSI PYR13 FSI photopolymerized ionogels (TFSI-0.5, TFSI-1.0, and FSI-1.0) were measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at 20 °C between stainless steel blocking electrodes. Values were found equal to, respectively, 1.9, 1.1, and 4.5 mS.cm⁻¹. These conductivity differences can be attributed to the viscosity differences of the ILs, *resp.* 110, 230, and 100 mPa.s at 20°C. Although ILs are confined within the polyacrylate matrix, these ionic conductivities are very close to the ones of the ILs, *resp.* 2.0, 0.8, and 4.8 mS.cm⁻². This is due to the low polymer content and to the destructuring effect of the confining network onto nanostructured regions of the ILs. Besides breaking down these strongly correlated regions in the confined IL, it also appeared to allow preferential diffusion pathways at the interface neighborhood ^[16,23,24]. In comparison with LIPON, which possess an ionic conductivity around 3 10⁻⁶ mS.cm⁻¹ at RT ^[25,26], the conductivities of the different photopolymerized ionogels shows three orders of magnitude higher values. However, this

is counter-balanced by the resistance at the interface with lithium that is nearly two orders of magnitude higher for TFSI-0.5 and TFSI-1.0 ionogels as compared to LiPON. FSI-1.0 shows a significantly lower resistance with lithium than the two other photopolymerized ionogels, but still one order of magnitude higher than LiPON.

The electrochemical stability of the ionogels in between Li/Pt electrodes was evaluated by cyclic voltammetry at a scan rate of 0.1 mV.s⁻¹ in the 2 and 5 V versus Li/Li⁺ potential window (Figure 2a). They all appear to present a very good stability for such test conditions. The current measured over the scanned potential windows never exceeds 3 μ A.cm⁻² over up to 20 cycles. However, chronoamperometry test between two stainless steel blocking electrodes was also conducted. For FSI-1.0 ionogel sample, when the cell was polarized at 4.2V, the transitory current observed initially did not decline to zero but rather stabilized at a plateau around 100 μ A for the remaining time (Figure 2b). The occurrence of such leaking electrical current shows that ionogel FSI-1.0 could not perform well as a separator electrolyte membrane for battery application, as observed later in this work.



Figure 2. (a) Cyclic voltammetry of platinum/photopolymerized ionogel/lithium foil cells at 0.1 mV.s⁻¹. (b) Chronoamperometry of a stainless steel/FSI-1.0/stainless steel symmetrical cell at 4.2 V.

3.2 Ionogel ink-jet printing

Viscosities of the photo-ionogel precursors were measured to evaluate their printability. They show constant viscosity at every shear rate (Newtonian behavior) with values that are similar to the corresponding ILs solutions, respectively 110, 230, and 100 mPa.s for the TFSI-0.5, TFSI-1.0, and FSI-1.0 precursors at 20°C. These values are too high as compared to the optimal viscosity of 10 mPa.s required to use this piezoelectric ink-jet printer. As a matter of fact, no ejection was possible at room temperature, whatever was the jetting frequency and nozzle voltage. Ejection of droplets occured when the nozzle temperature was increased at 50°C. At this temperature, the viscosities of the TFSI-0.5, TFSI-1.0, and FSI-1.0 ionogels precursors are reduced *resp.* to 24, 48, and 15 mPa.s.

However, for the selected jetting frequency (1 kHz) and nozzle voltage (25 V), the ejected quantity was large and resulted, after photo-polymerization, in a layer thickness of several hundred of micrometers, which is too high for microbattery application since the electrolyte thickness is expected to be less than 20 μ m. Consequently, to decrease the volume of the ejected droplets, the amplitude of the piezoelectric nozzle vibration was reduced by decreasing the tension difference on the jetting waveform as illustrated on Figure 3. This allowed to largely reduce the droplets tail, and thus the ejected quantity. However, at some point corresponding to an amplitude diminution of 18%, no ejection was possible anymore. The minimal injection was obtained for a nozzle voltage of 21.75 V. With such settings, layer thickness of 10 to 15 μ m could be printed on glass substrates (Figure 4a). These settings were then used to print the ionogels onto dense LiCoO₂ electrodes.



Figure 3. (a) Jetting waveform applied on the piezoelectric nozzles and stroboscopic image of the jetted drop depending on the vibration amplitude. (b) Schematic representation of the drop formation and ejection together with the refilling of the pumping chamber.

3.3 Microbattery with dense LiCoO2 electrode and lithium foil

A square pattern ionogel precursor was printed, covering all the surface of the positive electrode, with no visible withdrawal, and was photo-polymerized right after. The dimensions of the electrolyte layer were defined intentionally larger than the LiCoO₂ electrode to ensure a good separating effect between the positive and negative electrodes. For microbatteries with ionogels TFSI-1.0 (*resp.* FSI-1.0) the thickness of the electrode/ionogel stacking was found at its center to be 15 (*resp.* 18) μ m (Figure 4b), resulting in a ionogel thickness of about 7 (resp. 10) μ m. However the height profile showed that the electrolyte layer was not flat. Its thickness gradually decreased from the center to the border (variation of 3 μ m over 2.5 mm). Such stacks were then assembled with a 50

µm thick lithium foil to form full TFSI-0.5, TFSI-1.0, and FSI-1.0 lithium microbatteries. They were tested in galvanostatic cycling at various charge and discharge rates (Figure 5) in the inert atmosphere of the argon filled glovebox, using homemade "grasshopper" device (see Figure 1 and experimental section).



Figure 4. (a) Thickness of a ionogel layer printed on a glass plate (b) and of a $LiCoO_2/ionogel$ stacking measured by profilometry. The red arrow on the inset picture of the stack represents the scanning path.

The results in Figure 5a show that the restituted capacity is higher with TFSI-1.0 than with TFSI-0.5 at each current of 35, 100, 350 and 1000 µA (corresponding resp. to rates of C/30, C/10, C/3 and C), which is likely due to the lower interfacial resistivity toward lithium of TFSI-1.0 compared to TFSI-0.5, resp. 1100 vs. 2500 Ohm.cm² (Table 1). Using FSI-1.0 allows even better rate performance (Figure 5b). Indeed, at 1000 µA, the discharged capacity is nearly doubled (Table 2). The performance of these microbatteries can be compared with these of LiPON-based commercial microbatteries (Figure 5c). At low discharge currents (35 µA), the performance of TFSI-1.0 and FSI-1.0 ionogel based microbattery is better than that with LiPON. Such a result could be attributed to the good wetting of the rough $LiCoO_2$ surface by the liquid ionogel precursors that would allow a better access to the active mass. Nevertheless, above 100 μ A in discharge, the LiPON microbattery shows higher capacity than with TFSI-1.0, even if this photopolymerized ionogel has a higher ionic conductivity than that of LiPON. This is because the resistance associated with the interface with lithium dramatically affects the cell kinetics, as shown in Table 2. The total cell resistance, R_{cell} , was calculated from the potential drop at the beginning of the discharge with 1 mA current.



Figure 5. Discharge profiles at various currents of LiCoO2/lithium foil microbatteries depending on the electrolyte: (a) TFSI-1.0 and TFSI-0.5, (b) FSI-1.0, and (c) LiPON.

It can be compared with (i) the electrolyte resistance, R_{electrolyte}, which was calculated from the value measured by EIS, the electrolyte layer thickness in the cell, and the cell surfacic area; and (ii) the interfacial resistance with lithium, R_{lithium}, which was calculated from the value given in Table 1 and the electrode surface area. An absolute comparison between all these different parameters was not possible because they were measured with different conditions, in particular the pressure that was applied. However, it can be noted for the ionogels that the cell resistance and the interfacial resistance with lithium had the same order of value. For LiPON the cell resistance appeared to be dominated by the electrolyte resistance. Thanks to its low interfacial resistance with lithium, the FSI-1.0 ionogel microbattery could maintain up to 3 mA nearly similar performance than LiPON.

