

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**AÉROGELS À STRUCTURE EN NID D'ABEILLES À BASE DE CELLULOSE
PHOSPHORYLÉE SERVANT D'HÔTES ÉLECTROLYTIQUES POUR DES
BATTERIES THERMOÉLECTROCHIMIQUEMENT STABLES ET
SÉCURITAIRES**

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
EDDY FLORIC RAKOTONARIVO

MARS 2026

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

FRANÇOIS BROUILLETTE

Directeur de recherche

Jury d'évaluation de la thèse :

Professeur François Brouillette

Directeur de recherche

Professeur Simon Barnabé

Président de jury

Professeur Éric Loranger

Évaluateur interne

Professeur Najim Ittobane

Évaluateur externe

Thèse soutenue le 4 mars 2026.

REMERCIEMENTS

En préambule, je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude envers Dieu, dont le soutien m'a conféré la force, la sagesse et la persévérance indispensables à l'accomplissement de cette thèse. Sa guidance constante a été une source inestimable d'inspiration et de réconfort tout au long de ce parcours.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur François Brouillette, pour la confiance inébranlable qu'il a placée en moi en m'accordant l'opportunité de mener cette recherche sous sa direction éclairée. Son expertise scientifique incomparable, sa rigueur méthodologique et sa disponibilité, dont la valeur est inestimable, ont été pour moi des sources de guidance et de motivation inépuisables. Le Professeur Brouillette incarne une rare combinaison de savoir académique et de pédagogie exemplaire ; ses conseils avisés, toujours précis et judicieux, ont non seulement facilité la résolution des nombreux défis inhérents à ce travail, mais ont également été d'une inspiration constante tout au long de mon parcours. Son encadrement exceptionnel, marqué par une générosité intellectuelle et un soutien sans faille, a permis à cette recherche d'atteindre un niveau que je n'aurais pu espérer sans son accompagnement. Sa patience, sa perspicacité et son approche pédagogique rigoureuse mais bienveillante ont créé un environnement dans lequel j'ai pu m'épanouir, progresser et approfondir mes compétences scientifiques. Je lui en suis profondément reconnaissant, non seulement pour l'appui direct qu'il m'a offert, mais également pour avoir, par sa vision et son exigence de qualité, contribué à façonner l'essence même de cette recherche.

Mes plus sincères et profonds remerciements vont également au Professeur Amane Oueriagli, mon mentor et un véritable guide dans ce parcours académique. En tant que co-directeur de thèse, il a incarné pour moi une figure de bienveillance et de générosité, m'offrant un soutien crucial à une période déterminante de ma vie. Il y a six ans, alors que je me trouvais dans une situation particulièrement précaire, le Professeur Oueriagli m'a accueilli chaleureusement et avec une rare bienveillance au sein de son équipe. Grâce à son appui et, par la suite, à l'acceptation de ma demande d'encadrement par le Professeur François Brouillette, il m'a ouvert la porte de l'UQTR pour poursuivre mes recherches, me permettant de prendre un tournant décisif dans mon parcours scientifique. Sa présence

attentive, son altruisme et son accompagnement constant ont été des atouts inestimables pour la réussite de cette thèse. Je lui exprime ici ma gratitude la plus profonde pour son engagement, sa compréhension et son soutien, qui ont été et demeureront des sources de motivation et de force dans mon cheminement.

Je souhaite également à exprimer toute ma gratitude au Professeur Simon Barnabé, codirecteur de l'Institut d'innovations en écomatériaux, écoproduits et écoénergies à base de biomasse (I2E3) de l'UQTR. Ses nombreuses discussions enrichissantes, sa vision inspirante et son engagement inlassable dans le domaine de l'énergie verte ont profondément influencés mon travail et nourris ma réflexion. Ses enseignements perspicaces, ainsi que les initiatives de visites d'entreprises qu'il a mises en place, m'ont offert une perspective unique et concrète, élargissant mes horizons et enrichissant considérablement l'orientation de mes recherches.

J'adresse ma profonde gratitude à la Professeure Samaneh Shahgaldi, pour son expertise exceptionnelle dans divers domaines et particulièrement en électrochimie, sa disponibilité sans faille et ses conseils éclairés se révèlent essentiels pour l'avancement de mes recherches. Sa rigueur scientifique et son soutien enrichissent la qualité de ce travail et favorisent mon développement en tant que chercheur. Son engagement et son accompagnement tout au long de ce projet méritent mes plus sincères remerciements.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, Simon Barnabé, Najim Ittobane et Éric Loranger, pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Leurs remarques constructives et leur rigueur scientifique ont permis d'améliorer significativement ce manuscrit. Je leur suis reconnaissant pour le temps et les échanges fructueux qui ont marqué cette soutenance. Leur contribution est précieuse à mon développement académique et scientifique.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes collègues de laboratoire, Oulame, Dan, Lahbib, Hamid, Ahmed et Thomas, pour leur précieuse collaboration, leurs échanges scientifiques et leur soutien technique. Les moments partagés avec eux ont rendu cette expérience professionnelle à la fois enrichissante et agréable.

Je tiens à rendre un hommage particulier à mes grands-parents, Tsiarova Eugène et Florentine, qui m'ont élevé avec dévouement et accompagné sans relâche tout au long de

mon parcours académique. Leur disparition, survenue au cours de la réalisation de cette thèse, a profondément marqué mon cheminement personnel et scientifique. Je leur exprime ma reconnaissance la plus profonde et éternelle. Leur soutien indéfectible demeure une source permanente de force et de motivation.

Enfin, je tiens à remercier mes parents (Edson Rakotonarivo et Tsiarova Florence Eugène), mes familles, à mon épouse, Mamy Marie Weena, ainsi que l'ensemble de mes amis compatriotes, pour leur soutien inconditionnel tout au long de mes études. Leur présence, même à distance, a été un pilier sur lequel j'ai pu m'appuyer tout au long de ce chemin. Sans leur appui, cet aboutissement aurait été bien plus difficile à atteindre.

AVANT-PROPOS

Cette thèse s'inscrit dans un travail de recherche mené au sein du Laboratoire de modification et d'analyse des surfaces, rattaché à l'I2E3 de l'UQTR. Depuis plus d'une décennie, notre équipe y développe des stratégies de valorisation des fibres naturelles, initialement pensées pour l'industrie papetière, mais désormais tournées vers des domaines d'application énergétique, notamment la batterie.

Dans un contexte de transition énergétique mondiale, l'objectif de ce projet est de concevoir des membranes écoresponsables, à base de fibres lignocellulosiques phosphorylées, capables de répondre aux exigences mécaniques et thermiques des batteries rechargeables. Par une méthode de phosphorylation avancée, ces fibres sont modifiées pour renforcer leur stabilité thermique, ouvrant la voie à des séparateurs alternatifs aux polymères d'origine fossile, plus durables et plus sûrs.

Si la batterie lithium-ion a servi ici de prototype d'application, la membrane développée présente une flexibilité et des propriétés physiques qui la rendent compatible avec d'autres types de dispositifs électrochimiques, ainsi qu'avec des applications émergentes comme la filtration ou la capture de gaz.

Ce travail représente pour moi une étape marquante, tant sur le plan scientifique que personnel. Il reflète l'engagement d'une recherche qui conjugue innovation, responsabilité environnementale et rigueur expérimentale.

RÉSUMÉ

Le stockage électrochimique de l'énergie doit concilier haute performance, sécurité et durabilité. Dans ce contexte, la littérature examine depuis longtemps les séparateurs polyoléfiniques et les électrolytes carbonatés ; pourtant, inflammabilité élevée et fragilité à basse température persistent, tandis que les contraintes de recyclage et d'environnement poussent vers des alternatives biosourcées. En réponse, ce travail conçoit des membranes d'aérogels cellulose issues de pâte kraft, plateforme abondante et renouvelable, occupant simultanément les fonctions d'hôte électrolytique et de séparateur.

Une stratégie intégrée oriente la chaîne de fabrication par la mercerisation alcaline, la phosphorylation par esters de phosphate en présence d'urée fondue en vue de produire des nanofibrilles. Ensuite, la mise en forme en hydrogel, la congélation à l'azote liquide, puis le séchage plus écologique que le séchage supercritique nommée lyophilisation afin de produire l'aérogel issue de pâte krafts phosphorylée. Cette séquence façonne une chimie de surface riche en groupements phosphates et une architecture tridimensionnelle mésoporeuse, dense et homogène ; parois cellulaires et ponts fibreux réduisent la tortuosité, favorisent l'infusion capillaire et stabilisent l'électrolyte retenu.

La mercerisation expose les sites réactionnels de la cellulose (trois hydroxyles par unité d'anhydroglucose en C2, C3, C6) ce qui augmente l'accessibilité à la phosphorylation permettant un greffage à haute densité de charge anionique jusqu'à $5\,890\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (échantillon Na-PKP-3eq). Ces fonctionnalisations renforcent l'hydrophilie, favorise le gonflement interfibrillaire, ce qui facilite la nanofibrillation (3-7 nm en 15 minutes de cisaillement).

Après le séchage par lyophilisation, les membranes en aérogel issue des fibres cellulose phosphorylées affichent une masse volumique apparente ultrafaible ($\approx 23,6\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), une porosité élevée ($\sim 96,5\%$), une surface spécifique importante ($\sim 296\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), une absorption d'électrolyte élevée ($\sim 652\%$, EC:DEC/LiPF₆), une physisorption notable de dihydrogène ($\sim 17\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) ouvrant des applications étendues comme séparateurs/hôtes électrolytiques pour batteries, médias de stockage d'hydrogène et matériaux pour filtration et capture de gaz/particules.

Les aérogels présentent également un comportement intrinsèquement ignifuge (70,2 % à 600 °C, effet retardateur de flamme) conféré par les groupes phosphate, combiné à une auto-extinction rapide due à la formation précoce d'une couche de charbon protectrice limitant efficacement la diffusion de la chaleur et de l'oxygène. Ce comportement réduit significativement les risques de défaillance thermique et d'explosion dans les batteries en cas de court-circuit, ainsi que dans les systèmes de stockage d'hydrogène lors de fuites ou d'exposition à l'oxygène. Leur stabilité cryogénique confirme la préservation de l'intégrité structurelle sous froid extrême prolongé, intervient à la diminution de la résistance interne face à la diminution de la température, ce qui élargissant leur potentiel d'application à l'isolation thermique avancée.

Enfin, le module de Young élevé (≥ 13 MPa) inhibe la nucléation dendritique et réduit la tortuosité effective. Malgré une pénalisation conductrice liée à son épaisseur élevée (42 μm) et t_{Li^+} modéré ($\approx 0,24$, requissent d'optimisation), la membrane NanoVac40 bénéficie d'une architecture poreuse 3D interconnecté en nid d'abeille qui homogénéise le flux de Li^+ , permettant un cyclage prolongé jusqu'à 916 cycles à 2C avec une capacité $>105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ après 900 cycles, surpassant NanoVac10 et les séparateurs commerciaux à forte densité de courant.

Mots-clés : Batteries lithium-ion, séparateurs, cellulose, mercerisation, phosphorylation, lyophilisation, aérogel, nid d'abeille, ignifuge, cryorésistant.

ABSTRACT

Electrochemical energy storage demands high performance, safety, and sustainability. Conventional polyolefin separators and carbonate-based electrolytes suffer from high flammability, poor low-temperature stability, and limited recyclability, motivating the exploration of bio-based alternatives. This study develops cellulose-based aerogel membranes from kraft pulp, a renewable and abundant resource, simultaneously functioning as electrolyte host and separator.

A multistep fabrication strategy combines alkaline mercerization, phosphorylation with phosphate esters in molten urea to produce nanofibrils, hydrogel formation, liquid nitrogen freezing, and freeze-drying, yielding phosphorylated kraft pulp aerogels with dense, homogeneous, mesoporous architectures. Mercerization exposes cellulose hydroxyl groups (C2, C3, C6), enabling high-density phosphate grafting (up to $5,890 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) that enhances hydrophilicity, promotes interfibrillar swelling, and facilitates nanofibrillation (3–7 nm after 15 min shear).

The resulting aerogel membranes exhibit ultralow apparent density ($\sim 23.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), high porosity ($\sim 96.5\%$), large surface area ($\sim 296 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), high electrolyte uptake (up to $\sim 652\%$ in EC:DEC/LiPF₆), and significant hydrogen physisorption ($\sim 17 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), supporting applications in batteries, hydrogen storage, and gas or particle filtration. Phosphate groups confer intrinsic flame retardancy (residue 70.2% at 600 °C) and rapid self-extinguishing via early char formation, reducing thermal and explosion risks in batteries and hydrogen systems. Cryogenic stability preserves structural integrity under extreme cold, lowering internal resistance and extending thermal insulation potential.

High Young's modulus ($\geq 13 \text{ MPa}$) suppresses dendrite nucleation and reduces tortuosity. Despite the conductivity penalty of large thickness (42 μm , NanoVac40) and moderate Li⁺ transference number ($t_{\text{Li}^+} \approx 0.24$), the interconnected 3D honeycomb architecture homogenizes Li⁺ flux, enabling prolonged cycling (916 cycles at 2C) with capacity retention $>105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, outperforming both NanoVac10 and commercial separators under high current density.

These results demonstrate the promise of phosphorylated cellulose aerogels as sustainable, high-performance electrolyte-separator platforms for next-generation energy storage technologies.

Keywords: Lithium-ion batteries, separators, cellulose, mercerization, phosphorylation, freeze-drying, aerogel, honeycomb, fire retardant.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 :	Différents types de batteries [71],[70].	17
Tableau 3-1 :	Liste des réactifs utilisés.	53
Tableau 4-1 :	Teneur en groupes phosphate greffés sur fibres phosphorylées : quantification en surface par spectroscopie EDX et sur l'ensemble de la matrice par spectrophotométrie UV-Visible.....	76
Tableau 4-2 :	Paramètres thermiques des fibres cellulosiques natives (PK) et phosphorylées à différents rapports d'esters de phosphate (PKP : 1eq, 2eq, 3eq et Na- PKP-3eq) obtenus à partir d'une analyse TGA en atmosphère de N ₂	80
Tableau 4-3 :	Caractéristiques des membranes.	84

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :	Diagramme de Ragone représentant la distribution de la densité de l'énergie et de la densité de puissance des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique [5]....	2
Figure 1-2 :	(a)-Densité d'énergie des principaux dispositifs de stockage d'énergie; (b): caractéristiques des batteries Li-ion [10].	3
Figure 1-3 :	(a) Épuisement des ressources naturelles dans les pays les plus émetteurs; (b) Évolution des émissions de gaz à effet de serre des pays les plus émetteurs [13].	4
Figure 1-4 :	Illustration schématique du modèle électrothermique lié à la résistance interne de la cellule : modèles thermiques en se basant sur le premier principe de la thermodynamique et sur le modèle électrique.	5
Figure 1-5 :	Mécanismes de défaillance dans les anodes des cellules électrochimiques, et particulièrement dans les batteries au lithium métallique [27], [28].....	6
Figure 2-1 :	Chronologie du développement des batteries de 1730 à 2030 [81]	18
Figure 2-2 :	Cause et effet des mécanismes de dégradation et des modes de dégradation associés [91], [92].	20
Figure 2-3 :	Différents types de géométrie de cellule de cellule : a) pièce de monnaie (exploité dans la section 4.3), b) cylindrique, c) prismatique d) pochette [96].	22
Figure 2-4 :	Circuit ouvert illustrant la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital et LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en lien avec le potentiel électrochimique de l'électrode négative (anode) et de l'électrode positive (cathode) [97].....	23
Figure 2-5 :	Représentation schématique de l'oxydo-réduction : a) la réaction de la décharge et charge au sein de la batterie Lithium ; b) Couple redox de façon générale ; où H varie selon la composition électrolytique, x et y équilibrent l'équation.	24
Figure 2-6 :	Schéma d'une cellule électrochimique typique.	31
Figure 2-7 :	Classification des polymères biosourcés [119].	33
Figure 2-8 :	(a) Structure linéaire de la cellulose montrant trois groupes hydroxyle (-OH) situés sur les atomes C2, C3 et C6 de chaque unité β -d-glucopyranose, et (b) structure composite de la biomasse lignocellulosique avec des régions amorphes et cristallines [130], [131].	35
Figure 2-9 :	Modifications chimiques possibles sur la cellulose [134]–[136].....	36

Figure 2-10 :	Principaux constituants des hémicelluloses.	37
Figure 2-11 :	Structure de différents monomères composant la lignine.	37
Figure 2-12 :	Structure simplifiée d'un fragment de lignine de bois mou.	38
Figure 2-13 :	Synthèse de la cellulose microcristalline phosphorylée (PMCC) [163]. 42	
Figure 2-14 :	Phosphorylation de la cellulose avec H_3PO_4 en présence d'urée [164].	42
Figure 2-15 :	Mécanisme de phosphorylation des celluloses issu de l'ester de phosphate et de l'urée [168].	43
Figure 2-16 :	Caractère amphiphile des monoesters de phosphate avec une chaîne de dix atomes de carbone [171].	44
Figure 2-17 :	Mercerisation de la fibre cellulosique sous l'action de NaOH [177], [179]: (d) Phase initiale (e) Phase de contact entre la fibre et NaOH (f) Phase de gonflement (g) et (h) [128].	46
Figure 2-18 :	Processus de la production des mousses et aérogels à base de nanocellulose (terminologie et transformation) [76].	48
Figure 3-1 :	Présentation succincte du cadre méthodologique utilisé dans cette étude.	54
Figure 3-2 :	Synthèse de l'ester de phosphate.	54
Figure 3-3 :	Présentation schématique des processus de la phosphorylation des fibres issue de la pâte kraft.	55
Figure 3-4 :	Présentation schématique de la production de la nanofibre sous prétraitement de la mercerisation, suivi de traitement mécanique.	57
Figure 3-5 :	Illustration du procédé sur la production de l'aérogel.	58
Figure 3-6 :	Courbe d'étalonnage pour la détermination du taux de phosphore par spectroscopie UV-Vis.	60
Figure 4-1 :	Spectroscopie infrarouge des fibres kraft phosphorylées : ester phosphate (EP) ; (a) native (PK) ; (b) phosphorylée avec 1 équivalent EP (PKP-1eq) ; (c) phosphorylée avec 2 équivalents EP (PKP-2eq) ; (d) phosphorylée avec 3 équivalents EP (PKP-3eq) ; (e) mercerisée et phosphorylée avec 3 équivalents ester phosphate (Na-PKP-3eq).	71
Figure 4-2 :	Courbes de titrage conductimétrique déterminant la charge totale des fibres : (A) pâte kraft native (PK) ; (B) pâte kraft phosphorylée avec 3 équivalents EP (PKP-3eq)	

et pâte kraft phosphorylée avec 3 équivalents EP et prétraitée par mercerisation alcaline (Na-PKP-3eq).	73
Figure 4-3 : Morphologie des fibres de pâte kraft observée par microscopie électronique à balayage (MEB) : (a)-PK, (b) PKP-1eq, (c) PKP-2eq, (d) PKP-3eq et (e) Na-PKP-3eq (où PK : pâte kraft non-modifiée ; PKP : pâte kraft phosphorylée avec 1,2,3 équivalents EP, Na-PKP : pâte kraft mercerisé et phosphorylée)	75
Figure 4-4 : Images TEM illustrant la morphologie des nanofibres de cellulose en fonction de la charge anionique induite par la phosphorylation et la mercerisation, ainsi que l'effet du pH de la suspension.	77
Figure 4-5 : Thermogramme déterminant : (A)- perte de masse, (B)- changement de phase	79
Figure 4-6 : Morphologie de la membrane d'aérogel à fibres phosphorylées	83
Figure 4-7 : Physisorption BET : (A) Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote ; (B) Caractéristiques des pores ; (C) Surface spécifique des pores ; (D) Coefficient d'absorption du LiPF_6 ; (E) Capacité d'absorption de l'hydrogène pour NanoVac40.....	85
Figure 4-8 : Propriétés thermiques des aérogels : (A) Analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'azote ; (B-a) Résistance à la flamme en présence d'oxygène ; (B-b) Résistance au froid.....	88
Figure 4-9 : Résistance mécanique des membranes : (A) courbe contrainte-déformation ; (B) module de Young.	91
Figure 4-10 : (A) Courbes EIS pour NanoVac40 et NanoVac10 avec schéma de circuit ; (B) Courbes de courant transitoire (chronoampérométrie) de NanoVac40.	93
Figure 4-11 : (A) EIS de NanoVac40 avant et après polarisation, (B) Courbes de chronoampérométrie pour NanoVac40, (C) EIS de NanoVac10 avant et après polarisation, (D) Courbes de chronoampérométrie pour NanoVac10.....	96
Figure 4-12 : (A) Formation de NanoVac10 à un taux C/10, (B) Formation de NanoVac40 à un taux C/10.	99
Figure 4-13 : (A) Analyse du cyclage long terme pour les deux échantillons et le séparateur commercial à un taux 2C avec cathode NMC811 commerciale ; (B) Capacité spécifique en fonction du profil de tension pour les deux échantillons.....	101