Table 2. Capacity and polarization cell resistance at 1 mA discharge current and room temperature of 700 μ A.h LiCoO₂-Li microbatteries integrating the different ionogels or LiPON electrolytes. The polarization cell resistance was calculated from the potential drop measured at 1 mA at the beginning of discharge. The electrolyte resistance was calculated from the electrolyte conductivity as R_{electrolyte} = electrolyte thickness / $\sigma_{electrolyte}$. The resistance at the interface with lithium was calculated from the value given in Table 1 and divided by the electrode surface area (3 cm²).

Electrolyte	TFSI-0.5	TFSI-1.0	FSI-1.0	
	(PYR13 TFSI 0.5M LiTFSI)	(PYR13 TFSI 1.0M LiTFSI)	(PYR13 FSI 1.0M LiTFSI)	LiPON
Capacity (µA.h) at 1 mA	380	515	910	805
Potential drop (mV) at 1 mA	330	220	100	75
R _{cell} (Ohm)	330	220	100	75
R _{electrolyte} (Ohm)	0.2	0.3	0.1	50
R _{lithium} (Ohm)	830	370	80	10

The TFSI-1.0 and FSI-1.0 microbatteries were then cycled at the rate of 1000 μ A. In these conditions, the TFSI-1.0 device showed a stable average capacity of 490 μ A.h (Figure 6a) with an average coulombic efficiency of 98.7% over 20 cycles. The experiment was not continued for a larger number of cycles. The FSI-1.0 based microbattery however suffered from a huge overcapacity in charge after 5 cycles. In fact, above 3.9-4V, the charge hardly reaches 4.2 V. This phenomenon is followed by a constant decrease of the discharge capacity over cycling. This reproducible behavior for FSI-1.0 microbattery could be due to parasitic oxidation reaction occurring with FSI based IL not measured with TFSI IL and/or to an insufficient electric insulation of this ionogel, as shown by chronoamperometry. Despite its impressive high rate performance, the FSI-1.0 ionogel was put aside in this work.



Figure 6. (a) Cyclability of LiCoO2/lithium microbatteries incorporating TFSI-1.0 and FSI-1.0 at 1 mA charge/discharge current. (b) Charge/discharge profiles at the 1st and 15th cycle for FSI-1.0.

3.4 Microbattery with dense LiCoO2 electrode and evaporated lithium

Lithium was evaporated on TFSI-1M ionogel printed on dense LiCoO2 electrode to evaluate the possibility to replace LiPON by a printed photopolymerized ionogel in the manufacturing of LiCoO₂/Li microbatteries and to reduce the manufacturing time. The evaporation tests were done with the help of a shadow mask that allowed the deposit of a lithium layer on the uncovered area of the ionogel (Figure 7). With the conditions selected, the ionogels were covered by a lithium layer lesser than 10 µm thick. As visible on Figure 7, the lithium deposits showed various aspects. A few were homogeneous; others had heterogeneous or poor aspects. Black areas appear on the surface of the lithium electrode suggesting that undesirable side reaction occurred when lithium was deposited on top of the electrolyte layer. Cracks in the lithium layer were also are visible on some samples. Lastly, for others, a complete peeling off from the supporting mica substrate of the overall microbattery stack was visible. Because of its composition (biphasic material made of 10 wt% of polymer confining network and 90 wt% of confined liquid), it is likely that the liquid character of the ionogel surface is not adequate to support the deposition of a lithium layer by evaporation. Nevertheless, cycling tests were done on the samples with homogeneous appearance. At 35 μ A in discharge, the microbattery was able to restitute more than 800 μ Ah. At 350 μ A, the microbattery was not able to deliver more than 150 μ Ah, and at 1000 μ A the accessible capacity was below 35 μ Ah. Moreover, when this microbattery was cycled at 35 μ A in charge/discharge, its capacity declined to low value after a few cycles (not shown). As we could not find suitable conditions to directly evaporate a lithium layer on the top of a ionogel, we proceeded differently. Lithium was first evaporated on a solid substrate. Then, the ionogel layer was formed by casting its liquid precursor onto the lithium and subsequently carrying out the photo-polymerization. This is evaluated in the next sections (3.6).



Figure 7. (a) Pictures of $LiCoO_2/ionogel/lithium$ stacks made from a dense (PVD) $LiCoO_2$ layer, a printed ionogel, and evaporated lithium layer directly on the top of the ionogel surface. Various aspects of the lithium layer: (a) homogeneous lithium layer, (d) peeling of the stack from the mica substrate, (c) blackening of the lithium layer, (d) cracks in the lithium layer.

3.5 Microbattery with printed LiFePO4 electrode and lithium foil

Reducing consistently the time and cost of fabrication of thin film microbattery could be achieved by using a printing technique for the deposition of both the electrolyte and the positive electrode. Regarding the electrolyte, a demonstration of feasibility is presented above. For the positive electrode, we previously shown the possibility to realize wellperforming LiFePO₄ electrodes by inkjet printing ^[21,22]. The resulting electrode is a porous composite material, which contains not only the active material, but also a conducting additive (a carbon black nanopowder), and a polymer that plays the role of a dispersing agent and a binder. After drying, this porous material can be impregnated by a liquid precursor of the electrolyte before solidifying it. Herein, we have printed a 13 µm thick LiFePO₄ electrode (total surface of 2.25 cm², and a surface capacity of 0.1 mAh.cm⁻²) on an aluminum current collector. After its deposition and drying, a TFSI-1M ionogel precursor layer was printed onto it and photo-polymerized for 40 minutes. Because the precursor preparation and deposition were carried out at ambient air, a final drying step at 90°C under vacuum overnight was applied to extract moisture. Finally, a lithium foil was put in contact to form a complete lithium microbattery. With this process, the fabrication time is reduced to 2 days (instead of a week for a thin film microbattery fabricated by PVD). This duration could be reduced as it was mainly determined by the two overnight drying steps that were not optimized. The thickness of the final electrode/electrolyte stacking was measured at 30 μ m, meaning the solid electrolyte forms a 17 μ m thick separation layer between the positive and the negative electrode.

This microbattery prototype showed a charge/discharge capacity of about 130 mA.h.g⁻¹ at a rate of C/10 (corresponding to a charge/discharge current of $22.5 \ \mu A$) (Figure 8). The charge/discharge curve presents the typical fingerprint of the insertion/de-insertion of lithium within the LiFePO₄ structure. The polarization between the oxidation plateau (around 3.45V) and the reduction plateau (around 3.4V) is only around 50 mV. In fact, the displayed capacity is close to the theoretical value for the LiFePO₄ active material. This means that the liquid precursor of the ionogel was able to spread inside the electrode and infiltrate most of its porosity, making possible to access nearly all the active mass^[17]. This microbattery also showed a good cyclability, retaining its capacity over at least 15 cycles (the experiment was not continued for a longer time). The capacity in charge is however slightly higher than the capacity in discharge. This extra charge capacity can be imputable to the corrosion of the aluminum current collector at high potential by the TFSI anions ^[27,28]. As the ionogels liquid precursors were able to fill completely the porosity of the electrode down to the current collector, at the contact zone between the photopolymerized ionogel and the current collector, the TFSI corrosion of the aluminum could occur. Working with coated aluminum collector or with other metallic current collector can counter this effect.



Figure 8. (a) charge/discharge profile of the LiFePO₄/lithium microbattery at C/10 and (b) cyclability of this microbattery during the 15^{th} first cycles.