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Dérivée thermogravimétrique
BET/S _{BET}	Brunauer-Emmett-Teller (surface spécifique)
BCS-805	Cycler/impédancemètre Biologic BCS-805
CA	Chronoampérométrie
C-rate (C/...)	Régime de charge/décharge normalisé à la capacité
CC	Teneur en charge (par titrage conductimétrique)
CPE	Constant Phase Element / <i>Élément de phase constante</i>
CR2032	Format de cellule bouton pour tests électrochimiques de la membrane
DEC / DMC / EC	Diéthyl carbonate / Diméthyl carbonate / Éthylène carbonate (solvants)
DS _p	Degré de substitution en groupes phosphate
EDS / EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / <i>Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X</i>
EELS	Electron Energy-Loss Spectroscopy / <i>Spectroscopie de perte d'énergie des électrons</i>
EIS / SIE	Electrochemical Impedance Spectroscopy / <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy / <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
GCD	Galvanostatic Charge/Discharge (profils charge/décharge galvanostatique)
LIB	Lithium-Ion Battery / Batterie lithium-ion
LiBOB	Lithium bis(oxalato)borate
LiDFOB	Lithium difluoro(oxalato)borate
MEB / SEM	Microscopie électronique à balayage / <i>Scanning electron microscopy</i>
MET / TEM	Microscopie électronique en transmission / <i>Transmission electron microscopy</i>

NMC-811	Cathode $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
OCV	Open-Circuit Voltage / <i>Tension à circuit ouvert</i>
PEO / PVDF / PMMA	Poly (oxyde d'éthylène), poly (fluorure de vinylidène), poly (méthacrylate de méthyle)
SEI	Solid Electrolyte Interphase / <i>Interface solide-électrolyte</i>
SS	Stainless steel / <i>Acier inoxydable</i>
STA 6000	Analyseur thermique simultané (PerkinElmer)
TIC	Transient Ionic Current / <i>Courant ionique transitoire</i>
UV-Vis	Spectrophotométrie UV-visible
WAC	Water/solvent Absorption Capacity / <i>Capacité d'absorption d'électrolyte</i>

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	ii
AVANT-PROPOS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES	xi
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Contexte et défis liés au stockage de l'énergie électrique	1
1.2 Problématique	4
1.3 Solutions proposées par littérature.....	6
1.4 Objectifs de recherche.....	10
1.5 Hypothèses de travail.....	12
1.6 L'originalité du projet	14
Chapitre 2 : Revue de la littérature sur le contexte de la thèse.....	16
2.1 Batteries	16
2.1.1 Types et caractéristiques des batteries	17
2.1.2 Principes de fonctionnement électrochimique des batteries	22
2.1.3 Caractéristique d'une cellule électrochimique.....	25
2.1.4 Dispositifs constitutifs d'une cellule.....	29
2.2 Fibres lignocellulosiques	33
2.2.1 Cellulose	34
2.2.2 Hémicelluloses.....	36
2.2.3 Lignines.....	37
2.3 Modifications des fibres cellulosiques pour l'application visées	39
2.3.1 Phosphorylation des fibres lignocelluloses issues de la pâte kraft	40
2.3.2 Nano-fibrillation issue de la mercerisation combinée avec la phosphorylation	44
2.4 Aérogels à base des fibres de cellulose.....	46
2.4.1 Séchages supercritiques	48
2.4.2 Séchage par lyophilisation	49
2.5 Récapitulation	50

Chapitre 3 : Matériel et méthodes	52
3.1 Réactifs et produit chimiques utilisés	52
3.2 Méthodologie	53
3.2.1 Optimisation chimique des groupements phosphates sur les fibres lignocellulosiques	54
3.2.2 Désintégration nanofibrillaire induite par mercerisation alcaline des fibres phosphorylées	56
3.2.3 Structuration aérogelique et intégration fonctionnelle de la conductivité ionique dans la matrice membranaire	57
3.3 Caractérisations	58
3.3.1 Analyses physico-chimiques des fibres modifiées	58
3.3.2 Caractérisation de la membrane en aérogel	63
3.3.2.1 Propriétés morphologiques déterminé par microscopie électronique à balayage couplé avec	63
3.3.3 Propriétés de physisorption	64
3.3.4 Test de la résistance mécanique	65
3.3.5 Propriétés thermiques	66
3.3.5.1 Analyse thermogravimétrique	66
3.3.5.2 Test ignifuge à la flamme et test de la résistance au froid	66
3.3.6 Test électrochimiques	67
3.4 Récapitulation	69
Chapitre 4 : Résultats et discussion	70
4.1 Caractéristiques des fibres phosphorylées et mercerisées en vue de la nanofibrillation contrôlée	70
4.1.1 Confirmation de la fonctionnalisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) 71	
4.1.2 Évaluation de la charge totale des fibres phosphorylées par titrage conductimétrique	72
4.1.3 Morphologie et évaluation du taux de phosphore	74
4.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) des fibres phosphorylées	78
4.2 Propriétés physico-chimiques de la membrane en aérogel	81
4.2.1 Propriétés morphologiques	81
4.2.2 Propriétés physisorption (BET) et absorption d'électrolyte (LiPF ₆) ...	84
4.2.3 Résistance mécanique	91

4.3	Propriétés électrochimiques pour déterminer la fiabilité et la performance des membranes en tant qu'hôte électrolytique séparateurs	92
4.3.1	Conductivité ionique du lithium électrolytique	93
4.3.2	Transport lithionique au sein de la membrane	95
4.3.3	Cyclage et performance de la batterie.....	98
4.4	Discussion et récapitulation	103
Chapitre 5 : Conclusions générales et perspectives		105
5.1	Conclusions générales.....	105
5.2	Limitations et perspectives	109
RÉFÉRENCES		112

Chapitre 1 : Introduction

Ce chapitre introductif contextualise le sujet en exposant les problématiques récurrentes des cellules électrochimiques engendrant des contraintes en matière de performance, de durabilité et de sécurité des batteries. L'analyse critique des solutions existantes révèle leurs insuffisances, justifiant la recherche d'alternatives plus prometteuses. Les objectifs fixés orientent la planification en définissant les stratégies précises pour structurer la suite des travaux. Cette section balise ainsi le cadre et la direction du développement de la thèse.

1.1 Contexte et défis liés au stockage de l'énergie électrique

Face à la dépendance croissante de la société moderne aux ressources énergétiques et à l'évolution démographique mondiale, la demande en énergie connaît une augmentation exponentielle. La croissance de la population mondiale, qui devrait atteindre près de 9,7 milliards d'habitants d'ici 2050 selon les projections des Nations Unies, contribue significativement à cette hausse de la consommation énergétique [1]. Selon le rapport International Energy Outlook 2016 (IEO2016), la consommation énergétique mondiale devrait croître de manière significative entre 2012 et 2040. Les projections estiment que la consommation totale d'énergie passera de $5,79 \times 10^{20}$ joules (549 quadrillions de British Thermal Units [Btu]) en 2012 à $8,60 \times 10^{20}$ joules (815 quadrillions de Btu) en 2040, soit une hausse d'environ 48 % [2].

Pour répondre à cette demande croissante, le recours aux énergies renouvelables comme l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et la biomasse s'impose comme une solution incontournable [3], [4]. Cependant, la nature intermittente de ces systèmes de production d'énergie dépend fortement des fluctuations des périodes plus ou moins longues (jour/nuit, été/hiver), ce qui exige la mise en place de systèmes de stockage performants. Parallèlement, le développement des transports électriques et des appareils électroniques portatifs rend impérative l'amélioration des technologies de stockage d'énergie.

Dans cette optique, divers systèmes de stockage électrochimique ont été développés pour répondre aux exigences spécifiques de chaque application en termes de puissance et d'autonomie (Figure 1-1) [5]. Les supercondensateurs se distinguent par leur capacité à

fournir des pics de puissance rapides sur de courtes durées. Les piles à combustible, utilisant des carburants comme l'hydrogène, sont adaptées aux alimentations continues sur de longues périodes. Les batteries offrent un équilibre entre densité énergétique et puissance, ce qui les rend idéales pour les applications portables avec des besoins modérés en autonomie.

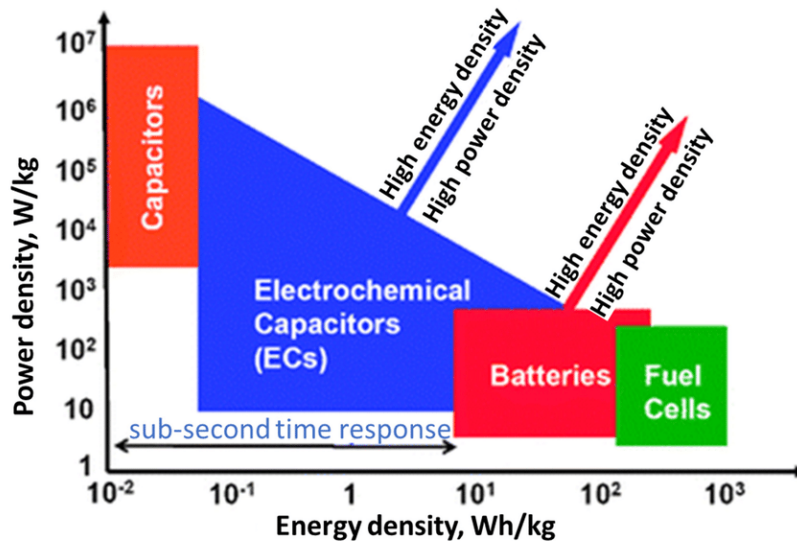


Figure 1-1 : Diagramme de Ragone représentant la distribution de la densité de l'énergie et de la densité de puissance des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique [5].

Plus particulièrement pour le stockage stationnaire, les batteries lithium se démarquent par leurs caractéristiques avantageuses : haute densité d'énergie massique et volumique, faible maintenance, grande capacité de puissance et absence d'effet mémoire, Figure 1-2 -b[6]. Comparées aux batteries au plomb-acide ($\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$, 50 Wh/kg) [7], [8], nickel-cadmium (Ni-Cd, 75 Wh/kg) et nickel-métal hydrure (Ni-MH, 100 Wh/kg), les batteries lithium-ion (180 Wh/kg) offrent de meilleures performances et une plus grande diversité d'applications (Figure 1-2-a). Grâce à ces atouts, elles jouent un rôle central dans la transition énergétique vers une mobilité plus durable, étant utilisées dans des domaines comme l'aérospatiale, les véhicules électriques et les dispositifs électroniques portables [9].

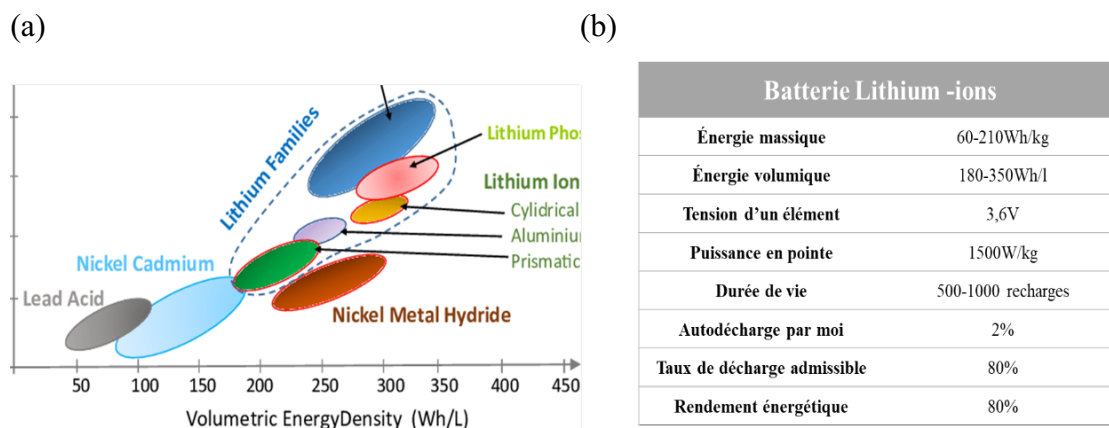


Figure 1-2 : (a)-Densité d'énergie des principaux dispositifs de stockage d'énergie; (b): caractéristiques des batteries Li-ion [10].

Cependant, les matériaux utilisés pour la fabrication des composants de ces batteries proviennent principalement de sources fossiles, qui, en plus d'être limitées, possèdent un processus de régénération extrêmement lent. Avec une consommation croissante due à des applications diversifiées, ces ressources risquent de s'épuiser dans un avenir proche (Figure 1-3-(a)) [2]. De plus, les impacts environnementaux et écologiques liés à l'extraction et à l'utilisation de ces matériaux deviennent de plus en plus préoccupants (Figure 1-3-(b)) [11], [12]. A cet effet, l'orientation vers les matériaux de sources renouvelables, abondants et biodégradables développe des solutions de stockage d'énergie plus durables et respectueuses de l'environnement.

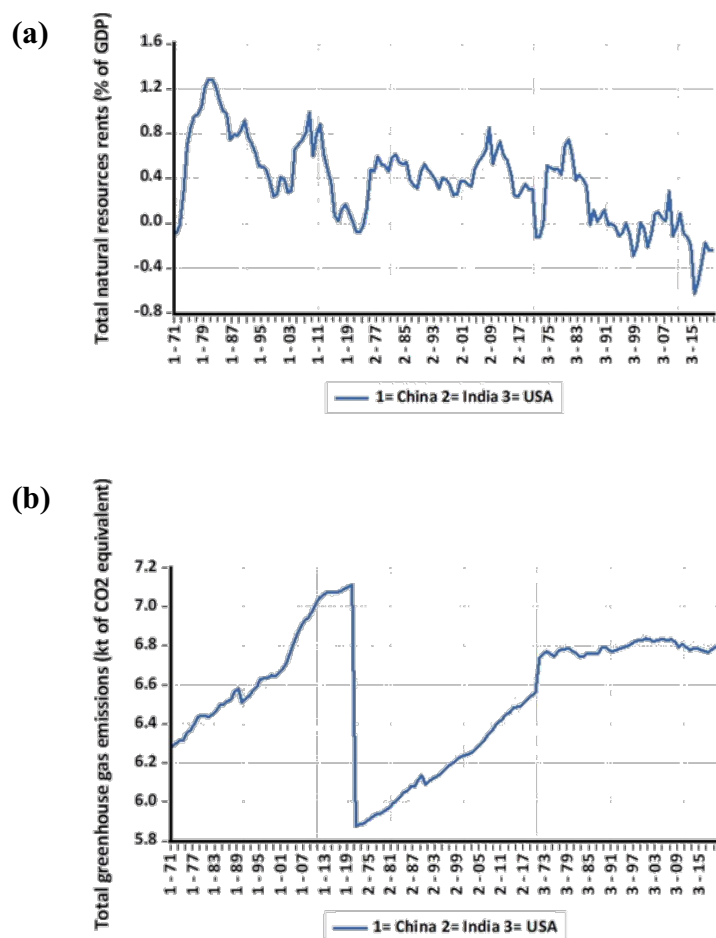


Figure 1-3 : (a) Épuisement des ressources naturelles dans les pays les plus émetteurs; (b) Évolution des émissions de gaz à effet de serre des pays les plus émetteurs [13].

1.2 Problématique

Les performances des batteries subissent une influence significative des processus cinétiques internes, notamment le transfert de charge et la diffusion ionique, qui induisent des variations de la résistance interne de la cellule (Figure 1-4) [14]. Selon la loi d'Arrhenius [15], [16], [17], la température joue un rôle déterminant dans ces mécanismes : des températures élevées augmentent la mobilité ionique, mais peuvent également entraîner une surchauffe ou l'ébullition de l'électrolyte liquide. À l'opposé, en conditions hivernales, l'électrolyte liquide des batteries tend à se gélifier en raison des équilibres thermodynamiques défavorables [18], [19]. En conséquence, le transport ionique rencontre une résistance ohmique accrue (augmentation de l'impédance) [20], [21], ce qui entraîne

une chute de tension significative et une diminution de la capacité de stockage de la batterie [19], [22].

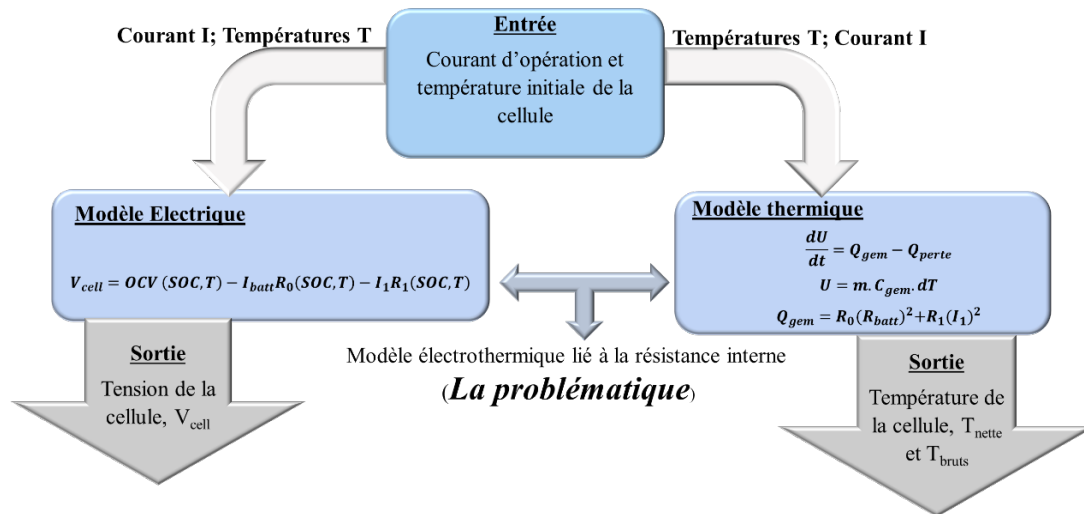


Figure 1-4 : Illustration schématique du modèle électrothermique lié à la résistance interne de la cellule : modèles thermiques en se basant sur le premier principe de la thermodynamique et sur le modèle électrique.

Dans de nombreuses régions du monde, comme le Canada, les conditions climatiques extrêmes, oscillant entre des températures très chaudes et très froides, présentent des défis majeurs pour la stabilité thermique des batteries équipées d'électrolytes conventionnels. Ces électrolytes, généralement sous forme liquide, possèdent des caractéristiques problématiques, notamment la toxicité, la volatilité, l'inflammabilité et une instabilité face à des températures extrêmes [23].

L'instabilité et emballement thermique, peut générer des molécules de H_2O et/ou d' O_2 , altérant le solvant et modifiant la concentration et le volume de l'électrolyte liquide. Ce phénomène conduit à des réactions secondaires indésirables, favorisant le dépôt de substances nuisibles telles que des agrégats (pour les batteries lithium : sels de lithium (Li), du fluorure de lithium (LiF) ou du pentafluorure de phosphore (PF_5)), susceptibles d'interagir avec les composants à l'interface électrode/électrolyte. Cette interaction peut induire la croissance de dendrites (de lithium métallique) à l'anode, provoquant des courts-circuits entre les électrodes et entraînant une augmentation brusque de la température qui

atteint la valeur critique ainsi qu'une augmentation de la pression interne jusqu'à l'explosion de la cellule (Figure 1-5) [24], [25].