3.6 Microbattery with casted LiFePO₄ electrode and evaporated lithium foil

After the disappointing results with the direct PVD evaporation of Lithium on the photopolymerized ionogel layer, a second strategy consisting of Lithium evaporation on a solid substrate has been conducted. Hence, Lithium was directly evaporated by PVD process on a stainless steel spacer adapted for coin cell assembly at STMicroelectronics (Tours, France). Different thicknesses of evaporated-Lithium have been prepared, 3, 5.4 and 8 μ m, and their performance as negative electrode in LiFePO₄/photopolymerized ionogel/evaporated-Lithium microbatteries were evaluated. In order to optimize contact quality between all interfaces, a thin (30 μ m) ionogel layer was photo-polymerized on both positive and negative electrodes. Hence, the battery was constituted of two subassemblies: a positive electrode/photo-ionogel stack facing a photo-ionogel/evaporated-Lithium second stack. In this part, we have used casted porous composite LiFePO₄ electrodes, and we have

checked that they show similar performance than casted porous composite $\rm LiFePO_4$ electrodes (not shown).

The surface aspect of the evaporated-Lithium before and after the power-response test was checked by SEM (Figure 9). After disassembling of the coin cell, the ionogel layer is first manually peeled off from the Lithium electrode. This later one is then rinsed in hexane, and subsequently in Dimetylcarbonate. This two-steps rinsing methodology is effective in removing ionic liquid residues retained by the Lithium surface without introducing any further reaction with Lithium ^[29]. Then, the cleaned lithium samples were transferred from the glovebox to the SEM microscope using a portative vacuum chamber. Before cycling, the evaporated Lithium surface exhibits an homogeneous but porous aspect, consisting of a channel network-like morphology (Figure 9a). After cycling, the lithium surface reveals a still porous morphology but appears seriously altered by the successive Lithium plating / stripping cycles (Figure 9b). Visual control of the sample shows some areas where the lithium has been partially or totally removed from the current collector surface.



Figure 9. SEM images of evaporated-Li surface (a) before power-response test and (b) after power-response test

The LiFePO₄/photopolymerized ionogel/evaporated-Li microbattery was electrochemically tested in coin cell assemblies. Figure 10a shows the power response of such a micro battery at different rates from C/10 to C. The evaporated-lithium thickness was here 5.4 μ m. The capacity shows a significant and proportional decrease with the rate, from about 100 mAh/g at C/10 to 12 mAh/g at C. However, almost 95% of the initial capacity can be recovered after returning at C/10. The cyclability at constant rate of such microbatteries for Lithium thicknesses of 3, 5.4 and 8 μ m was also tested (Figure 10b). The microbatteries was first run at C/10 for three activation cycles, and then run at a constant rate of C/5. For the two thinnest Li thicknesses 3 and 5.4 μ m, the charge/discharge capacities show a large and fast drop after about 80 and 170 cycles respectively, followed by a much slower

decrease toward very low values. Moreover, a noticeable irreversible loss of capacity is observed at each charge/discharge cycle. Both observations suggest that the lithium could be involved in parasitic reactions with the electrolyte, so the lithium available for the charge/discharge process slightly decreases at each cycle. The point of appearance of the capacity drop seems to be proportional to the initial Lithium thickness. The cumulative irreversible capacity loss was estimated by summing the Q_{charge} - $Q_{discharge}$ difference at each cycle all over the cycling duration (1000 cycles for the 3 and 5.4 µm), and then compared to the theoretical capacity of the lithium electrode depending on its initial thickness (table 3). The as-estimated lifetimes represent 74% and 81% of the theoretical ones for the Li 3 µm and 5.4 µm respectively. This is consistent with the visual aspect of the Lithium electrodes after disassembling of the coin cells. Indeed, the Lithium electrodes exhibit in both cases large lacks of Lithium all over the current collector surface, traducing troubles in the plating/striping Lithium process over cycling.

Despite a quite linear capacity fading over cycling, the 8 μ m-thick Lithium electrode exhibits a much more better cyclability over 650 cycles. At this point, the cumulative irreversible capacity loss represents about 45% of the theoretical lifetime of the Li electrode. The disassembling of the cell showed a quite homogeneous erosion of the lithium with few and small lacks of matter, that's why the battery was still able to cycle in relatively good conditions. Nevertheless, a significant drop in capacity similar to the ones of the thinner Li electrodes would had probably occur if the battery had been let running longer. The origin of the capacity fading is still unclear, but recent work about the liquid ionogel precursor conditioning (not shown) seems to be effective in removing the fading phenomenon on LiFePO₄/photo polymerized ionogel/Lithium foil assembly.



Figure 10. (a) Power response of a LiFePO₄/photo-ionogel/evaporated-Li microbattery at different rates and (b) Cycle behavior at constant C/5 rate of LiFePO₄/photo-ionogel/evaporated-Li microbatteries depending on the Lithium thickness

Table 3. Cumulative irreversible capacity loss and estimated lifetime of LFP/photoionogel/Li batteries depending on the Lithium thickness. The theoretical capacities of the Lithium electrodes are calculated from both specific capacity and mass volumic of Lithium of 3860 mAh/g and $0,534 \text{ g/cm}^3$ respectively.

Li thickness (µm)	Li surface (cm²)	Theoretical capacity of Li (mAh)	Cumulative irreversible capacity (mAh)	Lifetime (%)
3	1.77	1.09	0.81	74
5.4	1.77	1.97	1.59	81
8	1.77	2.92	1.32	45

Conclusion

This work presents the development of all solid state microbattery using new material and process. Inkjet printing is an easy process to fabricate several parts of the microbattery with time and cost efficiency. The photopolymerized ionogels, which are solid electrolyte based on the confinement of ionic liquid inside a polymeric network, are a credible alternative to replace LiPON in microbatteries. More generally, the photopolymerized ionogels has proven here its good compatibility with dense $LiCoO_2$ or composite porous $LiFePO_4$ electrodes. In a first time, we have shown that it is possible to replace a PVD deposited LiPON on a dense LCO electrode by a cheaper printed photopolymerized ionogel. The performances of such microbatteries are better than LiPON at low rate, but suffer from kinetic limitations a high rate associated with the resistance at the ionogel/lithium interface. Replacing N-methyl, N-propylpyrrolidinium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide by bis-(fluorosulfonyl) imide parent help overcome the limitations at high rate, but it also generate a failure behavior after few cycles. In a second time, we have tried to integrate this material to the PVD process of fabrication of thin film microbatteries. The results demonstrate that the photopolymerized ionogel, as it is here, does not tolerate the deposition of a lithium electrode by mean of PVD. However, it shows good compatibility with this lithium electrode if the assembly is postponed after the evaporation step. This was demonstrated on composite porous LiFePO₄ electrodes made by the standard casting process. Finally, we have presented a fully functional prototype of printed microbattery including a photopolymerized ionogel as electrolyte and a printed composite porous $LiFePO_4$ electrode. This prototype, deposited with a succession of easy steps, has good cyclability at C/10 with a discharged capacity around 130 mAh.g⁻¹. The fabrication of full lithium-ion microbattery by printing technique using photopolymerized ionogel electrolyte appears feasible through the following sequence: (i) printing of the positive and negative electrodes; (ii) printing and photopolymerization of the ionogel layers on the two electrodes; (iii) mechanical assembly of the positive electrode/ionogel stack with the ionogel/negative electrode one.

Acknowledgements

Financial funding from the project TOURS 2015 n° O12590-418393 (Programme d'Investissement d'Avenir – FSN – AAP Nanoélectronique n°1) is acknowledged.