En outre, cette instabilité perturbe les réactions d'oxydoréduction, ce qui peut aboutir à des défaillances des cellules, une dégradation du cyclage électrochimique préjudiciable aux performances et même un vieillissement prématuré des batteries [26].

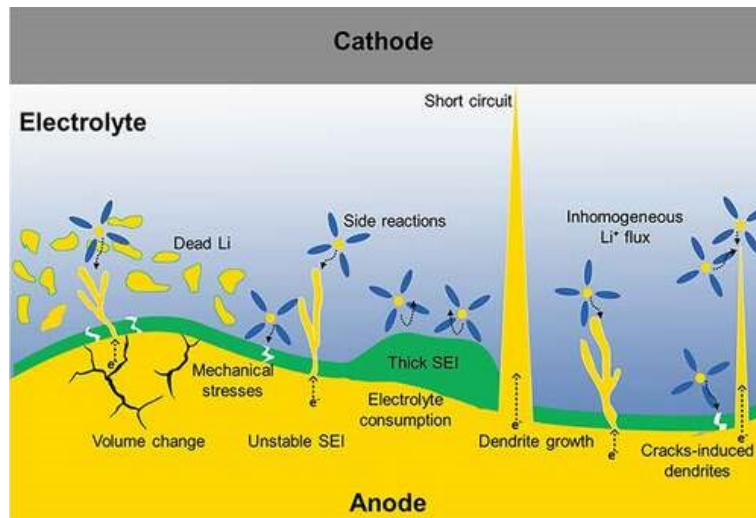


Figure 1-5 : Mécanismes de défaillance dans les anodes des cellules électrochimiques, et particulièrement dans les batteries au lithium métallique [27], [28].

1.3 Solutions proposées par littérature

Pour surmonter les défis précédemment évoqués, des solutions de gestion thermique de la batterie exploitant l'air, les nanofluides caloporteurs, les caloducs et les matériaux à changement de phase émergent [29], [30]. Cependant, ces techniques nécessitent des systèmes supplémentaires pour fournir de l'énergie et présentent des inconvénients : encombrement, difficulté à maintenir une température homogène, lourdeur et coût élevé [3], [33]. De plus, ces approches ciblent l'assemblage (pack) sans résoudre directement le problème sous-jacent au sein de la cellule électrochimique. Ainsi, les efforts de recherche explorent des membranes polymères multifonctionnelles, agissant simultanément comme électrolytes solides et séparateurs. Dans ce contexte, le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) figurent parmi les matériaux les plus couramment employés [34]. Parmi les polymères

électrolytiques, le poly(éthylène oxyde) (PEO) se distingue par sa forte capacité de complexation avec les ions lithium grâce aux groupes éther présents le long de sa chaîne macromoléculaire. Cette propriété favorise la dissociation des sels de lithium et le transport ionique dans les électrolytes polymères. Néanmoins, le PEO présente certaines limitations intrinsèques, notamment une faible rigidité mécanique, caractérisée par un module de Young modéré (20-75 MPa), insuffisant pour inhiber efficacement la croissance des dendrites de lithium [35],[36]. De plus, sa stabilité thermique limitée, associée à une température de transition vitreuse $T_g \approx -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une température de fusion $T_m \approx 60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, restreint son utilisation dans des conditions de fonctionnement sévères et peut compromettre la sécurité des batteries [28].

Malgré la capacité de certains matériaux polymériques à limiter partiellement le perçage du séparateur par les dendrites de lithium, les polymères conventionnels ne résolvent pas les problèmes de stabilité thermique sous conditions extrêmes, qu'il s'agisse de températures élevées ou très basses. Ces limitations accroissent la résistance interne, déclenchent des phénomènes d'instabilité électrochimique et accélèrent la dégradation prématurée des batteries lithium-ion. Les séparateurs commerciaux à base de polypropylène (PP) et de polyéthylène (PE) présentent notamment un retrait thermique important à haute température, pouvant entraîner des courts-circuits internes et compromettre la sécurité des cellules électrochimiques [37], [38]. Par ailleurs, la production et l'utilisation majoritaires de ces polymères dérivés de ressources fossiles génèrent un impact environnemental significatif et soulèvent des préoccupations liées à la durabilité et à la circularité des technologies modernes de stockage d'énergie [39].

Dans cette perspective, les matériaux biosourcés et chimiquement modulables suscitent un intérêt croissant dans la recherche sur les séparateurs avancés pour batteries lithium-ion. Plusieurs biopolymères présentent des caractéristiques prometteuses. Le chitosane, polysaccharide dérivé de la chitine des carapaces de crustacés, possède une forte densité de groupes amine ($-\text{NH}_2$) favorisant la formation de films et contribuant à des mécanismes naturels d'ignifugation associés à la formation de char lors de la dégradation thermique. Ces propriétés chimiques améliorent également la compatibilité avec les électrolytes

ioniques [40]. Toutefois, une stabilité mécanique limitée et une sensibilité marquée à l'humidité restreignent son utilisation directe comme séparateur électrochimique.

La lignine, polymère aromatique complexe issu de la biomasse lignocellulosique, possède une structure riche en cycles aromatiques favorisant la stabilité thermique et la formation de résidus carbonés protecteurs lors de la combustion. Ces caractéristiques expliquent son utilisation fréquente comme additif biosourcé dans les matériaux ignifuges [41]. Cependant, une aptitude limitée à former des membranes cohésives impose généralement son incorporation dans des matrices polymériques composites, notamment avec la cellulose ou d'autres polymères.

Les alginates, polysaccharides extraits d'algues brunes, contiennent des groupes carboxylates (-COO^-) favorisant la conduction ionique et la formation de réseaux gélifiés tridimensionnels. La réticulation ionique avec des cations multivalents tels que Ca^{2+} améliore la cohésion structurale des membranes [42]. Néanmoins, une stabilité thermique modérée et une fragilité mécanique en absence de renforcement limitent leurs performances dans des environnements électrochimiques soumis à des contraintes thermiques élevées.

Les protéines naturelles, notamment la fibroïne de soie, la gélatine ou la kératine, permettent la formation de films flexibles et poreux caractérisés par des structures secondaires de type β -feuillets relativement stables. Malgré ces propriétés structurales intéressantes, une stabilité thermique généralement inférieure à celle des polysaccharides et une forte sensibilité à l'humidité réduisent leur pertinence pour des séparateurs destinés aux batteries lithium-ion [43]–[45].

La cellulose bactérienne, caractérisée par un réseau nanofibrillaire hautement pur, une porosité élevée et une résistance mécanique remarquable, attire également une attention croissante dans la conception de séparateurs avancés. Plusieurs travaux récents démontrent que les séparateurs basés sur la cellulose bactérienne présentent une excellente mouillabilité électrolytique, une conductivité ionique améliorée et une bonne stabilité thermique dans les batteries lithium-ion et lithium-soufre [46], [47]. Toutefois, les coûts de production ainsi que la variabilité des procédés fermentaires limitent encore leur déploiement industriel [48].

Dans ce contexte, la cellulose végétale constitue une plateforme particulièrement attractive. Son abondance naturelle, son caractère renouvelable et la diversité des modifications chimiques accessibles permettent une ingénierie fine des propriétés structurales et fonctionnelles [49]. Les fibres cellulosiques issues de procédés thermomécaniques ou de filières de recyclage nécessitent néanmoins plusieurs étapes de purification susceptibles d'augmenter les coûts de production et d'influencer les performances électrochimiques des membranes obtenues. Afin de surmonter ces limitations, plusieurs stratégies de modification chimique ont été proposées.

Les approches de réticulation chimique, impliquant des agents tels que le glutaraldéhyde, l'acide citrique ou l'épichlorhydrine, favorisent la formation de liaisons covalentes entre chaînes celluloses et améliorent la stabilité mécanique et thermique du matériau [50]. Les procédés d'oxydation sélective, notamment via les systèmes TEMPO ou periodate, introduisent des fonctions carbonyles ou carboxyles capables d'améliorer l'interaction avec les électrolytes ioniques et de faciliter la formation de membranes homogènes [51]. D'autres stratégies reposent sur la silylation de la cellulose, dont le greffage de groupes organosiliciés réduit l'hydrophilie et améliore la résistance chimique et la stabilité sous basses températures [52].

Parmi les différentes voies de fonctionnalisation, la phosphorylation de la cellulose suscite un intérêt particulier. Le greffage de groupes phosphate ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) sur les fonctions hydroxyles celluloses favorise la formation de structures carbonées protectrices lors de la dégradation thermique, conférant au matériau des propriétés ignifuges remarquables [53], [54]. De plus, les interactions électrostatiques entre les groupes phosphate et les ions lithium facilitent la dissociation ionique et améliorent la migration des ions Li^+ dans la structure du séparateur [55]. En tenant compte de l'efficacité réseau nanofibrillaire constaté à la cellulose bactérienne et que des travaux récents démontrent également que les nanofibres de cellulose phosphorylée peuvent agir comme barrières ioniques sélectives, améliorant la stabilité et les performances électrochimiques des batteries avancées [56],[57], [58].

Enfin, les électrolytes polymériques solides conventionnels présentent généralement une conductivité ionique relativement faible, ce qui limite les performances électrochimiques

globales des batteries [56],[59]. Les électrolytes gélifiés améliorent partiellement cette conductivité, mais leur stabilité dépend d'une température de transition spécifique (T_{gel}) [60] ,[61], au-delà de laquelle la structure gélifiée perd sa cohésion et entraîne une diminution de la densité de puissance [56],[62]. Dans ce contexte, les structures d'aérogels lignocellulosiques représentent une alternative particulièrement prometteuse. Leur architecture tridimensionnelle hautement poreuse, combinée à une grande surface spécifique, favorise la diffusion ionique et améliore la mouillabilité électrolytique, tout en conservant une excellente stabilité thermique [49]. Des études récentes montrent que les aérogels de cellulose utilisés comme séparateurs peuvent surpasser les séparateurs polyoléfinés commerciaux en termes de stabilité thermique et de performance électrochimique.

1.4 Objectifs de recherche

Dans ce cadre hypothétique, l'objectif central de cette étude consiste à concevoir une membrane fonctionnelle reposant sur l'exploitation de biopolymères, matériaux renouvelables et respectueux de l'environnement, destinée à jouer simultanément le rôle d'hôte électrolytique et de séparateur au sein des batteries électrochimiques. Compte tenu des contraintes budgétaires ainsi que des ressources expérimentales disponibles, le choix du système prototype s'oriente vers la batterie lithium-ion, largement utilisée comme modèle d'étude dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Néanmoins, l'approche développée dans ce travail conserve un caractère générique et pourrait s'étendre à d'autres technologies de batteries et dispositifs électrochimiques. Afin d'atteindre cet objectif, les travaux de recherche s'articulent autour de quatre axes spécifiques :

- **Amélioration de la résistance thermique de la cellulose** (ignifuge et antigel) : D'abord, l'objectif consiste à fonctionnaliser les fibres de cellulose par phosphorylation, dans le but d'optimiser leur résistance à la chaleur et à la flamme. Un prétraitement par mercerisation avec l'hydroxyde de sodium exposera les groupes hydroxyles, augmentant l'accessibilité interne des fibres et maximisant l'efficacité de la réaction de phosphorylation, tout en améliorant la résistance au froid.

- **Optimisation de la nanofibrillation de la cellulose phosphorylée** : Ensuite, l'étude se concentre sur la nanofibrillation de la cellulose phosphorylée après un traitement de mercerisation supplémentaire. Cette approche améliore l'hydrophilie des fibres en augmentant leur capacité de gonflement par absorption d'eau. L'objectif consiste à mettre au point une méthode simple et rentable, réduisant l'utilisation de produits hautement corrosifs et limitant les traitements mécaniques énergivores.
- **Conception de l'aérogel à base de nanofibres phosphorylées** : Par la suite, un aérogel à partir de nanofibres de cellulose phosphorylées et mercerisées sera élaboré, en utilisant un procédé de lyophilisation. L'accent porte sur l'obtention de propriétés physiques et morphologiques adaptées aux exigences d'une membrane : un réseau hautement poreux ($\geq 90\%$), interconnecté en 3D, offrant une grande absorption, une flexibilité permettant une adaptation à différentes formes de batteries, ainsi qu'une épaisseur réduite pour minimiser la distance de déplacement ionique.
- **Incorporation d'ions métalliques pour l'optimisation électrochimique** : Enfin, l'étude visera l'incorporation d'ions métalliques par imprégnation de la membrane avec un électrolyte liquide, dans le but d'optimiser ses propriétés électrochimiques.

Ces objectifs permettent de développer une membrane innovante, alliant performance, durabilité et adaptabilité, afin de relever les défis posés par l'utilisation des batteries, notamment lithium-ion. Ce travail se structure en six chapitres :

- Le premier chapitre présente l'introduction, abordant les fondements généraux et les motivations de l'étude. Les problématiques à résoudre, ainsi que l'examen suivies par une analyse critique des solutions antérieures. Les objectifs de l'étude émergent alors, avec des pistes de solutions innovantes proposées pour répondre aux limites identifiées.
- Le deuxième chapitre se concentre sur les aspects théoriques et technologiques liés aux batteries. Il développe de manière approfondie les connaissances sur les

biomatériaux lignocellulosiques, utilisés comme substrat pour l'élaboration de membranes durables dans le cadre des solutions envisagées.

- Le troisième chapitre détaille les méthodologies adoptées, incluant la modification des fibres par phosphorylation et mercerisation, ainsi que le processus de nanofibrillation pour la production d'aérogels. Les techniques de caractérisation des fibres modifiées et des membranes obtenues, en termes de propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques et électrochimiques, sont également présentées.
- Le quatrième chapitre présente le premier article, où les résultats relatifs à l'optimisation et à la nanofibrillation des fibres lignocellulosiques phosphorylées se discutent. Les performances des matériaux obtenus et leurs implications sont examinées en détail.
- Le cinquième chapitre met en lumière le deuxième article, focalisé sur la production d'aérogel par lyophilisation et son application dans les batteries. Une analyse des résultats obtenus sur les performances attendues et sur l'efficacité des batteries se développe.
- Le dernier chapitre propose la conclusion, évaluant les résultats obtenus en fonction des objectifs initiaux. Une discussion sur les avantages et les limites des approches utilisées se tient, suivie de suggestions pour améliorer les résultats et ouvrir de nouvelles perspectives de recherche.

1.5 Hypothèses de travail

H1. Viabilité d'un séparateur cellulosique biosourcé

Les séparateurs en cellulose représentent des alternatives prometteuses aux polyoléfines grâce à leur disponibilité abondante, leur coût réduit, leur biodégradabilité et leur origine renouvelable [39], [63]. Leur structure chimique modulable permet d'adapter les propriétés du matériau aux exigences des batteries lithium-ion.

Hypothèse : Un séparateur cellulosique biosourcé peut remplacer les séparateurs polyoléfiniques sans compromettre les performances électrochimiques de base, offrant une conductivité et une stabilité au moins équivalentes à celles des séparateurs standards.

H2. Rôle structurel et électrochimique du séparateur

La porosité et la connectivité des pores influencent directement la résistance au transport ionique et la conductivité effective de l'électrolyte [64]. Les aérogels nanofibrillaires phosphorylés, organisés en structures tridimensionnelles interconnectées de type « nid d'abeille », combinent forte absorption d'électrolyte et faible tortuosité, favorisant un transport ionique homogène.

Hypothèse : Le séparateur ne se limite pas à un rôle de filtre. Sa structure 3D interconnectée assure la stabilité dimensionnelle et la fiabilité électrochimique, contribuant à un transport ionique efficace et uniforme.

H3. Influence de la microstructure sur le transport ionique et la dissipation

Bien que le séchage supercritique permette d'obtenir rapidement des structures poreuses, son utilisation de CO₂ et de solvants intermédiaires complique le procédé et impacte l'environnement[65],[66]. La lyophilisation, appliquée après mercerisation, phosphorylation et nanofibrillation, permet de produire des aérogels à pores ouverts, fins et homogènes [67], [68].

Hypothèse : Les aérogels à pores ouverts et à structure homogène augmentent la capacité d'absorption d'électrolyte, facilitent le transport ionique et améliorent la dissipation thermique et mécanique grâce à une surface active accrue.

H4. Avantages chimiques et thermiques de la phosphorylation optimisée par mercerisation

La phosphorylation introduit des groupements phosphates favorisant la formation d'une couche de char protectrice, réduisant l'inflammabilité [69],[70],[71]. La mercerisation partielle convertit la cellulose I en cellulose II, diminuant l'ordre cristallin tout en préservant les zones amorphes, ce qui augmente la flexibilité moléculaire et la résistance aux contraintes mécaniques et thermiques [72],[73],[74].

Hypothèse : La phosphorylation confère au séparateur une chimie de surface active, combinant sécurité ignifuge et haute mouillabilité pour le transport ionique, tout en conservant l'intégrité du squelette cellulosique. Optimisée par la mercerisation, cette

approche assure une résistance thermique accrue, une flexibilité mécanique et une interaction ionique favorable ($\text{PO}_4^{3-} + \text{Li}^+$), améliorant la performance et la stabilité électrochimique.

H5. Barrière mécanique contre la croissance dendritique

La croissance dendritique constitue un facteur de risque majeur de court-circuit dans les batteries lithium-ion [75],[76],[77].

Hypothèse : Un séparateur présentant une rigidité et une stabilité accrues constitue une barrière efficace contre la pénétration dendritique, réduisant le risque de court-circuit et améliorant la sécurité globale de la batterie.

1.6 Originalité du projet

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse apportent des contributions originales et multidimensionnelles dans le domaine des matériaux lignocellulosiques fonctionnels pour les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

Sur le plan scientifique, cette étude repose sur le choix stratégique des fibres de cellulose extraites de la pâte kraft papetière, en raison de leur abondance, de leur faible coût et de leur potentiel d'optimisation facilité, tout en respectant les considérations environnementales. Ces fibres sont soumises à une combinaison innovante de mercerisation alcaline et de phosphorylation contrôlée, conduisant à la production de nanofibres tout en préservant les zones amorphes de la cellulose, cruciales pour assurer une flexibilité mécanique adaptée aux diverses géométries des cellules lithium-ion. Cette modification chimique confère au matériau des propriétés ignifuges, une stabilité thermique accrue et une meilleure compatibilité électrochimique grâce à l'interaction entre les groupes phosphate et les ions lithium ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Li}^+$), favorisant la dissociation des sels et la mobilité ionique [55]. L'élaboration d'hydrogels à partir de ces nanofibres phosphorylées et mercerisées, suivie d'une lyophilisation contrôlée pour former des aérogels lignocellulosiques, permet d'obtenir des membranes mésoporeuses à architecture tridimensionnelle interconnectée, offrant une forte surface spécifique et une capacité élevée de rétention d'électrolyte [78].

Sur le plan méthodologique, le protocole développé constitue une approche reproductible et adaptable, combinant nanofibrillation contrôlée et formation d'hydrogels pour produire des aérogels fonctionnels. Le choix du séparateur en aérogel a été privilégié afin de maximiser la porosité, l'absorption électrolytique et la performance électrochimique, tout en améliorant la stabilité thermique et en renforçant la sécurité face aux phénomènes de court-circuit induits par les dendrites.

D'un point de vue pratique, les membranes développées démontrent des performances compétitives, voire supérieures, aux séparateurs polyoléfiniques commerciaux en termes de conductivité ionique, de résistance thermique et de durabilité électrochimique. La structure nanofibrillaire et la présence de groupes phosphates permettent une diffusion ionique optimisée et limitent les risques liés à la croissance dendritique, améliorant ainsi la sécurité globale des cellules lithium-ion [39],[79]. Ces caractéristiques positionnent les membranes biosourcées comme des candidats prometteurs pour remplacer les séparateurs traditionnels et étendre leur application à d'autres systèmes électrochimiques avancés.