References

[1] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *Solid State Ion.* **1992**, *53*, 647–654.

[2] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *J. Power Sources* **1993**, *43*, 103–110.

[3] "New and Future Markets for Thin-Film Batteries – 2016 to 2025 | n-tech Research," can be found under http://ntechresearch.com/market_reports/new-and-future-markets-for-thin-film-batteries-2016-to-2025, n.d.

[4] S. Ferrari, M. Loveridge, S. D. Beattie, M. Jahn, R. J. Dashwood, R. Bhagat, J. Power Sources **2015**, 286, 25–46.

[5] K. Sun, T.-S. Wei, B. Y. Ahn, J. Y. Seo, S. J. Dillon, J. A. Lewis, Adv. Mater. 2013, 25, 4539–4543.

[6] C. C. Ho, J. W. Evans, P. K. Wright, J. Micromechanics Microengineering **2010**, 20, 104009.

[7] C. C. Ho, K. Murata, D. A. Steingart, J. W. Evans, P. K. Wright, J. Micromechanics Microengineering **2009**, *19*, 094013.

[8] A. M. Gaikwad, A. C. Arias, D. A. Steingart, *Energy Technol.* **2015**, *3*, 305–328.

[9] K.-Y. Kang, Y.-G. Lee, D. O. Shin, J.-C. Kim, K. M. Kim, *Electrochimica Acta* **2014**, *138*, 294–301.

[10] M. Wei, F. Zhang, W. Wang, P. Alexandridis, C. Zhou, G. Wu, J. Power Sources **2017**, 354, 134–147.

[11] R. E. Sousa, C. M. Costa, S. Lanceros-Méndez, ChemSusChem 2015, 8, 3539–3555.

[12] J. L. Bideau, L. Viau, A. Vioux, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 907–925.

[13] F. Gayet, L. Viau, F. Leroux, S. Monge, J.-J. Robin, A. Vioux, J. Mater. Chem. 2010, 20, 9456–9462.

[14] A. Guyomard-Lack, J. Abusleme, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, J. L. Bideau, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, n/a-n/a.

[15] S. A. M. Noor, P. M. Bayley, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochimica Acta* **2013**, *91*, 219–226.

[16] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. L. Bideau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23639–23645.

[17] D. Aidoud, A. Etiemble, D. Guy-Bouyssou, E. Maire, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Power Sources* **2016**, *330*, 92–103.

[18] D. Aidoud, D. Guy-Bouyssou, D. Guyomard, J. Lebideau, B. Lestriez, *submitted* **n.d.**
[20] N. Grillon, E. Bouyssou, S. Jacques, G. Gautier, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A2847–A2853.

[21] P.-E. Delannoy, B. Riou, B. Lestriez, D. Guyomard, T. Brousse, J. Le Bideau, J. Power Sources **2015**, 274, 1085–1090.

[22] P.-E. Delannoy, B. Riou, T. Brousse, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, J. Power Sources 2015, 287, 261–268.

[23] A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J. L. Bideau, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4269–4276.

[24] A. Guyomard-Lack, N. Buchtová, B. Humbert, J. L. Bideau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 23947–23951.

[25] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, Solid State Ion. 2012, 206, 72–77.

[26] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ion.* **2011**, *186*, 29–36.

[27] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 320–325.

[28] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 2787–2793.

[29] A. I. Bhatt, P. Kao, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, J. Electrochem. Soc. 2013, 160, A1171–A1180.

VI. Conclusion générale

Pour accélérer la production des microbatteries tout solide et diminuer leur coût, les techniques conventionnelles de dépôt par PVD doivent être remplacées. Le coût et l'entretien de ces machines lestent le prix des microbatteries et par conséquent ralentissent leurs implantations sur le marché des micro-sources d'énergie.

Pour remédier à cela, une solution est développée dans ce travail de thèse. Elle consiste à utiliser l'impression jet d'encre comme technique de dépôt pour fabriquer les couches de la microbatterie. Cette technique est rapide et permet de réduire à quelques jours le temps de fabrication qui avoisine normalement plusieurs semaines par PVD. Sa précision permet un dépôt localisé, répétable et superposable, la rendant adéquate pour la fabrication de microbatteries en couches minces. L'imprimante, son entretien et sa consommation énergétique sont peu onéreuses. Son utilisation permet donc de réduire considérablement les coûts et le temps de fabrication des microbatteries.

Dans cette thèse, des matériaux pour microbatterie tout solide au lithium, capables d'être déposés par impression jet d'encre, sont développés. Ils sont obtenus à partir d'un précurseur liquide imprimable, solidifiable très rapidement après dépôt et surtout performant dans l'application en microbatterie.

De précédents travaux ont ouvert la voie dans ce domaine. En utilisant des encres d'électrodes et des électrolytes ionogels, ils ont montré la possibilité de fabriquer un empilement électrode/électrolyte par impression jet d'encre. En nous appuyant sur ces résultats, nous avons repris le flambeau afin de pousser un peu plus loin l'étude et l'impression de ces matériaux.

Nos objectifs étaient de réduire le temps de mise en forme d'un électrolyte ionogel, qui était d'au moins 24 heures pour les ionogels silice. Nous sommes arrivés à remplir cet objectif en utilisant un procédé ultra rapide de polymérisation : La photopolymérisation. Grace à cela, le temps de fabrication d'un ionogel est réduit à seulement 40 minutes et ce sans émission de vapeur toxique. Ces ionogels photopolymerisés sont formés à partir d'un précurseur liquide. Ils sont donc imprimables. Ce précurseur est préparé en solubilisant dans le liquide ionique, que l'on souhaite confiner, les monomères précurseurs du réseau confinant ainsi qu'un photo-initiateur. En irradiant ce mélange avec de l'UV, on déclenche une réaction de polymérisation qui va donner naissance à un réseau polymère venant confiner le liquide de l'intérieur.

Nous avons montrés qui est possible de fabriquer des ionogel fortement chargés en liquide ionique (90% en masse totale) et possédant de très bonnes propriétés mécaniques. Ceci a été réalisé grâce à l'utilisation de monomères de faible masse molaire et à fonctionnalité double et triple. Apres photopolymérisation, ils donnent naissance à un réseau tridimensionnel densément réticulé et suffisamment robuste pour assurer la solidité du ionogel mêmes à seulement 10% en masse.

L'impact de la structure du réseau sur les propriétés du ionogel a été étudiée pour les ionogels photopolymerisés avec un ratio monomère/liquide ionique à 10/90. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille de la maille du réseau ainsi qu'à l'influence de la composition chimique de ce réseau. Les résultats montrent que :

 les propriétés du liquide ionique confiné varient avec le paramètre de maille du réseau, avec semble-t-il une taille de maille optimale qui reste cependant à déterminer. la diffusion des ions lithium est impactée par la présence des atomes d'oxygène des groupements ethoxyles (EO) présent dans la structure du réseau confinant. Il semble ici aussi exister un ratio Li/EO optimal.

Parmi les ionogels étudiés ici, deux compositions ayant les meilleures propriétés ont été retenues : le [ETPTA/HDDA]/90 et le [ETPTA₅/PEODA]/90. Leurs performances électrochimiques ont été étudiées en essayant de déterminer les facteurs importants qui entrent en jeu durant leur cyclage.

Lors de l'étude, il a été constaté que la conductivité ionique, l'affinité à l'interface et surtout l'adhésion du ionogel étaient des paramètres importants qui entrent en jeu dans la stabilité dans le temps des performances en cyclage. On a aussi constaté qu'une forte concentration en sel (1 M vs 0.5M) améliorait le transfert de charge avec l'électrode positive ainsi que la résistance d'interface avec le lithium.