Sur le plan sociétal et environnemental, la thèse valorise l'usage de matériaux renouvelables et biodégradables, réduisant la dépendance aux polymères fossiles et l'empreinte environnementale des dispositifs de stockage d'énergie. La modification chimique contrôlée de la biomasse lignocellulosique répond aux enjeux de transition énergétique, de durabilité et de circularité des matériaux[39].

Dans son ensemble, cette recherche combine innovation scientifique, rigueur méthodologique, pertinence pratique et impact sociétal, offrant une contribution significative à la conception de matériaux biosourcés avancés pour le stockage électrochimique de l'énergie et ouvrant de nouvelles perspectives pour des technologies de batteries performantes, sûres et durables.

Chapitre 2 : Revue de la littérature sur le contexte de la thèse

Ce chapitre développe les concepts clés et les outils cruciaux pour cette étude. L'analyse approfondie des batteries lithium-ion explore les principes électrochimiques gouvernant leur fonctionnement, en détaillant le rôle de chaque composant et les caractéristiques requises pour garantir des performances optimales. Ensuite, une investigation des solutions aux défis identifiés met en lumière la pertinence des fibres lignocellulosiques. Les stratégies de modification, incluant la phosphorylation, la mercerisation et la nanofibrillation appliquées à la cellulose de pâte kraft, sont présentées. Enfin, l'analyse des procédés de production d'aérogels se concentre sur la fabrication d'aérogels à partir de nanofibres de cellulose phosphorylées et mercerisées. Ce cadre théorique et méthodologique permet ainsi de structurer solidement les travaux abordés dans les sections suivantes.

2.1 Batteries

Avant d'appréhender les enjeux et défis liés aux accumulateurs d'énergie électrique, il convient de bien saisir les principes de fonctionnement et le rôle de chaque élément constitutif. Une batterie se définit comme un dispositif conçu pour stocker l'énergie électrique sous forme chimique en vue d'une utilisation ultérieure. Fondamentalement, son fonctionnement repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique par une réaction d'oxydoréduction. Plusieurs cellules élémentaires connectées en série et/ou en parallèle constituent l'ensemble, permettant d'atteindre la tension et la capacité souhaitées.

- Une pile ou batterie primaire (ensemble de piles) constitue un générateur où la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique s'opère de manière irréversible. Lorsque la pile se décharge, une substitution par une homologue neuve s'impose, autrement dit, un remplacement devient nécessaire.
- Un accumulateur ou batterie secondaire (ensemble d'accumulateurs) représente un générateur électrochimique où la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique s'effectue de manière réversible. Quand l'énergie chimique se transforme en énergie électrique, on parle de décharge. En imposant un courant à ses bornes,

le sens de la transformation énergétique s'inverse, ce qui correspond à la charge. Le cas de la batterie étudié dans ce travail de recherche en fait un exemple.

2.1.1 Types et caractéristiques des batteries

Les types de batteries se distinguent par les matériaux actifs impliqués dans les réactions électrochimiques pour stocker et libérer de l'énergie, notamment les batteries au plomb-acide (Pb-Ac), nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH), sodium-soufre (Na-S), sodium ion (Na-ion) et les batterie au lithium (Tableau 2-1) [80].

Tableau 2-1 : Différents types de batteries [81],[80].

Paramètres / Technologie	Pb-Ac	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion	Li-Po	LiFePO ₄
Tension de cellule (V *cellule)	2	1.2	1.2	3.3	3.7	3.3
Autodécharge (% / mois)	>20	10	30	8	5	5
Cycles de vie	500-800	1500-2000	300-500	2000	>1000	2000 – 500
Durée de vie (Années)	5 – 15	10–20	10–15	2 – 5	2 – 7	10 – 15
Énergie spécifique (Wh/kg)	30-40	40-60	30-80	100-250	130-200	90 –160
Efficacité (%)	50 - 92	70-90	66	80-95	90-95	90-96
Tolérance de surcharge	-	Très bien	Bien	Très faibles	Très faibles	Bien
Impact robustesse	Bien	Très bien	Bien	Très faibles	Très faibles	Très bien
Haute température travail	Moyenne	Très bien	Moyenne	Très faibles	Très faibles	Bien

En complément de cette classification, présente une mise en perspective chronologique de l'évolution des technologies de batteries, couvrant la période de 1730 à 2030 [82], [83], Figure 2-1.

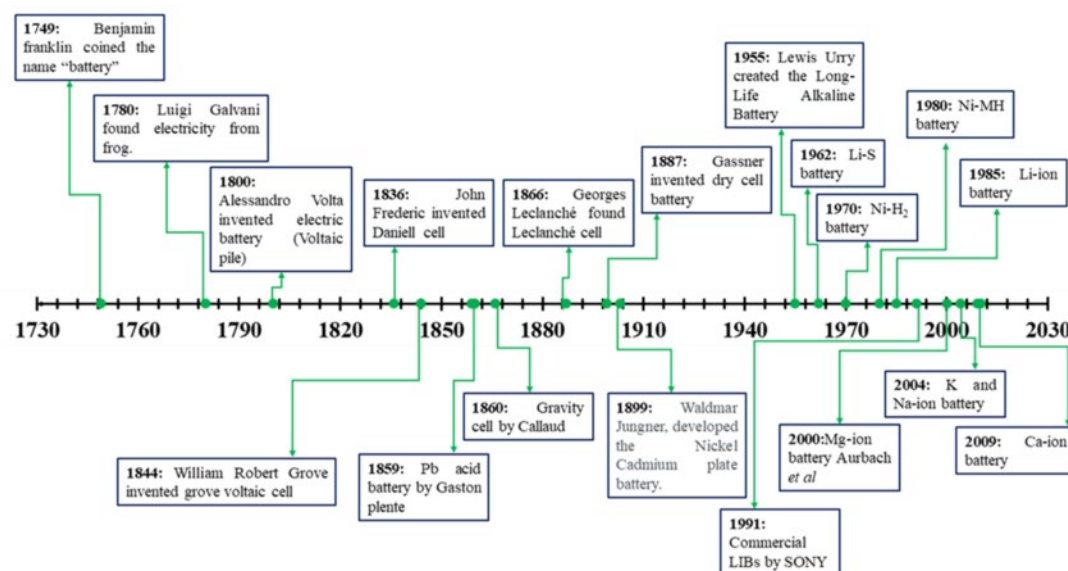


Figure 2-1 : Chronologie du développement des batteries de 1730 à 2030 [83]

Les batteries au plomb-acide (Pb-Ac) reposent sur une anode en plomb et une cathode en dioxyde de plomb, avec un électrolyte d'acide sulfurique dilué. Leur popularité découle de leur faible coût et de leur fiabilité, bien que leur poids élevé, leur faible densité énergétique. Les risques environnementaux associés au plomb restreignent leur utilisation. Des problèmes comme la corrosion et la sulfatation raccourcissent leur durée de vie, notamment lors des cycles de décharge profonde [84].

Les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) comportent une anode en cadmium et une cathode en hydroxyde de nickel. Ces systèmes robustes fonctionnent sur une large gamme de températures et tolèrent bien les connexions en série [85]. Toutefois, la pollution due au cadmium, l'effet mémoire marqué et le taux élevé d'autodécharge limitent leur utilisation. Leur déclin s'explique par la toxicité du cadmium et l'essor de technologies plus respectueuses de l'environnement [86], [80].

Les batteries nickel-hydrure métallique (Ni-MH), évolution des batteries nickel-cadmium (Ni-Cd), offrent une densité énergétique plus élevée sans contenir de cadmium, réduisant ainsi leur impact environnemental. L'effet mémoire est atténué, mais elles restent sujettes à un taux d'autodécharge élevé et à une sensibilité aux surcharges et décharges profondes, nécessitant une gestion rigoureuse de la charge [87], [80].

Les batteries sodium-soufre (Na-S) utilisent une anode en sodium et une cathode en soufre liquide, séparées par un électrolyte solide. Fonctionnant à des températures élevées (270 - 350 °C), elles offrent une densité énergétique élevée et une réponse rapide, mais nécessitent une gestion thermique et de sécurité sophistiquée [81]. Leur coût de production élevé et les défis liés à leur fonctionnement limitent leur application à des systèmes de stockage d'énergie à grande échelle [80].

Les batteries sodium-ion (Na^+) constituent une alternative stratégique aux systèmes lithium-ion, bénéficiant de l'abondance et du faible coût du sodium, tout en affichant un impact environnemental limité. Leur stabilité thermique accrue, couplée à une formation limitée de dendrites, atténue les risques de courts-circuits et d'emballement thermique, renforçant ainsi la sécurité des dispositifs. Par ailleurs, l'absence de matériaux critiques comme le lithium et le cobalt réduit l'empreinte écologique et les contraintes d'approvisionnement [90]. L'exploitation d'oxydes de métaux de transition et d'analogues du bleu de Prusse pour les électrodes consolide la viabilité industrielle de ces batteries. Leur densité énergétique (~100 -150Wh/kg) et leur stabilité du cycle modérée, inférieure à celle des batteries lithium-ion, oriente leur usage vers le stockage stationnaire et les systèmes intégrés aux énergies renouvelables, où la réduction des coûts et l'amélioration de la durabilité constituent des priorités. Les distinctions fondamentales entre les batteries sodium-ion et lithium-ion relèvent de leur chimie, de leurs matériaux, de leur coût et de leurs performances [90].

Les accumulateurs au lithium se distinguent principalement par la nature de l'anode, notamment entre les systèmes lithium-métal (Li-Métal) et lithium-ion (Li-ion). En lien avec les problématiques exposées au Chapitre 1 : 1.2, bien que les batteries lithium-ion soient moins sujettes à la formation de dendrites que les batteries lithium-métal, elles demeurent vulnérables à la dégradation en cas de conditions de charge mal maîtrisées, comme illustré à la Figure 2-2.

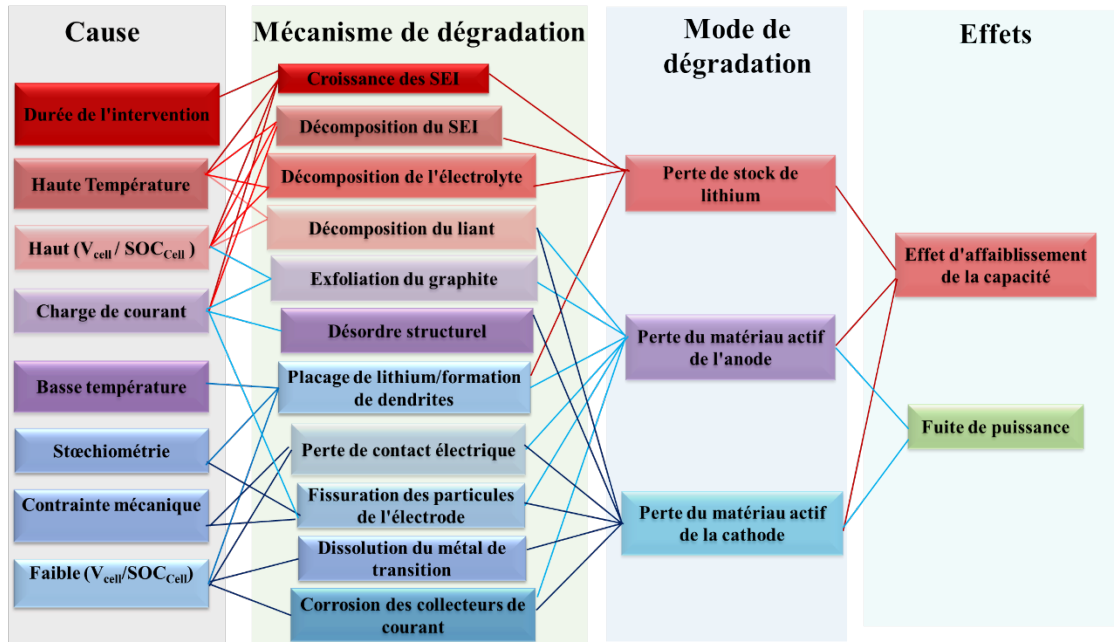


Figure 2-2 : Cause et effet des mécanismes de dégradation et des modes de dégradation associés [91], [92].

Les accumulateurs lithium-métal, dotés d'une anode en lithium métallique pur, offrent une densité énergétique supérieure, ce qui en font des systèmes optimaux pour des applications nécessitant une autonomie maximale et un faible encombrement. Ces caractéristiques les rendent indispensables dans des secteurs de pointe comme l'aérospatiale, les dispositifs médicaux (stimulateurs cardiaques, neurostimulateurs) et les technologies militaires (satellites, drones). Ces applications exigent une combinaison de haute performance, de légèreté et de longévité sans nécessiter de maintenance fréquente, qualités où les batteries lithium-métal excellent. Cependant, leur plus grande propension à la formation de dendrites et à l'instabilité thermique en conditions extrêmes constitue une limite, particulièrement dans des contextes d'utilisation à long terme [93]. En comparaison, les accumulateurs lithium-ion, équipés d'une anode en graphite ou de matériaux d'insertion similaires, se distinguent par leur stabilité accrue et leur capacité à supporter de nombreux cycles de charge et décharge sans perte significative de performance. Bien que leur densité énergétique soit inférieure à celle des batteries lithium-métal, leur meilleure résistance aux cycles répétés et leur moindre sensibilité à la formation de dendrites en font une option plus sûre et plus durable pour des applications comme les appareils portables et les

véhicules électriques. Leur gestion thermique efficace et leur faible autodécharge les rendent particulièrement fiables dans des environnements où la stabilité à long terme prime sur la densité énergétique maximale [94]. Les batteries lithium-polymère (Li-Po), évolution des batteries lithium-ion, intègrent un électrolyte polymère solide, réduisant significativement le poids et le volume tout en maintenant un faible taux d'autodécharge et en éliminant l'effet mémoire. Cette étude apporte une optimisation supplémentaire à ces batteries Li-Po. Comparées aux systèmes lithium-ion classiques, les batteries Li-Po offrent une flexibilité de conception supérieure, particulièrement adaptée aux applications miniaturisées et aux dispositifs électroniques compacts nécessitant des performances stables dans des formats réduits [80]. Malgré une densité énergétique inférieure à celle des batteries lithium-métal, elles représentent un compromis optimal entre compacité, sécurité et durabilité, les rendant polyvalentes pour une large gamme d'applications.

Géométriquement, divers types de cellules se présentant sous différentes configurations existent : cellules prismatiques, cylindriques, en forme de pièce de monnaie, et pochette (pouch cell), Figure 2-3. Ces architectures se distinguent par leur conception mécanique et influencent directement la densité énergétique, la gestion thermique ainsi que l'intégration dans les systèmes de stockage.

Les cellules cylindriques et prismatiques dominent les applications commerciales. La cellule cylindrique repose sur un enroulement spiralé des électrodes et du séparateur (*jelly roll*) inséré dans un boîtier métallique hermétique, configuration reconnue pour sa robustesse mécanique et sa dissipation thermique efficace. La cellule prismatique s'appuie sur un boîtier rigide de forme rectangulaire dans lequel les électrodes s'organisent sous forme d'empilement ou d'enroulement, permettant une utilisation plus efficace de l'espace dans les modules de batteries. La cellule pochette (pouch cell) repose sur une enveloppe flexible multicouche renfermant l'empilement des électrodes, du séparateur et de l'électrolyte. Cette architecture favorise une densité énergétique élevée et une grande flexibilité de conception. Enfin, la cellule bouton constitue un format couramment utilisé pour l'évaluation électrochimique des matériaux à l'échelle du laboratoire. Cette configuration met en contact l'anode et la cathode, séparées par un séparateur imbibé d'électrolyte, l'ensemble étant maintenu entre deux coques métalliques assurant le

confinement et la collecte du courant. Dans ce travail, l'étude des performances électrochimiques des membranes développées s'appuie sur l'utilisation de cellules bouton.

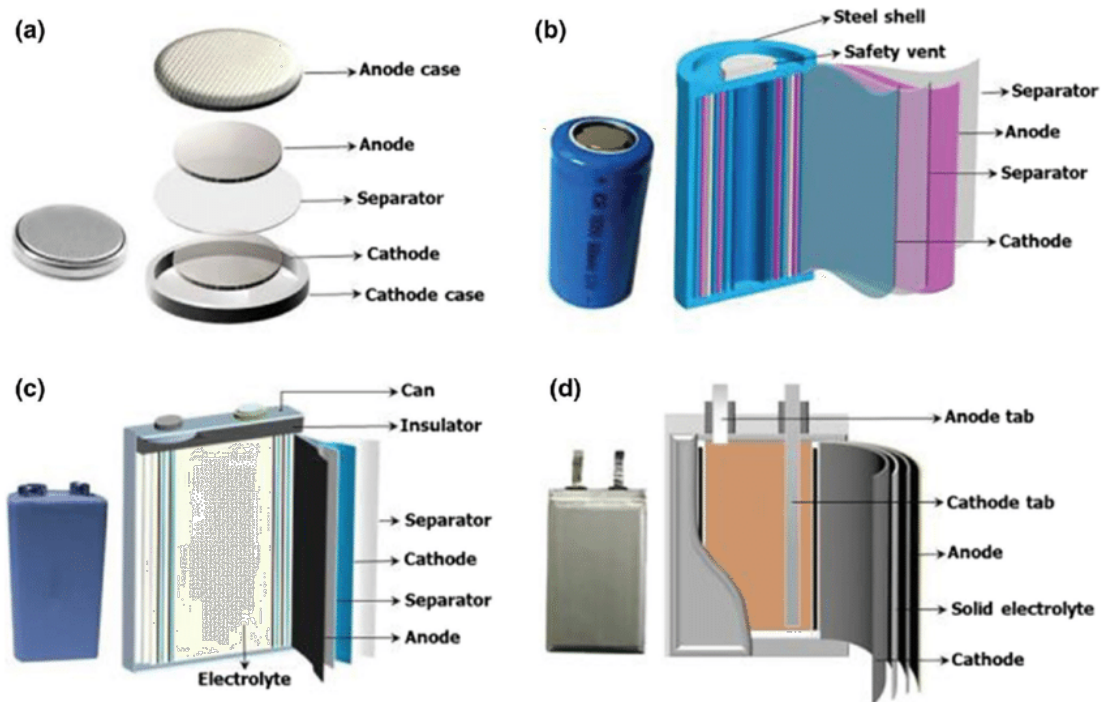


Figure 2-3 : Différents types de géométrie de cellule de batterie : a) pièce de monnaie (exploité dans la section 4.3), b) cylindrique, c) prismatique d) pochette [95].

2.1.2 Principes de fonctionnement électrochimique des batteries

La cellule élémentaire se compose d'un électrolyte pris en sandwich entre deux électrodes, l'anode et la cathode, reliées par un circuit externe via des connecteurs. Chaque électrode procède à l'insertion ou à la désinsertion d'anion (OH^-) ou cation (Li^+ , Na^+ , H^+) au sein de sa structure cristalline. Le défi pour les concepteurs repose sur le choix de matériaux permettant une insertion rapide et durable des ions, maximisant ainsi la durée de vie du cycle et la densité énergétique. Ainsi, les Chapitres 2 : 2.1.4.1 et 2.1.4.2 décriront des informations sur les électrodes des batteries, notamment les batteries lithium, tandis que le Chapitre 3 : présente les électrodes utilisées pour caractériser l'hôte électrolytique en aérogel étudié dans cette recherche.

La cathode, électrode positive, possède un potentiel chimique (μ_c) à basse énergie, tandis que l'anode, électrode négative, présente un potentiel chimique (μ_a) plus élevé (Figure 2-4).

Cette différence de potentiel favorise le transfert d'électrons d'une électrode à l'autre. Ainsi la cathode les accepte facilement, et l'anode les cède aisément.