Pour remplacer le LiPON, une intégration du ionogel [ETPTA/HDDA]/90 au processus industriel de fabrication des microbatteries EFL700 a été testée. Des dépôts d'une électrode de lithium par évaporation à la surface du ionogel ont été réalisés. Ces dépôt n'ont pas été concluant car soit l'électrode de lithium obtenue présentait un mauvais aspect, soit la cyclabilité de la microbatterie était très mauvaise. Ceci s'explique par le fait que les ionogels, de par leur composition (90% de liquide ionique), ne sont pas adaptés au dépôt PVD. Les tests avec une électrode négative de lithium mise en contact avec le ionogel montrent de bien meilleures performances. Elles sont comparables au LiPON à faible régime avec un ionogel [ETPTA/HDDA]/90 à base de PYR13 TFSI.

Finalement, un empilement complet de microbatteries tout solide par impression jet d'encre a pu être fabriqué. Ce prototype a montré de bonnes performances, démontrant que l'impression jet d'encre est un procédé de substitution crédible à la PVD.

Bibliographie

Les références présentées ici sont celles du manuscrit en français. Les références des articles se trouvent, elles, dans ces derniers.

- [1] 10 milliards d'humains en 2050?, Le Monde.fr. (2013). http://www.lemonde.fr/planete/article/2013/10/02/dix-milliards-d-humains-en-2050-selon-l-ined_3488216_3244.html (accessed July 6, 2017).
- [2] Publication: Key World Energy Statistics, (n.d.). https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energystatistics.html (accessed July 6, 2017).
- [3] D. Helbing, E. Pournaras, Society: Build digital democracy, Nat. News. 527 (2015) 33. doi:10.1038/527033a.
- [4] C. Fongy, A.-C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO4 Composite Electrodes, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A885–A891. doi:10.1149/1.3432559.
- [5] C. Fongy, S. Jouanneau, D. Guyomard, J.C. Badot, B. Lestriez, Electronic and Ionic Wirings Versus the Insertion Reaction Contributions to the Polarization in LiFePO4 Composite Electrodes, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A1347–A1353. doi:10.1149/1.3497353.
- [6] C. Fongy, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, Carbon nanofibers improve both the electronic and ionic contributions of the electrochemical performance of composite electrodes, J. Power Sources. 196 (2011) 8494–8499. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.022.
- [7] K.K. Patel, J.M. Paulsen, J. Desilvestro, Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators, J. Power Sources. 122 (2003) 144– 152. doi:10.1016/S0378-7753(03)00399-9.
- [8] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler, Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, J. Power Sources. 188 (2009) 592–600. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.032.
- [9] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature. 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [10] Électrochimie appliquée Caractérisations des systèmes électrochimiques, (n.d.). http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentalesth8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/electrochimie-appliqueek800/ (accessed July 9, 2017).
- [11] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path, J. Power Sources. 97 (2001) 235–239. doi:10.1016/S0378-7753(01)00508-0.
- [12] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Nano-sized transitionmetal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, Nature. 407 (2000) 496–499. doi:10.1038/35035045.

- [13] J. Zhao, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, Facile Synthesis of Nanoporous y-MnO2 Structures and Their Application in Rechargeable Li-Ion Batteries, Cryst. Growth Des. 8 (2008) 2799–2805. doi:10.1021/cg701044b.
- [14] J. Hu, H. Li, X. Huang, Cr2 O 3-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A66–A69. doi:10.1149/1.1836123.
- [15] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions, Adv. Mater. 22 (2010) E170-E192. doi:10.1002/adma.201000717.
- [16] E. Rossen, J.N. Reimers, J.R. Dahn, Synthesis and electrochemistry of spinel LT□LiCoO2, Solid State Ion. 62 (1993) 53–60. doi:10.1016/0167-2738(93)90251-W.
- [17] H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, C. Bourbon, S. Franger, Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO2 cathode powders as a function of the post-annealing temperature, Vib. Spectrosc. 62 (2012) 152–158. doi:10.1016/j.vibspec.2012.05.004.
- [18] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized LiCoO2, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1179–1184. doi:10.1149/1.1837569.
- [19] Y. Shirley Meng, M.E.A. Dompablo, First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 589–609. doi:10.1039/B901825E.
- [20] R. Malik, A. Abdellahi, G. Ceder, A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO4 Electrodes, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A3179–A3197. doi:10.1149/2.029305jes.
- [21] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, Phase Change in Li x FePO4, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A409–A413. doi:10.1149/1.1945373.
- [22] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, Electroactivity of natural and synthetic triphylite, J. Power Sources. 97 (2001) 503– 507. doi:10.1016/S0378-7753(01)00727-3.
- [23] P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys, W. Van Autenboer, SUBAT: An assessment of sustainable battery technology, J. Power Sources. 162 (2006) 913–919. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.039.
- [24] www.bluecar.fr, (n.d.). http://www.bluecar.fr/ (accessed July 9, 2017).
- [25] Intensium® Max, the megawatt energy storage system | Saft Batteries, (n.d.). https://www.saftbatteries.com/products-solutions/products/intensium%C2%AEmax-megawatt-energy-storagesystem?text=INTENSIUM%20Home&tech=&market=&sort=newest&submit=Sear ch (accessed July 10, 2017).
- [26] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell, Solid State Ion. 9 (1983) 1445–1448. doi:10.1016/0167-2738(83)90192-3.

- [27] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries, Mater. Sci. Eng. B. 3 (1989) 19–23. doi:10.1016/0921-5107(89)90173-6.
- [28] EFL700A39 EnFilmTM rechargeable solid state lithium thin film battery -STMicroelectronics, (n.d.). http://www.st.com/en/powermanagement/efl700a39.html (accessed May 5, 2017).
- [29] STMicroelectronics EFL700PMB, Octopart. (n.d.). https://octopart.com/efl700pmbstmicroelectronics-55342079 (accessed July 10, 2017).
- [30] EFL700PMB STMicroelectronics | Cartes de développement, kits, programmateurs | DigiKey, (n.d.). https://www.digikey.fr/productdetail/fr/stmicroelectronics/EFL700PMB/497-15598-ND/5252804 (accessed July 11, 2017).
- [31] P.-E. Delannoy, Microbatteries tout solide par impression jet d'encre, (2013).
- P.-E. Delannoy, B. Riou, B. Lestriez, D. Guyomard, T. Brousse, J. Le Bideau, Toward fast and cost-effective ink-jet printing of solid electrolyte for lithium microbatteries, J. Power Sources. 274 (2015) 1085–1090. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.164.
- [33] P.-E. Delannoy, B. Riou, T. Brousse, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, Inkjet printed porous composite LiFePO4 electrode from aqueous suspension for microbatteries, J. Power Sources. 287 (2015) 261–268. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.067.
- [34] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak, Ionic liquids as electrolytes, Electrochimica Acta. 51 (2006) 5567–5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [35] A. Lewandowski, A. Świderska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, J. Power Sources. 194 (2009) 601-609. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
- [36] A. Balducci, Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries, Top. Curr. Chem. 375 (2017) 20. doi:10.1007/s41061-017-0109-8.
- [37] C. Gerbaldi, J.R. Nair, S. Ferrari, A. Chiappone, G. Meligrana, S. Zanarini, P. Mustarelli, N. Penazzi, R. Bongiovanni, New electrolyte membranes for Li-based cells: Methacrylic polymers encompassing pyrrolidinium-based ionic liquid by single step photo-polymerisation, J. Membr. Sci. 423–424 (2012) 459–467. doi:10.1016/j.memsci.2012.08.057.
- [38] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, Chem. Mater. 22 (2010) 587–603. doi:10.1021/cm901452z.
- [39] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Tobishima, J. Yamaki, Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells, Electrochimica Acta. 44 (1999) 2337–2344. doi:10.1016/S0013-4686(98)00374-0.
- [40] S.A. Krachkovskiy, J.D. Bazak, S. Fraser, I.C. Halalay, G.R. Goward, Determination of Mass Transfer Parameters and Ionic Association of LiPF6: Organic Carbonates Solutions, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A912–A916. doi:10.1149/2.1531704jes.
- [41] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF6 electrolytes for electrochemical storage, J. Power Sources. 196 (2011) 9743–9750. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.071.