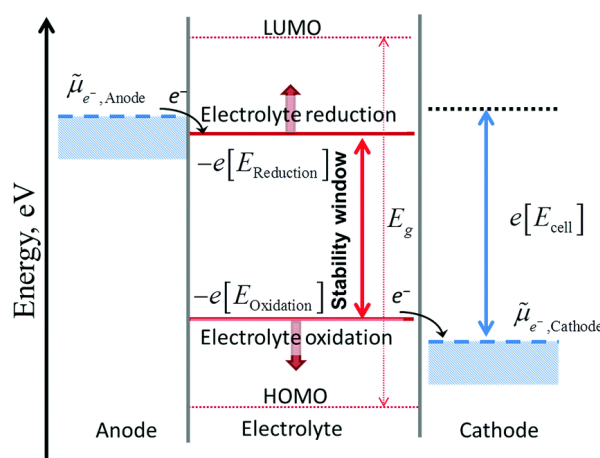


Figure 2-4 : Circuit ouvert illustrant la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital et LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en lien avec le potentiel électrochimique de l'électrode négative (anode) et de l'électrode positive (cathode) [96].

Toutefois, selon que la batterie soit en phase de charge ou de décharge, les rôles et les appellations des électrodes peuvent changer. Par oxydo-réduction, les ions circulent de manière réversible dans la batterie, mais les électrons se déplacent toujours de l'anode vers la cathode (Figure 2-5). Durant la décharge, l'énergie chimique se convertit en énergie électrique. Sur ce, l'électrode positive joue le rôle de cathode, en laquelle la réduction des ions s'effectue et l'électrode négative joue le rôle de l'anode où l'oxydation de ces ions en électrons s'effectue. Ce processus alimente ensuite le circuit externe, créant ainsi un flux d'électrons (courant électrique) de l'anode vers la cathode.

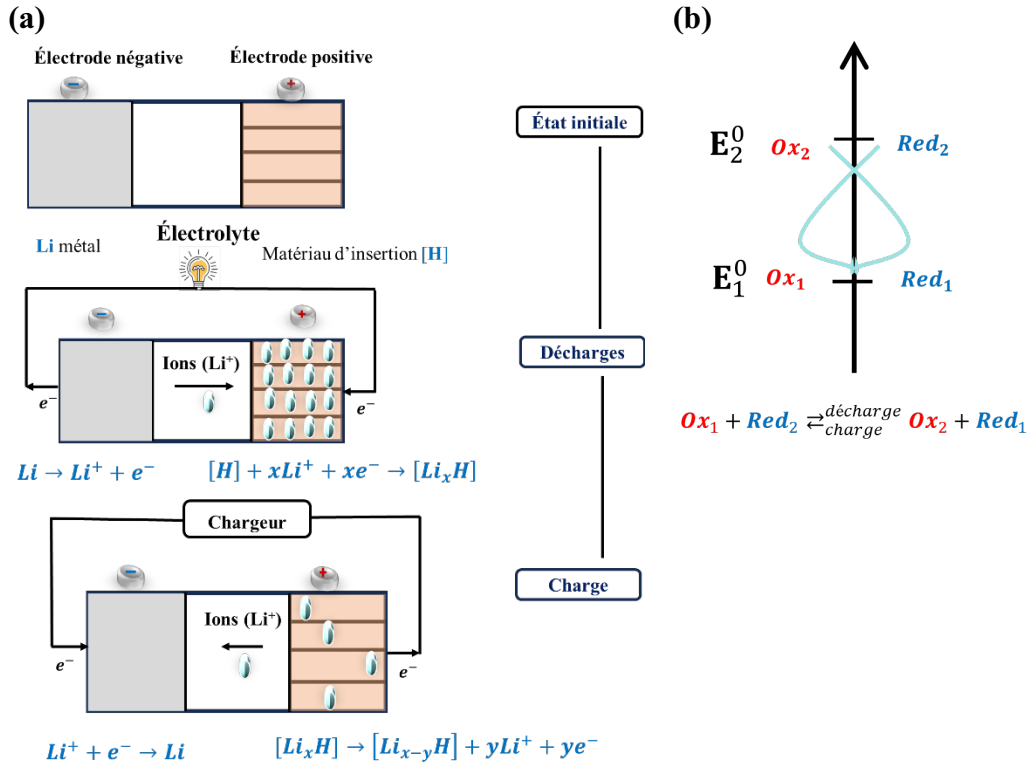
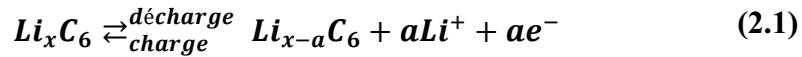


Figure 2-5 : Représentation schématique de l'oxydo-réduction : a) la réaction de la décharge et charge au sein de la batterie Lithium ; b) Couple redox de façon générale ; où H varie selon la composition électrolytique, x et y équilibrent l'équation.

Une fois que les deux électrodes atteignent un équilibre en électrons (e^-), la batterie ne débite plus de courant (le courant cesse), signifiant la décharge de la batterie. Le cas de la batterie lithium lors de la décharge, les ions (Li^+) quittent la surface de l'électrode négative (anode) pour intégrer dans l'électrolyte [22], [97] :



Et s'intercale dans l'électrode positive :



Ensuite, l'énergie électrique imposée au système lors de la charge inverse les réactions, où l'oxydation s'opère à l'anode et la réduction à la cathode, convertissant ainsi l'énergie électrique en énergie chimique et ramenant les électrodes à leur état initial. À ce stade,

l'énergie chimique sous forme d'ions (Li^+ ou autres) demeure stockée dans la cellule jusqu'à la prochaine recharge ou décharge.

2.1.3 Caractéristique d'une cellule électrochimique

Une batterie se caractérise par divers indicateurs et grandeurs spécifiques, bien documentés dans les littératures [98]. Dans le cadre de cette étude, l'analyse de l'électrolyte constitue l'objet principal des essais présentés au Chapitre 3. La section suivante met le focus sur les indicateurs clés définissant les propriétés d'une batterie.

2.1.3.1 Capacité

La capacité d'une batterie correspond à la charge totale accumulée qu'elle peut stocker sous forme d'énergie chimique [99]. La capacité désigne son autonomie et le temps pendant lequel elle alimente un dispositif avant une recharge nécessaire. Les fabricants spécifient souvent une capacité nominale, mesurée dans des conditions standards de courant, de tension et de température, pour offrir une référence précise. Dans la description des batteries, les régimes de décharge se notent par une valeur "C" (par exemple, C/10, C/100), où la capacité de la batterie fixe la référence. Pour une notice de 100 Ah déchargée à C/5, signifie que la batterie fournit un courant de 20 A sur une durée de 5 heures. La relation suivante définit la capacité :

$$C = \int_{t_i}^{t_f} \frac{I_{batt}}{3600} dt \quad (2.3)$$

Avec C, la capacité de la cellule (Ah : ampère heure), I_{batt} le courant délivré (A : ampère), t_f le temps initial (s : seconde) et t_i le temps final (s : seconde).

2.1.3.2 Tension

La tension d'une batterie exprime la force électromotrice générée par la différence de potentiel chimique entre les deux électrodes, initiant le déplacement des ions conducteurs. Une tension adéquate assure la compatibilité avec les dispositifs, conçus pour fonctionner sous des valeurs spécifiques ; une tension incorrecte engendre des dysfonctionnements ou des dommages.

En charge, la tension aux bornes monte progressivement, tandis qu'en décharge, elle chute sous l'effet des réactions électrochimiques et de la résistance interne. L'ajout d'éléments identiques en série augmente la tension globale par addition des tensions de chaque cellule. En circuit ouvert, la tension à vide (OCV : Open Circuit Voltage) reflète l'équilibre ionique, tandis que la décharge produit une baisse de tension. En décharge, la fermeture du circuit déclenche une chute de tension, indicatrice de la diminution progressive du niveau de charge (SOC).

$$V_{cell} = OCV(SOC, T) - I_{batt}R_0(SOC, T) - I_1R_1(SOC, T) \quad (2.4)$$

Où la tension de la cellule (V_{cell} et OCV, en V), la tension de circuit ouvert OCV (V), le courant délivré de la cellule (I_{batt} et I_1 , en A), la température (T, en °C), la résistance (R_0 et R_1 , en Ω).

2.1.3.3 État de charge

L'état de charge (SOC : State Of Charge), indique le niveau actuel de charge de la batterie par rapport à sa capacité maximale, ce qui permet de surveiller l'énergie restante et de planifier les recharges. Cette gestion optimise l'utilisation de la batterie et prévient les interruptions imprévues de service. Le SOC se définit par [100] :

$$SOC(\%) = \left(SOC_0 - \frac{\int_{t_i}^{t_f} I_{batt} dt}{C_{init}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

Le SOC_0 , correspondant à un état de charge de 100 %, indique un accumulateur avec la quantité maximale d'électricité stockée. À l'inverse, un état de charge de 0 % désigne un accumulateur « vide ».

2.1.3.4 Puissance

La puissance d'une batterie caractérise la rapidité avec laquelle elle fournit de l'énergie. Cet indicateur évalue la capacité de la batterie à fournir le courant nécessaire pendant la durée exigée par l'application. La puissance varie en fonction de la tension aux bornes de la cellule.

La densité d'énergie dépend de la capacité spécifique des électrodes et de la tension de décharge de la batterie. Notons que l'augmentation de la différence de potentiel entre les électrodes accroît la densité d'énergie, conformément à l'équation [101]:

$$E = \int_{t_i}^{t_f} \frac{V_{cell} I_{batt}}{3600} dt \quad (2.6)$$

L'énergie échangée de la cellule E (Wh), le courant fourni par la cellule I_{cell} (A), la tension de la cellule V_{cell} (V), le temps initial t_i (s) et le temps final t_f (s).

2.1.3.5 État de santé

L'état de santé (SOH : State of Health) mesure les pertes de performances causées par la dégradation de la batterie [100]. Cet indicateur permet d'étudier le vieillissement en comparant la capacité actuelle à la capacité maximale initiale de la batterie neuve. Pour une évaluation précise de l'état de santé, il convient également de considérer l'augmentation de la résistance interne, particulièrement significative lors du vieillissement [102]. Un SOH élevé indique une batterie fonctionnant près de ses performances optimales, tandis qu'un SOH faible signale une dégradation notable et la possible nécessité d'un remplacement.

$$SOH(\%) = \frac{C_{actuelle}}{C_{initiale}} \times 100 \quad (2.7)$$

Avec SOH (State of Health) correspondant à un état de santé (%). La $C_{actuelle}$ et $C_{initiale}$ indiquent respectivement la capacité actuelle et capacités de la batterie neuve (Ah)

2.1.3.6 Résistance interne

La résistance électrique, caractéristique d'un matériau à s'opposer au passage du courant, se manifeste dans une batterie par une chute de tension entre la tension au repos (OCV : Open Circuit Voltage) et celle mesurée lors du passage d'un courant. Cette chute reflète la résistance interne, limitant la capacité de la batterie à fournir le courant demandé [103]. Indicateur central de la dégradation et de la fin de vie de la batterie, la résistance interne, suivie régulièrement, affine les estimations de l'état de charge (SOC) et de l'état de santé (SOH), essentiels pour une gestion précise. Son augmentation induit des pertes thermiques,

diminuant le rendement énergétique un enjeu majeur pour les applications intensives et facilite la planification des remplacements pour prévenir des défaillances coûteuses.

$$R_{interne} = R_{ohmique} + R_{charge} + R_{diffusion} \quad (2.8)$$

Où les résistances s'expriment en ohms (Ω).

2.1.3.7 Autodécharge

L'autodécharge désigne la perte naturelle d'énergie dans une batterie qui se décharge d'elle-même sans utilisation. Ce phénomène, résultant de réactions chimiques parasites, de la dégradation des matériaux et de fuites de courant interne, perturbe la migration des ions à l'interface électrodes-électrolyte, réduisant progressivement la charge. La température élevée et le vieillissement amplifient ce processus, d'où l'importance de conserver les batteries dans un environnement frais pour limiter l'autodécharge [104].

Même sans charge externe, les ions lithium traversent l'électrolyte, générant un courant interne et provoquant une décharge lente. Diverses batteries subissent une autodécharge, avec un taux qui varie selon leur qualité et leur capacité de stockage [105], [106]. Pour prolonger leur durée de vie et réduire l'autodécharge, il est préférable de stocker les batteries à une température modérée (0 à 25 °C) avec une charge partielle de 40 à 60 % [107], [108]. Une utilisation régulière aide également à maintenir la charge et à minimiser l'autodécharge [109].

2.1.3.8 Cyclabilité

La cyclabilité mesure la durée et la résilience d'un accumulateur lors des cycles de charge/décharge, déterminant le nombre de fois où celui-ci peut restituer au moins 80 % de son énergie nominale. Ce paramètre joue un rôle essentiel dans les applications mobiles (téléphones intelligents, ordinateurs portables) et les véhicules électriques, qui nécessitent des batteries capables de supporter de nombreux cycles sans perte significative de capacité. Une cyclabilité insuffisante entraîne une réduction rapide de l'autonomie, nécessitant un remplacement fréquent de la batterie, au coût élevé et peu pratique pour l'utilisateur.

La cyclabilité dépend de divers facteurs, dont le type d'électrolyte, les matériaux d'électrode, la fréquence et l'amplitude des cycles de charge/décharge, ainsi que les conditions de température pendant l'utilisation et le stockage. Une décharge profonde peut accélérer l'usure de l'électrolyte et réduire la durée de vie de la batterie. Particulièrement pour les batteries Li-ion utilisées comme prototype dans ce travail, leur cyclabilité, généralement supérieure à celle des batteries au plomb-acide, subit néanmoins l'influence des variations de température, affectant ainsi leur longévité.

Pour optimiser la cyclabilité, il convient de respecter les recommandations du fabricant en matière de charge et de stockage, d'utiliser des chargeurs de qualité, et d'éviter les décharges complètes. Des recherches ciblent l'amélioration de la cyclabilité grâce à des matériaux d'électrode et des électrolytes innovants, et ce projet s'inscrit dans cette démarche d'optimisation technologique.

2.1.4 Dispositifs constitutifs d'une cellule

Les cellules de batterie comprennent des matériaux actifs (cathode, anode, électrolyte) et des matériaux inactifs (séparateur, collecteurs de courant, etc.). Le séparateur, une membrane poreuse constituée d'une ou plusieurs couches de polymères, sépare et isole les électrodes pour éviter les courts-circuits. Cependant, dans le cas de l'électrolyte polymère étudié dans cette thèse, ce matériau agit comme un composant actif en assurant simultanément la conduction ionique et la séparation des électrodes (détaillé dans la section 2.1.4.3). Les collecteurs de courant soutiennent la matière active sur les électrodes, collectant et distribuant les électrons aux différentes régions de l'électrode et aux particules actives. En fonction du matériau actif, l'aluminium sert généralement de collecteur pour la cathode, tandis que le cuivre est utilisé pour l'anode.

2.1.4.1 Electrodes négatives

L'anode, déposée sur un collecteur de courant en cuivre, transfère un ou plusieurs ions (notamment Li^+) lors de la charge et libère ces ions durant la décharge. Grâce à leur légèreté, leur faible potentiel moyen proche de celui du lithium métal et leur coût réduit, le graphite (et ses dérivés) ainsi que le titanate de lithium (LTO) constituent les deux principales familles d'anodes employées dans les batteries commerciales. Cependant, la

formation d'une couche de passivation, appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI, évoqué dans la problématique à la section 1.2), sur la surface de l'anode représente une source majeure de vieillissement prématuré des batteries lithium-ion. Le titanate de lithium (LTO) se distingue comme une alternative crédible, offrant une structure adaptée à des régimes de charge rapides et une longévité exceptionnelle. En parallèle, diverses anodes non graphitiques, comme les alliages au lithium et les matériaux carbonés, suscitent également un intérêt croissant dans la recherche [110]. Compte tenu que cette étude se focalise principalement sur l'électrolyte, une section spécifique au Chapitre 3 : , mentionne les électrodes utilisées pour la caractérisation de la membrane électrolytique.

2.1.4.2 Électrodes positives

La cathode, déposée sur un collecteur de courant en aluminium, transfère un ou plusieurs ions (notamment Li^+) lors de la charge et réalise le processus inverse en décharge. Ses performances reposent principalement sur la microstructure et la morphologie de l'électrode [23]. Les structures cristallographiques, regroupées en oxydes lamellaires (NMC, ...), matériaux polyanioniques (LFP, ...) et oxydes à structure spinelle (LMO, ...), font l'objet d'une exploitation commerciale. Parmi les matériaux couramment utilisés figurent les oxydes métalliques à couches de lithium ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$), les spinelles lithium-manganèse (Li-Mn-O) et les olivines (phosphate de fer lithié : Li_xFePO_4), appartient à la famille des matériaux prometteurs pour remplacer les cathodes de type LCO pour les applications automobiles [110], [111]. La cathode sélectionnée pour caractériser l'électrolyte, axe principal de cette étude, varie selon le test à effectuer.

2.1.4.3 Matériaux d'électrolyte

L'électrolyte (aqueux ou non aqueux) garantit la conductivité ionique tout en isolant électroniquement les électrodes afin d'éviter les courts-circuits. Conventionnellement, l'électrolyte liquide consiste à faciliter la migration et la diffusion des ions entre les électrodes, sans intervenir directement dans les réactions redox. Similairement pour l'état solide mais simultanément il joue de rôle de séparateur également (Figure 2-6). En raison des interfaces solide-solide difficiles, les électrolytes solides sont rarement utilisés dans les batteries à électrodes solides [112].

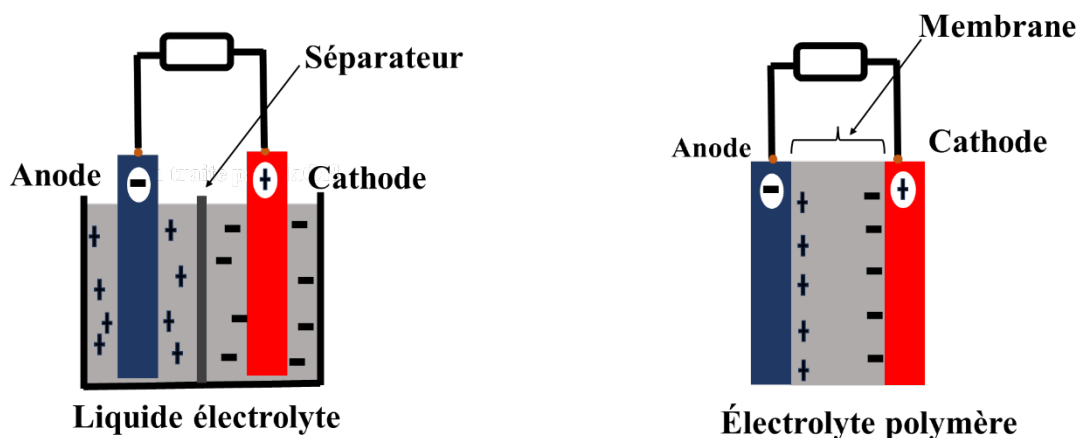


Figure 2-6 : Schéma d'une cellule électrochimique typique.

En raison du potentiel redox très élevé du lithium, l'utilisation d'électrolytes aqueux (protiques) est inenvisageable, la présence d'hydrogène labile provoquant leur décomposition immédiate [113]. Ainsi, des électrolytes non aqueux (aprotiques), comme des esters et éthers organiques à haute polarité, se révèlent plus adaptés aux batteries lithium-ion pour leur stabilité chimique et leur aptitude à supporter des conditions électrochimiques rigoureuses. La stabilité de l'électrolyte sur une large gamme de potentiels redox, son inertie chimique vis-à-vis des autres composants de la cellule, et sa résistance aux variations électriques, mécaniques et thermiques sont cruciales pour assurer la sécurité. Il doit également limiter les impacts environnementaux en cas de fuite, tout en restant économiquement viable pour la production et la commercialisation [113]. Dans les batteries lithium-ion, en particulier dans le prototype étudié, l'électrolyte se compose de trois éléments clés comme le solvant, le sel conducteur et les additifs [113] :

Représentant plus de 80 % de l'électrolyte, le solvant dissout le sel conducteur et les additifs. La polarité et une constante diélectrique élevée empêchent la précipitation des sels. Le solvant liquide sur une large plage de températures, avec une faible viscosité, facilite la mobilité ionique et prévient toute réaction indésirable avec les autres composants de la batterie. La sécurité dépend de solvants non toxiques et respectueux de l'environnement. Des mélanges d'esters et d'éthers, souvent utilisés dans des systèmes ternaires ou quaternaires, répondent aux exigences de performance des batteries lithium-ion [113] .