- [42] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, Nature. 439 (2006) 831–834. doi:10.1038/nature04451.
- [43] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 1649–1658. doi:10.1039/B921462N.
- [44] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 6170–6178. doi:10.1021/jp0275894.
- [45] M. Nakahara, K. Ibuki, Is the Walden product useful?, J. Phys. Chem. 90 (1986) 3026-3030. doi:10.1021/j100404a047.
- [46] M. Moreno, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, M. Carewska, M. Montanino, G.-T. Kim, N. Loeffler, S. Passerini, Ionic Liquid Electrolytes for Safer Lithium Batteries I. Investigation around Optimal Formulation, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A6026– A6031. doi:10.1149/2.0051701jes.
- [47] W.A. Henderson, S. Passerini, Phase Behavior of Ionic Liquid-LiX Mixtures: Pyrrolidinium Cations and TFSI- Anions, Chem. Mater. 16 (2004) 2881–2885. doi:10.1021/cm049942j.
- [48] A.I. Bhatt, A.S. Best, J. Huang, A.F. Hollenkamp, Application of the N-propyl-Nmethyl-pyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide RTIL Containing Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide in Ionic Liquid Based Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A66–A74. doi:10.1149/1.3257978.
- [49] J. Saint, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, J. Kerr, J.-H. Shin, M.M. Doeff, Compatibility of Li x Ti y Mn1 – y O2 (y = 0, 0.11) Electrode Materials with Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid Electrolyte Systems, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A172–A180. doi:10.1149/1.2820627.
- [50] B. Yang, C. Li, J. Zhou, J. Liu, Q. Zhang, Pyrrolidinium-based ionic liquid electrolyte with organic additive and LiTFSI for high-safety lithium-ion batteries, Electrochimica Acta. 148 (2014) 39–45. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.001.
- [51] P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp, High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A97-A101. doi:10.1149/1.1664051.
- [52] M. Egashira, H. Todo, N. Yoshimoto, M. Morita, J.-I. Yamaki, Functionalized imidazolium ionic liquids as electrolyte components of lithium batteries, J. Power Sources. 174 (2007) 560-564. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.123.
- [53] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, Lithium Secondary Batteries Using Modified-Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquid, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 10228–10230. doi:10.1021/jp0620872.
- [54] S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada, Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries Effects of Lithium Salt Concentration, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A173–A177. doi:10.1149/1.2426871.

- [55] M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries, J. Power Sources. 146 (2005) 682–684. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.068.
- [56] H. Sakaebe, H. Matsumoto, N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13–TFSI) – novel electrolyte base for Li battery, Electrochem. Commun. 5 (2003) 594–598. doi:10.1016/S1388-2481(03)00137-1.
- [57] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Fast cycling of Li/LiCoO2 cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]-, J. Power Sources. 160 (2006) 1308–1313. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.018.
- [58] Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Physical and Electrochemical Properties of N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide Ionic Liquids: PY13FSI and PY14FSI, J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 13577–13580. doi:10.1021/jp805419f.
- [59] M. Montanino, M. Moreno, M. Carewska, G. Maresca, E. Simonetti, R. Lo Presti, F. Alessandrini, G.B. Appetecchi, Mixed organic compound-ionic liquid electrolytes for lithium battery electrolyte systems, J. Power Sources. 269 (2014) 608–615. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.027.
- [60] M. Tułodziecki, J.-M. Tarascon, P.-L. Taberna, C. Guéry, Catalytic reduction of TFSI-containing ionic liquid in the presence of lithium cations, Electrochem. Commun. 77 (2017) 128–132. doi:10.1016/j.elecom.2017.02.014.
- [61] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, Solid State Ion. 53 (1992) 647–654. doi:10.1016/0167-2738(92)90442-R.
- [62] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, J. Power Sources. 43 (1993) 103–110. doi:10.1016/0378-7753(93)80106-Y.
- [63] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 524–532. doi:10.1149/1.1837443.
- [64] J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans, Thin-film lithium and lithium-ion batteries, Solid State Ion. 135 (2000) 33-45. doi:10.1016/S0167-2738(00)00327-1.
- [65] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, S.-M. Lee, Electrical conductivity in Li– Si–P–O–N oxynitride thin-films, J. Power Sources. 123 (2003) 61–64. doi:10.1016/S0378-7753(03)00457-9.
- [66] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 4714-4727. doi:10.1039/C4CS00020J.
- [67] V. Thangadurai, H. Kaack, W.J.F. Weppner, Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li5La3M2O12 (M = Nb, Ta), J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 437–440. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x.

- [68] Y. Li, J.- Tao Han, C.- An Wang, H. Xie, J. B. Goodenough, Optimizing Li + conductivity in a garnet framework, J. Mater. Chem. 22 (2012) 15357–15361. doi:10.1039/C2JM31413D.
- [69] High Ionic Conductivity Lithium Garnet Oxides of Li7-xLa3Zr2-xTaxO12 Compositions, (n.d.). http://esl.ecsdl.org/content/15/5/A68.short (accessed July 24, 2017).
- [70] International Conference on Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, P. Vashishta, eds., Fast ion transport in solids: electrodes and electrolytes: proceedings of the International Conference [...], Lake Geneva, Wisconsin, U.S.A., May 21-25, 1979, North Holland, New York [etc., 1979.
- [71] P.G. Bruce, Ion-polyether coordination complexes: crystalline ionic conductors for clean energy storage, Dalton Trans. 0 (2006) 1365–1369. doi:10.1039/B517247K.
- [72] W.H. Meyer, Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, Adv. Mater. 10 (1998) 439–448. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.
- [73] F. Müller-Plathe, W.F. van Gunsteren, Computer simulation of a polymer electrolyte: Lithium iodide in amorphous poly(ethylene oxide), J. Chem. Phys. 103 (1995) 4745-4756. doi:10.1063/1.470611.
- [74] A. Manuel Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, Eur. Polym. J. 42 (2006) 21–42. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [75] J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithiumion batteries, J. Power Sources. 77 (1999) 183–197. doi:10.1016/S0378-7753(98)00193-1.
- [76] J.L. Bideau, L. Viau, A. Vioux, Ionogels, ionic liquid based hybrid materials, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 907–925. doi:10.1039/C0CS00059K.
- [77] M.-A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux, Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks, Chem. Mater. 18 (2006) 3931–3936. doi:10.1021/cm060656c.
- [78] F. Gayet, L. Viau, F. Leroux, S. Monge, J.-J. Robin, A. Vioux, Polymer nanocomposite ionogels, high-performance electrolyte membranes, J. Mater. Chem. 20 (2010) 9456-9462. doi:10.1039/C000033G.
- [79] A.F. Visentin, M.J. Panzer, Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate-Supported Ionogels with Consistent Capacitive Behavior and Tunable Elastic Response, ACS Appl. Mater. Interfaces. 4 (2012) 2836–2839. doi:10.1021/am300372n.
- [80] N. Buchtová, A. Guyomard-Lack, J.L. Bideau, Biopolymer based nanocomposite ionogels: high performance, sustainable and solid electrolytes, Green Chem. 16 (2014) 1149–1152. doi:10.1039/C3GC42022A.
- [81] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C.V. Cerclier, B. Humbert, J.L. Bideau, Destructuring ionic liquids in ionogels: enhanced fragility for solid devices, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 23639–23645. doi:10.1039/C4CP03187C.
- [82] S.B. Capelo, T. Méndez-Morales, J. Carrete, E. López Lago, J. Vila, O. Cabeza, J.R. Rodríguez, M. Turmine, L.M. Varela, Effect of Temperature and Cationic Chain

Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids, J. Phys. Chem. B. 116 (2012) 11302–11312. doi:10.1021/jp3066822.

- [83] M.H. Cohen, D. Turnbull, Molecular Transport in Liquids and Glasses, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164–1169. doi:10.1063/1.1730566.
- [84] G. Adam, J.H. Gibbs, On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids, J. Chem. Phys. 43 (1965) 139–146. doi:10.1063/1.1696442.
- [85] J. Vila, P. Ginés, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L.M. Varela, O. Cabeza, Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior, Fluid Phase Equilibria. 242 (2006) 141–146. doi:10.1016/j.fluid.2006.01.022.
- [86] C.A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, Science. 267 (1995) 1924–1935. doi:10.1126/science.267.5206.1924.
- [87] C.A. Angell, Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals strong/fragile patterns and problems, J. Non-Cryst. Solids. 131 (1991) 13–31. doi:10.1016/0022-3093(91)90266-9.
- [88] J. Dupont, On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids, J. Braz. Chem. Soc. 15 (2004) 341–350. doi:10.1590/S0103-50532004000300002.
- [89] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, Estimation of Li+ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements, Solid State Ion. 28 (1988) 911–917. doi:10.1016/0167-2738(88)90303-7.
- [90] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R.M. Gschwind, H.D. Wiemhöfer, H.J. Gores, Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study, Electrochimica Acta. 56 (2011) 3926–3933. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.025.
- [91] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, Enhanced Lithium Transference Numbers in Ionic Liquid Electrolytes, J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 12985–12990. doi:10.1021/jp804097j.
- [92] P.G. Bruce, J. Evans, C.A. Vincent, Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes, Solid State Ion. 28 (1988) 918–922. doi:10.1016/0167-2738(88)90304-9.
- [93] H. Hafezi, J. Newman, Verification and Analysis of Transference Number Measurements by the Galvanostatic Polarization Method, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3036–3042. doi:10.1149/1.1393644.
- [94] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, Nature. 394 (1998) 456–458. doi:10.1038/28818.
- [95] V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, M. Salomon, Direct determination of transference numbers of LiClO4 solutions in propylene carbonate and acetonitrile, J. Power Sources. 141 (2005) 167–170. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.09.015.
- [96] T. Evans, J. Olson, V. Bhat, S.-H. Lee, Effect of organic solvent addition to PYR13FSI + LiFSI electrolytes on aluminum oxidation and rate performance of

Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 cathodes, J. Power Sources. 265 (2014) 132–139. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.138.

- [97] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, New Insights to Self-Aggregation in Ionic Liquid Electrolytes for High-Energy Electrochemical Devices, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 274–281. doi:10.1002/aenm.201000052.
- [98] A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J.L. Bideau, Enhancement of lithium transport by controlling the mesoporosity of silica monoliths filled by ionic liquids, New J. Chem. 40 (2016) 4269–4276. doi:10.1039/C5NJ03318G.
- [99] D. Aidoud, D. Guy-Bouyssou, D. Guyomard, J. Lebideau, B. Lestriez, Ionogel based on photo-polymerized organic host network: fast and easy process, and long term cycling for solid-like lithium microbatteries., Submitted. (n.d.).
- [100] M.-S. Park, S.-H. Hyun, S.-C. Nam, Mechanical and electrical properties of a LiCoO2 cathode prepared by screen-printing for a lithium-ion micro-battery, Electrochimica Acta. 52 (2007) 7895–7902. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.041.
- [101] M.S. Park, S.H. Hyun, S.C. Nam, Characterization of a LiCoO2 thick film by screenprinting for a lithium ion micro-battery, J. Power Sources. 159 (2006) 1416–1421. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.068.
- [102] S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka, All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li3BO3 solid electrolytes fabricated by screen-printing, J. Power Sources. 238 (2013) 53–56. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.073.
- [103] M.-S. Park, S.-H. Hyun, S.-C. Nam, S.B. Cho, Performance evaluation of printed LiCoO2 cathodes with PVDF-HFP gel electrolyte for lithium ion microbatteries, Electrochimica Acta. 53 (2008) 5523–5527. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.007.
- [104] K.-Y. Kang, Y.-G. Lee, D.O. Shin, J.-C. Kim, K.M. Kim, Performance improvements of pouch-type flexible thin-film lithium-ion batteries by modifying sequential screenprinting process, Electrochimica Acta. 138 (2014) 294–301. doi:10.1016/j.electacta.2014.06.105.
- [105] M. Lejeune, T. Chartier, C. Dossou-Yovo, R. Noguera, Ink-jet printing of ceramic micro-pillar arrays, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 905–911. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.040.
- [106] Y. Zhao, Q. Zhou, L. Liu, J. Xu, M. Yan, Z. Jiang, A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO2 anode for rechargeable lithium ion batteries, Electrochimica Acta. 51 (2006) 2639–2645. doi:10.1016/j.electacta.2005.07.050.
- Y. Zhao, G. Liu, L. Liu, Z. Jiang, High-performance thin-film Li4Ti5O12 electrodes fabricated by using ink-jet printing technique and their electrochemical properties, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 705–711. doi:10.1007/s10008-008-0575-6.
- [108] J.T. Delaney, A.R. Liberski, J. Perelaer, U.S. Schubert, A Practical Approach to the Development of Inkjet Printable Functional Ionogels—Bendable, Foldable, Transparent, and Conductive Electrode Materials, Macromol. Rapid Commun. 31 (2010) 1970–1976. doi:10.1002/marc.201000336.
- [109] M. Hilder, B. Winther-Jensen, N.B. Clark, Paper-based, printed zinc-air battery, J. Power Sources. 194 (2009) 1135-1141. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.054.