Le sel conducteur, comme LiPF_6 , dissous dans le solvant, garantit la conductivité ionique nécessaire au bon fonctionnement de la batterie. Ce sel, soluble et stable chimiquement, supporte les températures élevées. Malgré les performances du LiPF_6 , des limitations comme la stabilité thermique réduite au-delà de 50°C et la production complexe représentent des défis. Des alternatives comme le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB) et le difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB) offrent une meilleure solubilité et une conductivité améliorée, tout en renforçant la stabilité thermique et chimique. Pourtant, le LiPF_6 reste la meilleure solution actuelle pour les véhicules électriques [114], [115], [116].

Les additifs, présents en faibles concentrations (entre 0,5 et 10 %), ajustent les propriétés de l'électrolyte tout en préservant sa composition globale. En stabilisant la couche de passivation (interface électrolyte-solide ou SEI), ils prolongent la durée de vie des batteries et protègent les électrodes, limitant ainsi la dégradation de la capacité. Certains additifs, comme les éthers-couronnes, facilitent la migration des ions lithium en augmentant la solubilité des sels, malgré leur toxicité. D'autres, comme le tri(pentafluorophényl)borane (TPFPB), favorisent la conductivité ionique en libérant les ions lithium de leur sphère de coordination, tout en améliorant la sécurité chimique et la stabilité.

Pour surmonter les contraintes abordées dans les problématiques du Chapitre 1 : 1.2 , l'étude des électrolytes polymères a été initiée. Ces électrolytes solides constituent un champ multidisciplinaire, croisant l'électrochimie, la science des polymères ainsi que la chimie organique et inorganique. Composés d'un sel inorganique dispersé dans une matrice polymère conductrice, leur développement remonte aux années 1970 avec la découverte de la conductivité ionique à l'état solide. Depuis, divers polymères hôtes, comme le poly(oxyde d'éthylène), le poly(acrylonitrile) et le poly(éthylène glycol), ont fait l'objet d'études approfondies [117] , [118]. Leur synthèse repose sur des méthodes comme la polymérisation par ouverture de cycle, la polymérisation radicalaire libre et le greffage [119]. Face à l'origine fossile de ces polymères, cette recherche propose l'exploration de biopolymères issus de sources renouvelables, caractérisés par leur biodégradabilité, leur biocompatibilité et leur neutralité en CO_2 . Les matériaux lignocellulosiques, en particulier, s'annoncent prometteurs dans une démarche de chimie durable.

2.2 Fibres lignocellulosiques

Dans le but d'offrir de nouvelles perspectives pour améliorer la performance et la durabilité des batteries, tout en prenant en compte les aspects écologiques et économiques, ce projet de recherche adopte l'utilisation de polymères biosourcés, dont la classification est présentée à la Figure 2-7 [120].

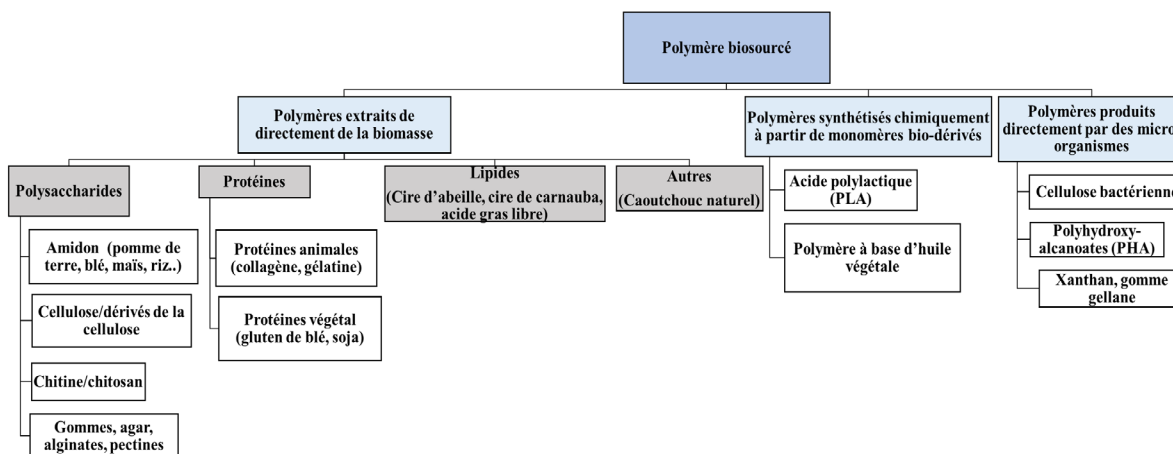


Figure 2-7 : Classification des polymères biosourcés [118].

En raison de leur large disponibilité et de leur facilité d'optimisation, répondant aux exigences du projet (Chapitre 1 : 0), les matériaux lignocellulosiques se distinguent parmi les divers candidats potentiels.

Les fibres lignocellulosiques, polysaccharides composés principalement de cellulose (40-45 %), d'hémicellulose (20-40 %) et de lignines (10-25 %), s'unissent intimement pour former la structure des parois cellulaires des plantes. La structure tridimensionnelle de ces fibres révèle que la cellulose et l'hémicellulose se relient principalement par des liaisons hydrogène, tandis que les lignines et l'hémicellulose se connectent via divers types de liaisons chimiques, comme les liaisons hydrogène, ioniques, covalentes et des interactions hydrophobes [121]. Présentes dans les cellules végétales, notamment dans l'écorce, l'aubier et le bois, ces fibres constituent une ressource essentielle pour l'industrie papetière et d'autres secteurs liés au bois. Leur abondance, leur caractère renouvelable et biodégradable, ainsi que leurs propriétés mécaniques remarquables, ouvrent la voie à une large gamme d'applications industrielles, y compris les matériaux composites et les batteries [122].

2.2.1 Cellulose

La cellulose, la principale composante des fibres naturelles issue de diverses sources de biomasse comme le bois, les herbes, les plantes, les algues, les champignons et certaines bactéries, représente le polymère le plus abondant sur Terre. La production annuelle mondiale est estimée entre 10^{10} et 10^{11} tonnes, dont seulement environ 6×10^9 tonnes sont exploitées dans les industries du papier, du textile, de la chimie et des matériaux énergétiques [123], [124]. Composée d'unités répétitives de D-glucopyranosyles liées par des liaisons β -(1,4), formant la structure $(C_6H_{10}O_5)_n$, ces unités anhydroglucose (AGU) se succèdent dans une configuration de la chaîne $^4C_1$, chaque unité monomère se tournant en tire-bouchon de 180° par rapport à sa voisine [125]. Le groupe hydroxyle en position C4 est non réducteur, tandis que le groupe aldéhyde en position C1 est réducteur. Les propriétés de la cellulose dépendent du degré de polymérisation et de la longueur de la chaîne polymérique. Dans le bois non altéré, ce degré dépasse 10 000, mais tombe sous 1000 dans les pâtes kraft hautement blanchies [53], [126]. En raison de leur composition majoritairement en cellulose (environ 85-90 % selon les sources et le mode de traitement), accompagnée de résidus de lignine et d'hémicellulose, les pâtes kraft servent de substrat de cellulose dans cette étude.

Physiquement, la cellulose se présente sous forme de matériau solide blanc, composé de domaines ordonnés (cristallins) et désordonnés (amorphes). La cristallinité varie entre 40 et 70 %, selon la source naturelle et le procédé d'extraction. Les régions amorphes, avec une densité plus faible, réagissent plus facilement avec d'autres groupes moléculaires, tandis que les domaines cristallins, plus résistants aux traitements chimiques, mécaniques et enzymatiques, montrent une plus grande stabilité (Figure 2-8).

La cellulose se décline en plusieurs familles, présentant des propriétés structurales distinctes. Pour concevoir un aérogel flexible, adaptable à diverses géométries et à faible densité massique, la nanofibre de cellulose se révèle pertinente. Son diamètre nanométrique et son rapport surface/volume élevé favorisent la formation d'un réseau fibrillaire interconnecté, induisant une porosité tridimensionnelle élevée [127], [128]. Cette

architecture devrait optimiser l'absorption d'électrolyte et le transport ionique, conformément aux exigences décrit dans la section 1.5.

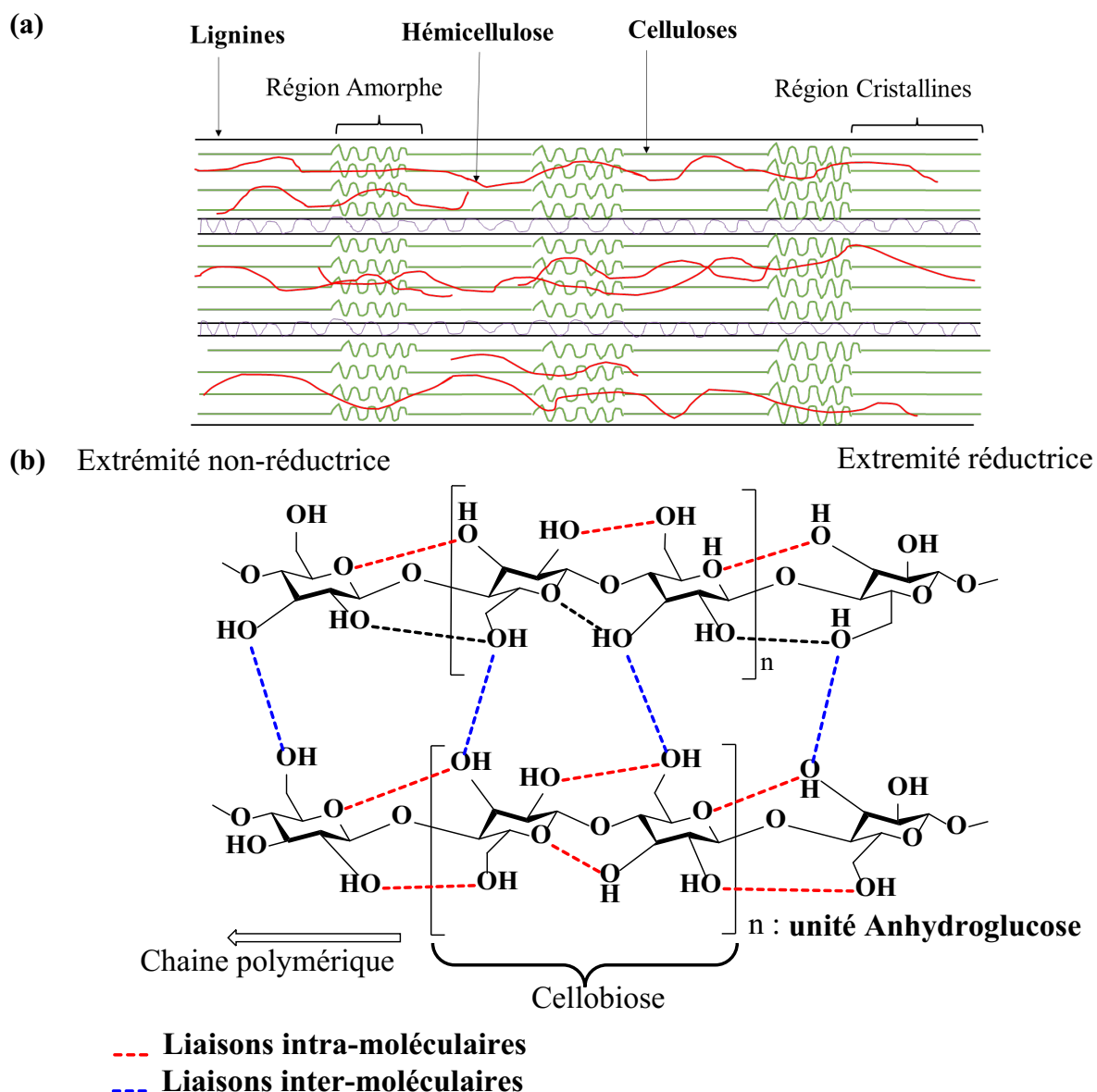


Figure 2-8 : (a) Structure linéaire de la cellulose montrant trois groupes hydroxyle (-OH) situés sur les atomes C2, C3 et C6 de chaque unité β -D-glucopyranose, et (b) structure composite de la biomasse lignocellulosique avec des régions amorphes et cristallines [129], [130].

Les trois fonctions alcool présentes par unité de glucose, incluant un alcool primaire et deux alcools secondaires, offrent des points d'ancrage pour la fonctionnalisation de la

cellulose via les groupes hydroxyles réactifs (-OH, Figure 2-9). Cette réactivité permet l'optimisation ciblée de certaines propriétés, répondant ainsi aux exigences spécifiques de diverses applications, notamment à ce projets (Chapitre 1 : 1.5) [131], [132].

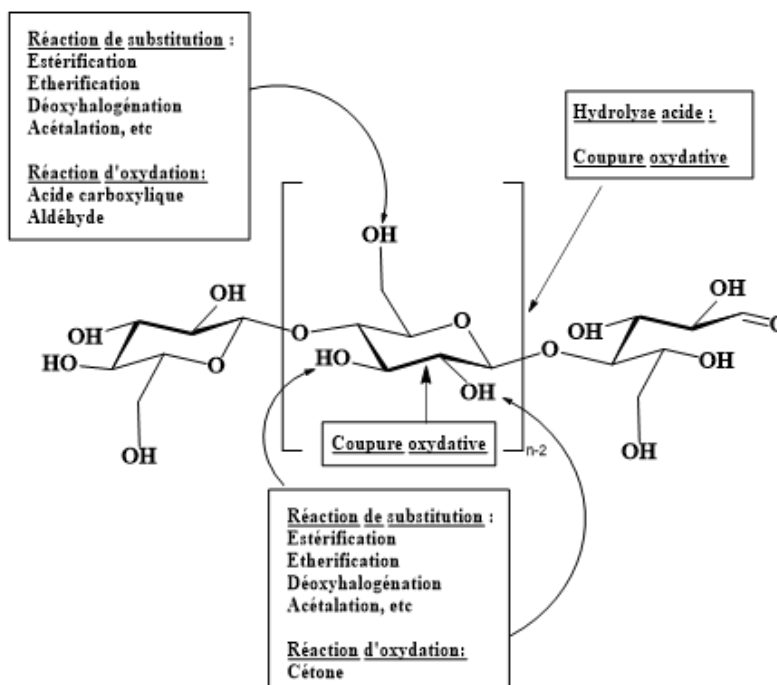


Figure 2-9 : Modifications chimiques possibles sur la cellulose [133]–[135].

2.2.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses, polymères naturels hétéropolymères présents dans les parois cellulaires des plantes, regroupent divers monosaccharides, principalement des pentoses (tels que le xylose et l'arabinose) et des hexoses (comme le mannose, le glucose et le galactose) [136]. Ces substances solides blanches, rarement cristallines ou fibreuses, se composent de polymères de sucres comme le mannose, le galactose, le glucose et l'acide 4-O-méthyl-D-glucuronique, ainsi que de sucres à cinq carbones comme le xylose et l'arabinose (Figure 2-10) [137].

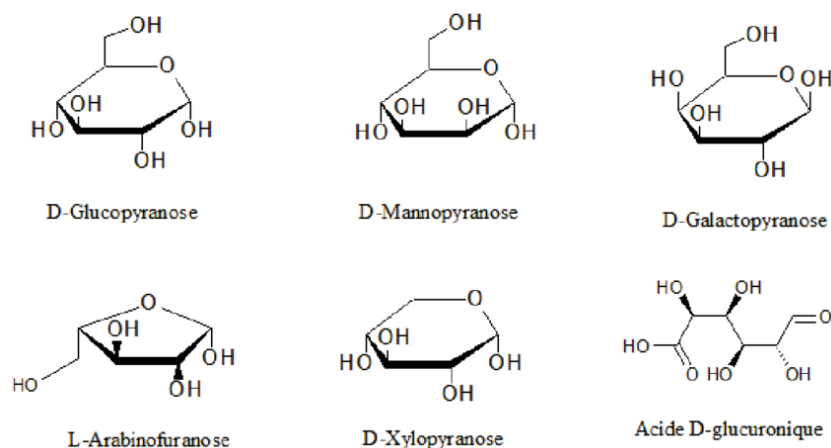


Figure 2-10 : Principaux constituants des hémicelluloses.

En jouant un rôle clé dans la liaison de la cellulose et de la lignine, l'hémicellulose contribue à la flexibilité et à la résistance des parois cellulaires. Contrairement à la cellulose, sa structure ramifiée et amorphe favorise une solubilité accrue et une dégradation plus facile. Utilisée dans divers secteurs industriels, l'hémicellulose sert à la production de biocarburants [138], d'acide lévulinique et d'acide formique [139], [140].

2.2.3 Lignines

Les lignines, biopolymère complexe et hétérogène, repose sur des unités phénylpropane présentes dans les parois cellulaires des plantes. Elles se composent de trois monomères principaux : gaïacol (G), eugénol (S) et p-hydroxyphényl (H) reliés par des liaisons carbone-carbone (CC) et des éthers aryliques (β -O-4, α -O-4); Figure 2-11 [141].

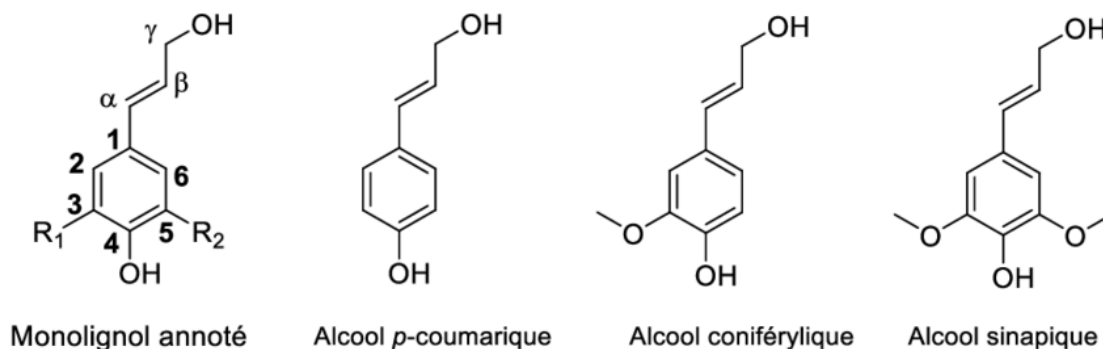


Figure 2-11 : Structure de différents monomères composant la lignine.

Ces structure formant de trois sous-unités distinctes se constitue en l'alcool p-coumarylique (pCoumA), l'alcool coniférylique (ConA) et l'alcool sinapylique (SinA) ; Figure 2-11 [142]. Grâce à cette architecture complexe, la lignine assure aux plantes une résistance mécanique et une fonction de barrière protectrice [143]. Utilisée principalement comme agent de renforcement, liant, hydrogel, adsorbant et catalyseur dans divers secteurs industriels. Les lignines suscitent un intérêt croissant pour la production de biocarburants et d'autres produits biosourcés. Ses propriétés hydrophobes, sa résistance chimique et thermique, ainsi que ses capacités antioxydantes, permettent son exploitation dans la fabrication de bioplastiques, d'adhésifs et de résines, consolidant ainsi son rôle central dans les technologies de valorisation de la biomasse et la chimie verte [144], [145]. La Figure 2-12, montre particulièrement les lignines des bois mou.

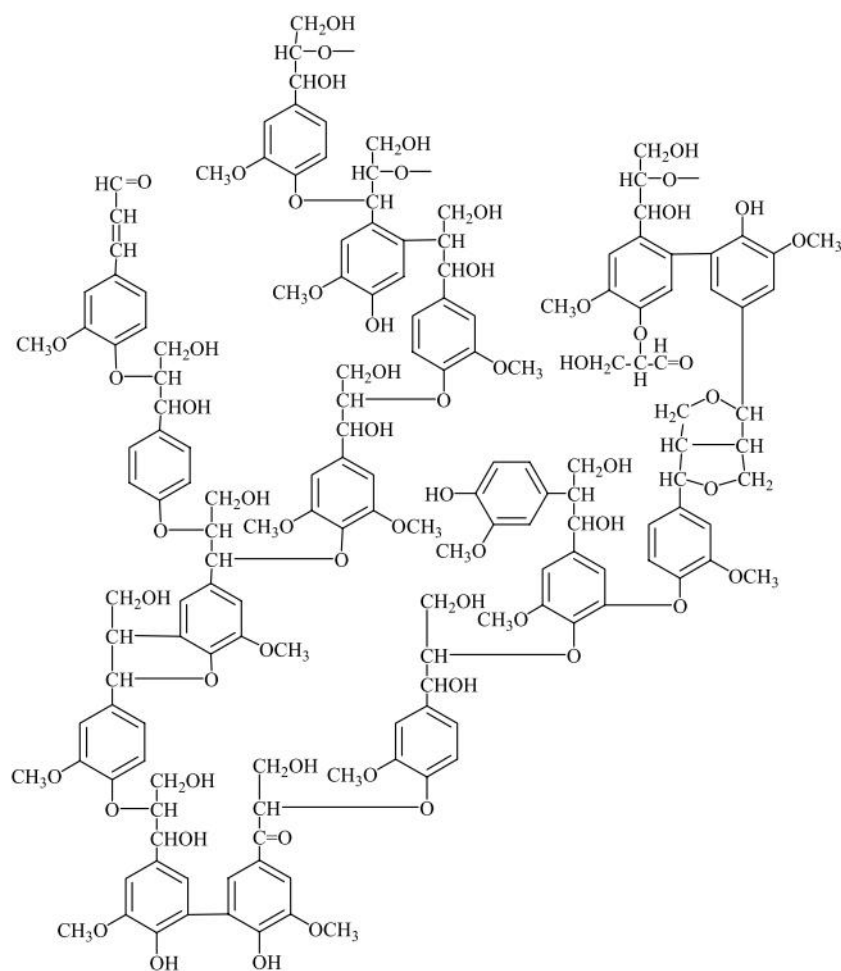


Figure 2-12 : Structure simplifiée d'un fragment de lignine de bois mou.

2.3 Modifications des fibres cellulosiques pour l'application visées

La cellulose, riche en groupements hydroxyle, forme un réseau étendu d'interactions hydrogène, conférant stabilité et faible solubilité. La modification chimique de ces groupements augmente sa réactivité [146], [147]. L'estérification (acétates, nitrates, esters organiques) ajuste l'hydrophobicité et la thermoplasticité des dérivés cellulosiques [147], tandis que l'éthérification, par exemple en carboxyméthylcellulose (CMC) ou hydroxyalkylcelluloses, améliore la solubilité et module les propriétés rhéologiques pour une meilleure intégration dans des matrices polymériques [148]. Les oxydations, médiée par TEMPO ou periodate, introduisent respectivement des fonctions carboxyle ou dialdéhyde, facilitant la nanofibrillation et modifiant l'architecture macromoléculaire [149], [150].

Pour atteindre les objectifs définis au Chapitre 1 : 1.5, l'étape initiale de la procédure adoptée consiste en modification des propriétés physico-chimiques de la pâte kraft, servant de substrat de cellulose. Dans ce contexte, la fonctionnalisation des fibres par phosphorylation représente une approche prometteuse pour améliorer leurs caractéristiques. Puisque l'aérogel constitue l'état final souhaité selon les objectifs fixés, la réduction des fibres phosphorylées à l'échelle nanométrique permet d'optimiser certaines propriétés, notamment la stabilité à long terme, répondant ainsi aux exigences d'une membrane autoportante dotée d'une haute capacité d'absorption d'électrolytes liquides, ainsi que d'une grande stabilité mécanique et thermique. Outre les techniques traditionnelles, divers prétraitements chimiques offrent des perspectives. Cependant, pour des raisons de facilité de manipulation, d'écologie et d'économie, ce travail de recherche retient la combinaison de la mercerisation et de la phosphorylation. Malgré la préférence fréquente pour le séchage supercritique en raison de sa rapidité, la lyophilisation se révèle plus adaptée pour l'aérogel à base de cellulose phosphorylée, permettant de produire de l'aérogel à structure poreuse ouverte, favorable à l'absorption de l'électrolyte liquide liés à l'application prévue.

2.3.1 Phosphorylation des fibres lignocelluloses issues de la pâte kraft

La phosphorylation consiste à greffer des groupes phosphates sur les fibres naturelles afin d'améliorer leurs propriétés. Les stratégies de phosphorylation incluent des approches aqueuses, organiques, mécano-chimiques, par irradiation (plasma ou micro-ondes) et enzymatiques. La voie aqueuse, simple et économique, utilise des agents phosphorés et des catalyseurs pour former des esters phosphates, mais impose des réactions longues et un degré de substitution limité [151]. La voie organique, plus réactive, garantit un greffage homogène via des solvants polaires, mais engendre des coûts élevés et des contraintes de manipulation [152]. L'activation mécano-chimique, exploitant le broyage haute énergie avec des phosphorés solides, favorise un greffage rapide sans solvant, bien que moins précis [153]. L'irradiation améliore l'homogénéité du greffage, mais son coût et ses exigences techniques freinent son adoption [154]. La voie enzymatique, sélective et écologique, reste limitée par le coût des enzymes et l'optimisation des conditions réactionnelles [155], [156].

Le choix d'une méthode dépend d'un compromis entre efficacité, coût et respect environnemental, selon l'application visée. Concernant les réactifs utilisés, les composés phosphorés pentavalents (V), comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le pentoxyde de phosphore (P_2O_5), montrent une forte réactivité permettant des degrés de substitution élevés via un greffage covalent de groupes phosphate (Cell-O-P(O)(OH)_2) ou acide phosphonique (Cell-P(O)(OH)_2). En revanche, les composés trivalents (III), tels que le trichlorure de phosphore (PCl_3), génèrent des groupes phosphites (Cell-O-P(OH)_2) avec une réactivité moindre [157], [158].

Ainsi, le greffage de groupes phosphates par esters de phosphate, privilégié ici pour leurs propriétés tensioactives [159], confère aux fibres de cellulose une ignifugation efficace ainsi que des capacités accrues d'adsorption, répondant précisément aux exigences du projet.

2.3.1.1 Dérivés phosphoriques

Considérant les bienfaits de l'urée, Fatima et al. en 2023, produisirent des microfibrilles de cellulose phosphorylées (CMF) via un procédé de thermocompression (150 °C sous

pression pendant 45 minutes) en présence d'hydrogénophosphate de diammonium $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ et d'urée. Ils remarquèrent une augmentation de la cristallinité des matériaux jusqu'à 91 %, ainsi qu'une amélioration de la stabilité thermique et de l'ignifugation [159].

Conformément aux travaux antérieurs [157], [160], divers dérivés phosphoriques font l'objet d'études dans les procédés de phosphorylation de la cellulose. L'acide phosphorique, précurseur du phosphore pentavalent, constitue un réactif couramment employé dans cette réaction, et la température du procédé représente l'un des paramètres les plus influents. En présence de dérivés azotés comme l'urée ou des bases organiques, la technique nécessite des températures modérées, généralement comprises entre 100 et 200 °C, pendant des durées allant de quelques minutes à plusieurs heures. Ces dérivés azotés agissent à la fois comme catalyseurs et solvants, augmentant la réactivité de la cellulose en modifiant sa structure supramoléculaire sous l'influence des bases azotées [161]. À température ambiante, la cellulose ne réagit pas avec l'acide phosphorique ; elle subit uniquement un gonflement et une dissolution partielle. À des températures élevées, les chaînes polymériques de la cellulose se dégradent, empêchant la réaction de phosphorylation de se produire efficacement.

Pour pallier ces contraintes, Niu et al. (2020) conçoivent une approche visant la production de cellulose microcristalline phosphorylée (PMCC) à 30 °C, sous flux d'azote (N_2), une température nettement inférieure aux températures classiquement employées [91]. Cette stratégie mobilise du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) en combinaison avec l'acide phosphorique (H_3PO_4), le phosphate de triéthyle (TEP) et l'hexanol. Un tel procédé, opérant sans recours à des régimes thermiques élevés, écourte la synthèse de 72 à 48 heures (Figure 2-13). Les fibres nouvellement obtenues montrent des propriétés ignifuges, renforçant leur pertinence dans l'isolation thermique durable. Par ailleurs, l'enrichissement en phosphore de la cellulose microcristalline accentue sa capacité à gélifier en phase aqueuse, offrant un atout considérable pour divers contextes industriels.

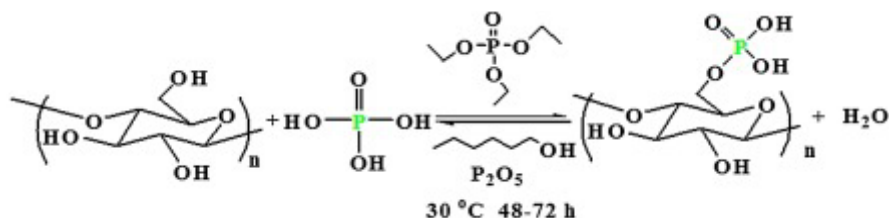


Figure 2-13 : Synthèse de la cellulose microcristalline phosphorylée (PMCC) [162].

Afin d'optimiser l'efficacité de la réaction de phosphorylation tout en réduisant sa durée, Recepoglu et al. ont traité la cellulose avec une solution de NaOH pour exposer davantage les sites fonctionnels [163]. La cellulose ainsi activée subit ensuite une phosphorylation à l'aide d'un mélange d'acide phosphorique, d'hydrogénophosphate diammonique et d'urée en suspension aqueuse. Après élimination de l'eau, la réaction se déroule à 150 °C pendant deux heures, suivant un mécanisme spécifique de phosphorylation illustré à la Figure 2-14. Les fibres de cellulose phosphorylée obtenues démontrent une efficacité remarquable en tant que matériaux adsorbants pour la récupération du lithium dans les solutions aqueuses, démontrant ainsi leur potentiel pour des applications dans le traitement des eaux et la récupération des ressources.

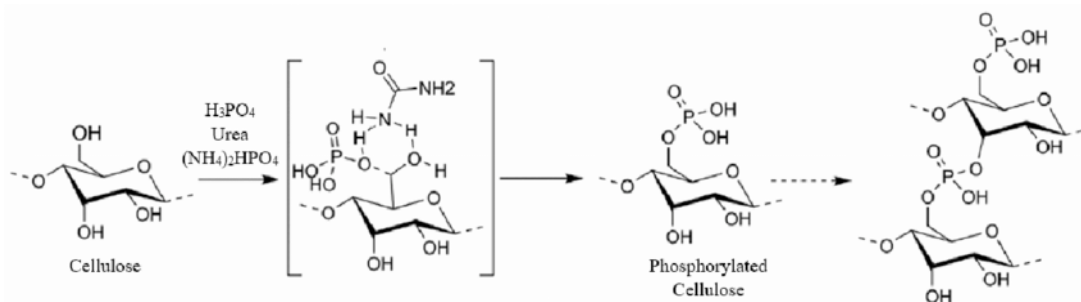


Figure 2-14 : Phosphorylation de la cellulose avec H_3PO_4 en présence d'urée [163].

2.3.1.2 Esters de phosphates

En exploitant le prétraitement à la soude (NaOH), qui augmente la réactivité des fibres, et la réaction en présence d'urée, tout en visant à contrôler le nombre de groupes phosphates anioniques et à réduire les émissions de composés chimiques volatils durant la réaction, le procédé développé par l'équipe de François Brouillette en 2014, se distingue par sa capacité à greffer de manière homogène et contrôlée des groupes phosphates, diminuant le risque de dégradation des fibres [54]. Cette méthode offre plusieurs avantages, notamment une

mise en œuvre simple et un coût réduit [164]. Elle repose sur l'utilisation de l'ester de phosphate à longue chaîne carbonée en combinaison avec de l'urée fondue [165], approche similaire à celle décrite par Inagaki et al. (Figure 2-15) [166].

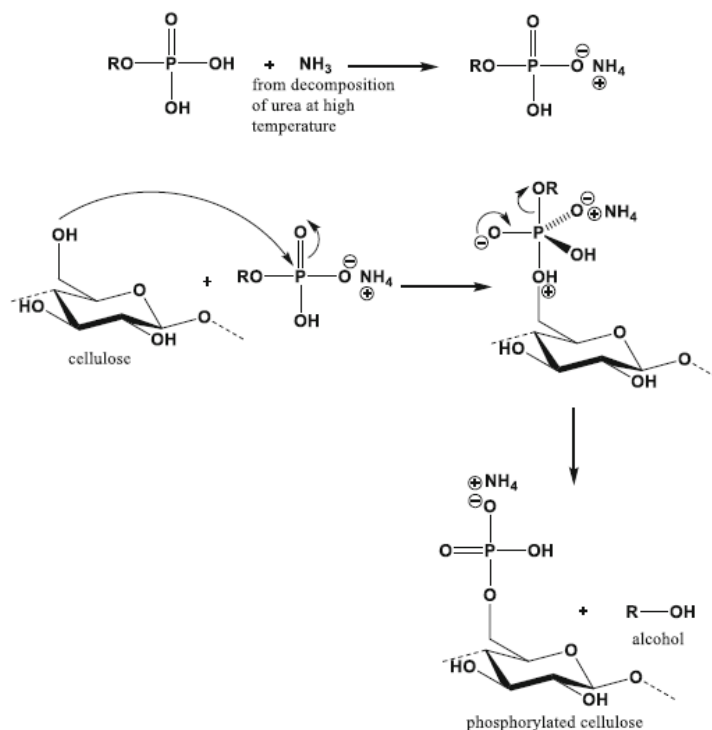


Figure 2-15 : Mécanisme de phosphorylation des celluloses issu de l'ester de phosphate et de l'urée [167].

Les esters de phosphate se forment par l'association d'un groupe phosphate (phosphore pentavalent) avec 1 à 3 groupes hydrocarbonés, reliés par des liaisons P-O-C. Ces esters, incluant des mono et diesters de phosphate, interviennent dans diverses applications industrielles, en particulier dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques, grâce à leurs propriétés détergentes, moussantes, non toxiques et non irritantes pour la peau [168]. Le rapport entre monoesters et diesters dépend des conditions de réaction et du rapport stœchiométrique des réactifs. En général, les monoesters prédominent, car les diesters s'hydrolysent plus facilement, tandis que la formation de triesters reste rare. L'élimination complète des diesters s'avère souvent difficile, laissant des traces dans le mélange final.

Les monoesters de phosphate, amphiphiles par nature, possèdent une tête polaire (groupe phosphate) et une queue apolaire (chaîne carbonée), ce qui leur confère une grande

réactivité (Figure 2-16). Leur synthèse découle de la réaction d'un groupe phosphate avec des alcools gras contenant entre 8 et 18 atomes de carbone. Les sources couramment utilisées pour la synthèse de ces esters incluent le pentoxyde de phosphore (P_2O_5), l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$), l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) et l'acide polyphosphorique ($[HO(P(O)(OH)O]_nH$), ou encore des combinaisons de ces sources [169]. Une fois la chaîne hydrocarbonée suffisamment longue, ces esters acquièrent des propriétés amphiphiles, avec une partie hydrophile (groupe phosphate) et une partie hydrophobe (chaîne aliphatique).

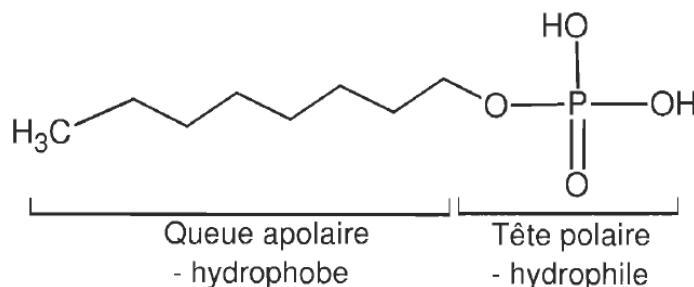


Figure 2-16 : Caractère amphiphile des monoesters de phosphate avec une chaîne de dix atomes de carbone [170].

2.3.2 Nano-fibrillation issue de la mercerisation combinée avec la phosphorylation

En raison de ses propriétés physicochimiques exceptionnelles, sa biocompatibilité et sa haute résistance mécanique, la nanocellulose suscite un intérêt scientifique croissant et apparaît comme un matériau prometteur dans une multitude de domaines d'application des nanomatériaux, comme les biomatériaux, les emballages durables et les dispositifs de stockage d'énergie. Cependant, les méthodes traditionnelles de production de nanofibrilles de cellulose demeurent énergivores et coûteuses, limitant ainsi leur exploitation à grande échelle. Cette problématique conduit à privilégier des prétraitements chimiques et physico-chimiques plus efficaces, comme l'hydrolyse acide, l'ionisation de surface, les approches enzymatiques, la dissolution et l'oxydation [131], [171].

Pour réduire l'impact énergétique des procédés de production de nanocellulose, l'oxydation TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy) sert de prétraitement chimique largement utilisé. Ce mécanisme transforme les groupes hydroxyles en acides carboxyliques sans altérer la structure des nanofibrilles [172]. Barbash et al. (2022)

obtiennent de la nanocellulose après une oxydation TEMPO de 2 à 24 heures, suivie d'un traitement ultrasonique de 10 à 30 minutes [173]. Malgré son efficacité, cette méthode impose des durées prolongées et soulève des inquiétudes toxicologiques [172].

Afin d'intégrer une fonctionnalisation phosphatée, Gao et al. (2023) développent une stratégie de pré-phosphorylation de la cellulose microcristalline (MCC). Leur approche combine trempage, séchage, cuisson dans un mélange $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: urée : MCC (1 : 0,3 : 1,2), puis un durcissement thermique à 150 °C pendant 30 minutes. Ce procédé introduit directement des groupements phosphates avant nanofibrillation, produisant des P-CNC à forte charge anionique. Ces nanocristaux affichent des propriétés ignifuges renforcées, une stabilité thermique accrue et une dispersion colloïdale optimisée, tout en diminuant la consommation d'énergie et de réactifs [174]. Néanmoins, cette méthode élimine majoritairement les zones amorphes et conserve les régions cristallines, ce qui limite la flexibilité des membranes.

Pour répondre à cet enjeu, Ghanadpour et al. (2015) explorent la phosphorylation de fibres avec $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en présence d'urée. L'ajustement du pH à 9,5 via NaOH 1 M assure une dissociation complète des groupes carboxylate et phosphate. Une suspension concentrée à 2 % soumise à l'homogénéisation haute pression conduit alors à des nanofibres de cellulose phosphorylée [70]. De leur côté, Martins et al. démontrent que le prétraitement par phosphate monoammonique ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) réduit la consommation d'énergie de 69 à 73 % pour la production de micro- et nanofibres de cellulose [175]. Ces résultats orientent vers une stratégie combinant mercerisation et phosphorylation.

Le traitement alcalin par mercerisation, appliquant une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, expose les groupes hydroxyles de la cellulose (-OH, Figure 2-17), modifie la structure cristalline, provoque un gonflement irréversible et restructure la morphologie des parois cellulaires, qu'elles soient natives ou phosphorylées [175], [176]. En parallèle, la phosphorylation avec un ester de phosphate et de l'urée fondue introduit de façon contrôlée des groupes phosphates (PO_4^{3-}), accroît l'hydrophilie et améliore la réactivité chimique des fibres [177], conformément aux principes exposés au Chapitre 2 : 2.3.1.2.