- [110] C.C. Ho, J.W. Evans, P.K. Wright, Direct write dispenser printing of a zinc microbattery with an ionic liquid gel electrolyte, J. Micromechanics Microengineering. 20 (2010) 104009. doi:10.1088/0960-1317/20/10/104009.
- [111] K. Sun, T.-S. Wei, B.Y. Ahn, J.Y. Seo, S.J. Dillon, J.A. Lewis, 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures, Adv. Mater. 25 (2013) 4539–4543. doi:10.1002/adma.201301036.
- [112] C. Decker, K. Moussa, Real-time kinetic study of laser-induced polymerization, Macromolecules. 22 (1989) 4455–4462. doi:10.1021/ma00202a013.
- [113] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Overcoming oxygen inhibition in UVcuring of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I, Prog. Org. Coat. 48 (2003) 92–100. doi:10.1016/S0300-9440(03)00120-6.
- [114] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Overcoming oxygen inhibition in UVcuring of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II, Prog. Org. Coat. 48 (2003) 101–111. doi:10.1016/S0300-9440(03)00149-8.
- [115] C.E. Hoyle, K.-J. Kim, The effect of aromatic amines on the photopolymerization of 1,6-hexanediol diacrylate, J. Appl. Polym. Sci. 33 (1987) 2985–2996. doi:10.1002/app.1987.070330831.
- [116] N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Butler, Applications of Impedance Spectroscopy, in: E.B.S.A. Engineer, J. Rosscdonald (Eds.), Impedance Spectrosc., John Wiley & Sons, Inc., 2005: pp. 205–537. doi:10.1002/0471716243.ch4.
- [117] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in: E.B.S.A. Engineer, J. Rosscdonald (Eds.), Impedance Spectrosc., John Wiley & Sons, Inc., 2005: pp. 1–26. doi:10.1002/0471716243.ch1.
- [118] C. Gerbaldi, J.R. Nair, S. Ahmad, G. Meligrana, R. Bongiovanni, S. Bodoardo, N. Penazzi, UV-cured polymer electrolytes encompassing hydrophobic room temperature ionic liquid for lithium batteries, J. Power Sources. 195 (2010) 1706– 1713. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.047.
- [119] J.R. Nair, C. Gerbaldi, G. Meligrana, R. Bongiovanni, S. Bodoardo, N. Penazzi, P.Reale, V. Gentili, UV-cured methacrylic membranes as novel gel-polymer electrolyte for Li-ion batteries, J. Power Sources. 178 (2008) 751-757. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.004.
- [120] J.R. Nair, C. Gerbaldi, M. Destro, R. Bongiovanni, N. Penazzi, Methacrylic-based solid polymer electrolyte membranes for lithium-based batteries by a rapid UVcuring process, React. Funct. Polym. 71 (2011) 409–416. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2010.12.007.
- [121] I. Stepniak, E. Andrzejewska, A. Dembna, M. Galinski, Characterization and application of N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid-based gel polymer electrolyte prepared in situ by photopolymerization method in lithium ion batteries, Electrochimica Acta. 121 (2014) 27–33. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.121.
- [122] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances, Solid State Ion. 206 (2012) 72–77. doi:10.1016/j.ssi.2011.11.009.

- [123] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance, Solid State Ion. 186 (2011) 29–36. doi:10.1016/j.ssi.2011.01.006.
- [124] L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells, J. Power Sources. 68 (1997) 320–325. doi:10.1016/S0378-7753(97)02517-2.
- [125] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries, Electrochimica Acta. 47 (2002) 2787–2793. doi:10.1016/S0013-4686(02)00164-0.
- [126] E. Andrzejewska, M. Podgorska-Golubska, I. Stepniak, M. Andrzejewski, Photoinitiated polymerization in ionic liquids: Kinetics and viscosity effects, Polymer. 50 (2009) 2040–2047. doi:10.1016/j.polymer.2009.02.034.
- [127] A.A. Lee, D. Vella, S. Perkin, A. Goriely, Unravelling nanoconfined films of ionic liquids, J. Chem. Phys. 141 (2014) 094904. doi:10.1063/1.4893714.
- [128] M.P. Singh, R.K. Singh, S. Chandra, Studies on Imidazolium-Based Ionic Liquids Having a Large Anion Confined in a Nanoporous Silica Gel Matrix, J. Phys. Chem. B. 115 (2011) 7505–7514. doi:10.1021/jp2003358.
- [129] N. Sieffert, G. Wipff, Ordering of Imidazolium-Based Ionic Liquids at the α-Quartz(001) Surface: A Molecular Dynamics Study, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 19590–19603. doi:10.1021/jp806882e.
- [130] A. Rachocki, E. Andrzejewska, A. Dembna, J. Tritt-Goc, Translational dynamics of ionic liquid imidazolium cations at solid/liquid interface in gel polymer electrolyte, Eur. Polym. J. 71 (2015) 210–220. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.08.001.
- [131] K.K.B. Hon, L. Li, I.M. Hutchings, Direct writing technology—Advances and developments, CIRP Ann. - Manuf. Technol. 57 (2008) 601–620. doi:10.1016/j.cirp.2008.09.006.
- [132] O. Auciello, K.D. Gifford, D.J. Lichtenwalner, R. Dat, H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, A.I. Kincon, A review of composition-structure-property relationships for PZT-based heterostructure capacitors, Integr. Ferroelectr. 6 (1995) 173–187. doi:10.1080/10584589508019363.
- [133] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, C. Bousquet, L. Konczewicz, F.A. Gorelli, S. Hull, Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate, Phys. Rev. B. 70 (2004) 014108. doi:10.1103/PhysRevB.70.014108.
- [134] D. Aurbach, A. Zaban, Impedance spectroscopy of lithium electrodes, J. Electroanal. Chem. 348 (1993) 155–179. doi:10.1016/0022-0728(93)80129-6.



Thèse de Doctorat

Djamel AIDOUD

UNIVERSITE

BRETAGNE

LOIRE

Développement de microbatteries tout-solide imprimables intégrant des séparateurs à base de liquides ioniques

Development of all solid state microbatteries incorporating separator based on ionic liquid

Résumé

Le développement des microbatteries au lithium est freiné par leur coût de production élevé, associé à leur procédé de fabrication par des techniques de dépôt physique en phase vapeur. L'objectif de cette thèse a été de développer de nouveau matériaux et procédés pour diminuer le coût de fabrication des microbatteries au lithium. L'impression jet d'encre est un procédé de fabrication de couches minces rapide, peu onéreux et qui permet un dépôt précis et reproductible. Nous avons donc cherché à élaborer ici des matériaux pour batterie tout-solide au lithium qui soit imprimable. Un électrolyte a été particulièrement développé dans ce but pour qu'il soit imprimable, solidifiable après dépôt et intégrable dans une batterie, c'est-à-dire permettant son bon fonctionnement. Les ionogels apparaissent répondre parfaitement à ce cahier des charges. Ce sont des liquides ioniques (sels fondus à température ambiante) confinés dans une matrice qui leur confère un caractère solide. Ils possèdent de bonnes propriétés de conduction ionique, de bonnes stabilités thermique et électrochimique. Nous avons donc formulé des ionogels par confinement d'un liquide ionique dopé avec un sel de lithium dans une matrice polymère obtenue par la photopolymérisation de monomères dissous dans le liquide ionique. Les propriétés physiques et électrochimiques de ces ionogels ont été étudiées, ainsi que leur compatibilité avec différents matériaux d'électrode dense ou composite poreuse (lithium, LiCoO₂, LiFePO₄). Des prototypes de microbatteries imprimées pour partie ont été assemblés et cyclés jusqu'à jusqu'à plus de 1000 cycles.

Mots clés

Microbatterie au lithium, ionogel, impression jet d'encre, liquide ionique, Photopolymérisation.

Abstract

The developpement of lithium microbatteries is hampered by their high production cost, which is due to their manufacturing process by physical vapor deposition techniques. The objective of this thesis was to develop new materials and processes to reduce the manufacturing cost of lithium microbatteries. Inkjet printing is a fast, inexpensive thin-film manufacturing process that allows accurate and reproducible deposition. We have therefore endeavored here to develop materials for a lithiumbased all-solid battery that is printable. An electrolyte has been particularly developed for this purpose. It is printable, can be made solid after deposition, and can be integrated into a battery, that is to say it allows its proper functioning. The ionogel appeared to meet this specification perfectly. They are ionic liquids (salts melted at room temperature) confined in a matrix which give them a solid character. They have good ionic conduction properties, good thermal and electrochemical stabilities. We have thus formulated ionogels by confinement of an ionic liquid doped with a lithium salt in polymer matrix obtained by the photopolymerization of monomers dissolved in the ionic liquid. The physical and electrochemical properties of theses ionogels have been studied, as well as their compatibility with different dense or porous composite electrode materials (lithium, , LiCoO2, LiFePO4). Prototypes of microbatteries printed in part have been assembled and cycled for more than 1000 cycles.

Key Words

Lithium microbattery, ionogel, ink jet printing, ionic liquid, photopolymerization