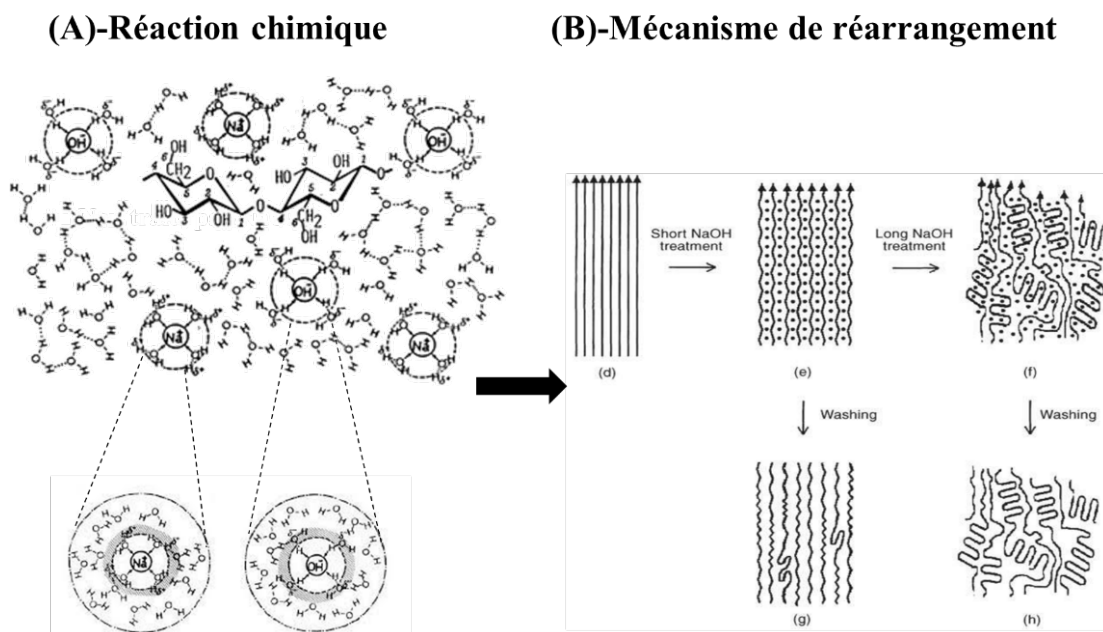


Figure 2-17 : Mercerisation de la fibre cellulosique sous l'action de NaOH [176], [178]: (d) Phase initiale (e) Phase de contact entre la fibre et NaOH (f) Phase de gonflement (g) et (h) .

2.4 Aérogels à base des fibres de cellulose

L'aérogel, parfois désigné comme mousse ou éponge, représente un matériau où le liquide d'un gel/hydrogel se voit remplacé par du gaz. Ce matériau se distingue par une densité extrêmement faible, allant de 0,001 à 0,2 g/cm³, une structure poreuse hautement interconnectée (≥ 90 % de porosité) avec des pores de 2 à 50 nm de diamètre, et une surface spécifique élevée, comprise entre 200 et 600 m²/g [179].

L'aérogel synthétique, léger et poreux, se produit principalement via la méthode sol-gel. Ce procédé implique la formation d'une suspension colloïdale ou d'une solution de monomères, solidifiée et séchée par la suite pour créer une structure tridimensionnelle solide. La classification des aérogels s'effectue selon leur origine : inorganiques (oxydes, chalcogénures, métaux), organiques (carbone, polymères) ou composites (mélanges d'oxydes métalliques et autres matériaux) [180].

L'aérogel à base de cellulose suscite un vif intérêt en raison de sa disponibilité abondante, de sa nature renouvelable, de sa biodégradabilité et de son faible coût, attirant ainsi

l'attention de nombreux chercheurs [181], y compris la présente étude. Ce matériau convient particulièrement à une large gamme d'applications, notamment dans le traitement des polluants [182], [183], l'isolation thermique [184], [185], le stockage d'énergie et les capteurs [186].

La production des aérogels de cellulose suit un processus en plusieurs étapes. Elle débute par la dissolution de la cellulose dans des solvants appropriés, comme la solution NaOH/urée. Après cette étape vient la gélification et la formation des pores, souvent obtenues via la nanofibrillation en suspension colloïdale, une solution de monomères ou une solution de polymères prêts à l'emploi. Les chaînes polymériques se lient ensuite par des interactions intermoléculaires, telles que les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes, formant ainsi un réseau tridimensionnel. L'étape suivante, nommée échange de solvant (ou ésolvatation), remplace le solvant de dissolution de la cellulose par un non-solvant, généralement de l'eau, permettant d'ajuster la structure du réseau poreux avant la phase de séchage du gel [179]. Notons que cette méthode s'applique aux aérogels de cellulose II, où la sublimation de l'eau congelée s'effectue à partir d'un hydrogel. En revanche, pour la cellulose I, comme dans ce projet, la sublimation se réalise directement à partir d'une suspension de nanocellulose.

Le séchage constitue une étape déterminante, influençant directement la porosité et la surface spécifique du matériau [187], [188]. Cette phase vise à préserver la structure poreuse tout en éliminant le solvant et/ou le non-solvant de manière contrôlée, sans provoquer de contamination, afin de garantir les propriétés structurelles et fonctionnelles optimales de l'aérogel. Malgré l'existence de diverses méthodes de séchage, le séchage supercritique et la lyophilisation apparaissent comme les techniques les plus fréquemment exploitées et recommandées dans la littérature. Le principe de base du procédé demeure essentiel pour produire des aérogels légers et poreux [188], [189]. La Figure 2-18 illustre ce processus en détail.

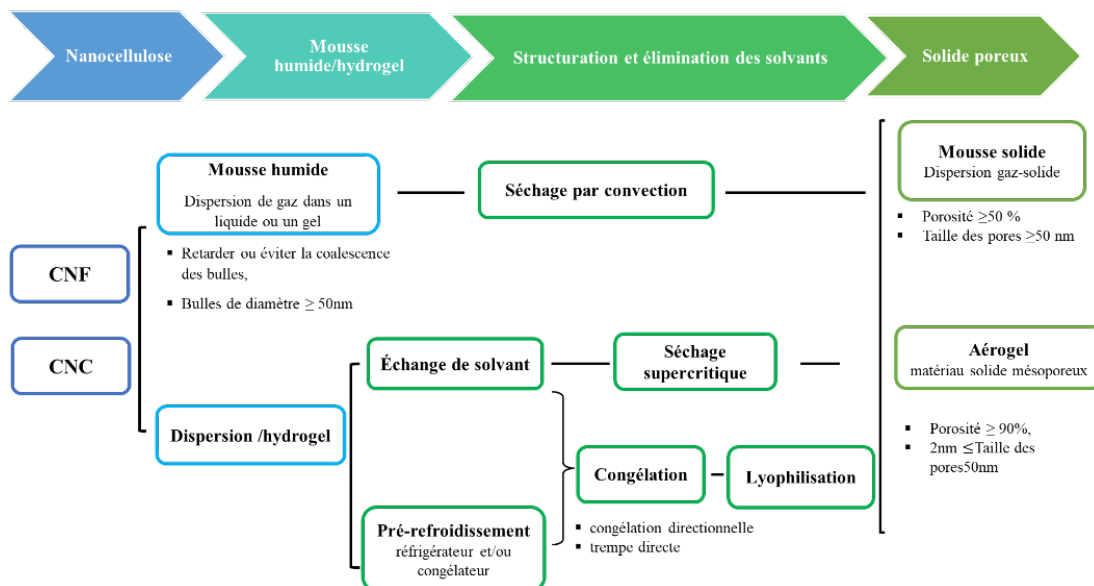


Figure 2-18 : Processus de la production des mousses et aérogels à base de nanocellulose (terminologie et transformation) [78].

2.4.1 Séchages supercritiques

Le séchage supercritique constitue une technique efficace pour générer une structure poreuse tridimensionnelle en remplaçant l'eau résiduelle d'un hydrogel par du CO_2 supercritique. Cette méthode élimine le liquide des pores sans dégrader la structure tridimensionnelle de l'aérogel cellulosique. Avant le séchage, l'immersion des gels humides dans des solvants intermédiaires, comme l'éthanol ou l'acétone, miscibles avec le CO_2 supercritique, s'avère nécessaire. Cette étape empêche la formation d'une interface liquide-vapeur, réduit les risques de ménisque et de pression capillaire, préservant ainsi la structure poreuse fine après séchage [190], [191].

Pour optimiser ce processus, l'ajustement précis de la pression (généralement entre 10 et 12 MPa) et du taux de décompression s'impose, une décompression lente favorisant la formation d'aérogels de haute qualité [179]. L'utilisation courante du CO_2 comme fluide supercritique s'explique par sa faible toxicité, son coût abordable et son efficacité. Cependant, cette technique demeure rarement adoptée en raison de la complexité et du coût élevé de l'équipement requis. De plus, malgré la capacité du séchage supercritique à préserver la structure poreuse, Kiran et al. en 2022, démontrent qu'il engendre souvent des

aérogels à pores fermés [192]. Cette configuration s'avère peu propice à l'absorption et à la rétention d'électrolyte liquide, limitant le transport ionique au sein de la membrane, ce qui compromet l'efficacité dans des applications comme les batteries lithium-ion.

2.4.2 Séchage par lyophilisation

Compte tenu de la complexité, de la toxicité du CO₂ et des coûts élevés associés au séchage supercritique, la lyophilisation a été retenue pour ce travail de recherche. Bien que ce procédé produise généralement des cryogels plutôt que des aérogels, l'optimisation des techniques de congélation permet d'obtenir des cryogels aux propriétés comparables à celles des aérogels. Un refroidissement lent à -20 °C génère des pores de grande taille, une structure irrégulière et une ségrégation du solvant après sublimation [179]. En revanche, une congélation rapide des gels de nanofibrilles de cellulose, effectuée à l'aide d'azote liquide, favorise la formation de structures isotropes poreuses en mousse, limitant la croissance des cristaux de glace et créant ainsi des pores fins et uniformes. Cette approche confère au matériau légèreté et haute capacité d'absorption, répondant ainsi aux critères d'un aérogel [179].

Cette technique offre l'avantage de générer des pores ouverts, facilitant l'absorption de l'électrolyte et le transfert ionique. Elle évite également l'usage de solvants pouvant interagir avec les ions conducteurs de l'électrolyte liquide, comme précisé au Chapitre 2 : 2.4.1. Bien que plus lente que le séchage supercritique, la lyophilisation représente une option plus simple, économique et écologique, alignée sur les objectifs du projet. De plus, elle s'impose couramment en biochimie, pharmacologie et dans l'industrie alimentaire pour stabiliser les échantillons à long terme, assurant ainsi une longue durée de vie aux membranes produites.

Le lyophilisateur fonctionne en congelant les échantillons, puis en appliquant un vide pour sublimer le solvant ou liquide congelé, souvent après un traitement à l'azote liquide. Ce procédé préserve la structure et les propriétés des matériaux en sublimant directement le solide vers un état gazeux sous vide, tout en maintenant la porosité et la texture du gel polymérique à base de cellulose [193].

Dans cette optique, Fukun et al. en 2020, ont élaboré de l'aérogel à partir de cellulose microcristalline phosphorylée (PMCC), en gélifiant une dispersion de PMCC dans l'eau avant lyophilisation. Leurs résultats montrent que la déshydratation des groupes phosphate, combinée à la carbonisation catalytique et à la préservation de la structure en réseau, améliore significativement les performances des aérogels PMCC en tant que retardateurs de flamme et dans la suppression des gaz toxiques, surpassant la cellulose microcristalline non modifiée [162]. S'inspirant de cette approche, notre méthode privilégie une dispersion de l'hydrogel par agitation mécanique dans de l'eau à température ambiante (25 °C), suivie d'une congélation rapide à l'azote liquide, sans recours à des solvants.

2.5 Récapitulation

Ce chapitre explore les références relatives aux principaux axes de notre thèse, structurant l'analyse en trois sections pour couvrir chaque domaine de manière exhaustive :

La première section présente les batteries lithium-ion, détaillant leurs mécanismes de fonctionnement et les rôles des composants clés, notamment l'électrolyte et les électrodes. L'intérêt des électrolytes polymériques biosourcés par rapport à ceux issus de sources fossiles et aux électrolytes classiques est souligné. En se basant sur des critères comme la disponibilité des matériaux, le coût et l'analyse de faisabilité fondée sur la littérature, le choix des polysaccharides (lignocellulose issue de la pâte kraft) comme substrat se justifie.

La deuxième section focalise sur la modification des fibres lignocellulosiques, en particulier la préparation de fibres kraft fortement chargées et la production de fibres à l'échelle nanométrique. Un examen des différentes méthodes de phosphorylation rapportées dans la littérature est réalisé, notamment celles basées sur des dérivés d'acide phosphorique, des esters de phosphate, ainsi que la préparation de fibres oxydées et sulfonées. Pour limiter l'utilisation de réactifs corrosifs et éviter les processus énergivores, une nouvelle approche de nanofibrillation est proposée, combinant phosphorylation et mercerisation, exploitant l'hydrophilie accrue et le gonflement des fibres.

La troisième section examine les différentes stratégies pour la production d'aérogels à base de cellulose. Après identification des propriétés essentielles et des étapes clés de la production, une comparaison des diverses techniques de séchage est effectuée. Malgré la

préférence pour le séchage supercritique au CO_2 en raison de sa rapidité et de son efficacité, des inconvénients subsistent, notamment la formation d'aérogels à pores fermés, ainsi que des coûts et une complexité élevée. Pour répondre à ces défis, la lyophilisation est choisie, alternative permettant de produire des aérogels à pores ouverts, avec une structure fine et régulière, améliorant la capacité d'absorption d'électrolyte liquide et facilitant le transport ionique au sein de la cellule des batteries.

Chapitre 3 : Matériel et méthodes

Ce chapitre apporte un éclaircissement sur les méthodologies, en exposant les protocoles expérimentaux, les matériaux et les réactifs mobilisés pour l'évaluation des propriétés fonctionnelles des matériaux, conformément aux objectifs du projet 1.5, dont le Chapitre 4 présente les résultats. La modification des fibres lignocellulosiques commence par une phosphorylation impliquant la synthèse d'un ester phosphate à longue chaîne carbonée, réalisée en présence d'urée fondue dans un four à vide muni d'un système d'évacuation et de piégeage des sous-produits gazeux. Selon le protocole, les fibres phosphorylées, avec ou sans prétraitement, subissent ensuite une mercerisation induisant un gonflement structural, favorable à la nanofibrillation mécanique.

La mise en forme de l'hydrogel à base de nanofibres phosphorylées procède par cryo-solidification à l'azote liquide, suivie d'une lyophilisation générant un aérogel à architecture poreuse tridimensionnelle. L'imprégnation par un électrolyte liquide confère à cette structure la conductivité ionique requise pour fonctionner comme membrane autoportante bifonctionnelle, jouant le rôle de séparateur et d'échangeur d'ions.

3.1 Réactifs et produit chimiques utilisés

Dans le cadre de l'approche expérimentale modifiant les fibres lignocellulosiques, les procédés appliqués incluent l'estérification, la phosphorylation, la nanofibrillation et la production d'aérogels par lyophilisation. Conformément aux objectifs définis, divers réactifs et produits chimiques apparaissent dans le Tableau 3-1.

Tous les réactifs proviennent directement des fabricants, sans subir de purification supplémentaire, garantissant ainsi une reproductibilité et une cohérence optimales des résultats.

Tableau 3-1 : Liste des réactifs utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Pureté	Origine
Pâte kraft			Kruger Wayagamack
1-Décanol	C ₁₀ H ₂₂	98%	Sigma-Aldrich
Pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	99%	Sigma-Aldrich
Urée	CH ₄ N ₂ O	98%	Sigma-Aldrich
Heptamolybdate d'ammonium	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O _{24,4} H ₂ O	99%	Sigma-Aldrich
Sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	98%	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98%	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30%	Sigma-Aldrich
Solution d'hexafluorophosphate de lithium dans le carbonate d'éthylène et le carbonate de diméthyle	LiPF ₆ (EC/DMC=50/50 ; 1.0M)	98%	Sigma-Aldrich
Azote liquide			UQTR

3.2 Méthodologie

En réponse à l'objectif central de ce projet, centré sur la conception d'une membrane à base de fibres lignocellulosiques dérivées de pâte kraft papetière, des modifications ciblées s'imposent pour satisfaire les critères spécifiques liés aux membranes aérogels mésoporeuses à pores ouverts : flexibilité, stabilité et endurance face aux températures extrêmes, tant élevées que cryogéniques. Ces propriétés visent à garantir une intégration performante dans les systèmes de batteries, tout en optimisant la sécurité et la viabilité économique. À cette fin, le plan expérimental se structure en trois grands volets distincts, présentés à la Figure 3-1.

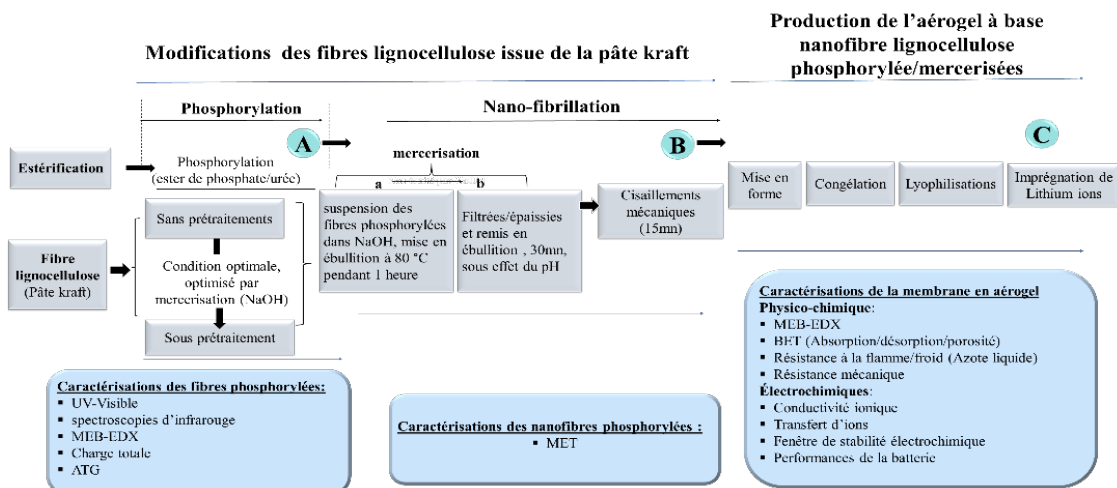


Figure 3-1 : Présentation succincte du cadre méthodologique utilisé dans cette étude.

3.2.1 Optimisation chimique des groupements phosphates sur les fibres lignocellulosiques

L'étude engage une première étape de modification chimique des fibres par phosphorylation. Cette opération débute par la synthèse d'un ester de phosphate, sélectionné comme précurseur phosphaté pour les réactions de greffage. En s'appuyant sur la méthodologie décrite par Shi et al. [54], le système réactionnel se compose de 200 mL de 1-décanol (158,28 mmol, soit 2 équivalents, représentant 53,1 % en proportion molaire), dans lequel s'introduit progressivement du pentoxyde de phosphore (74,11 g, soit 141 mmol, correspondant à 1 équivalent ou 37,6 %). L'ajout contrôlé de 2,54 mL d'eau (18 mmol, soit 1 équivalent ou 9,3 %) complète la formulation. Le mélange réagit sous agitation constante à une température stabilisée entre 70 et 80 °C pendant 7 heures (Figure 3-2).

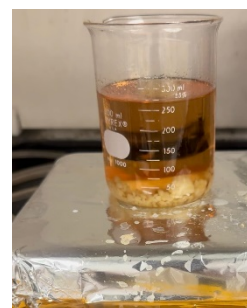
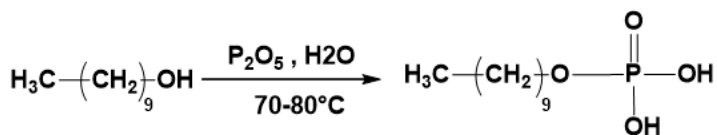


Figure 3-2 : Synthèse de l'ester de phosphate.

La phosphorylation des fibres s'effectue ensuite en ciblant les groupements hydroxyles de la cellulose, par incorporation séquentielle de l'ester de phosphate précédemment synthétisé (utilisé sans aucune purification : 1, 2, puis 3 équivalents, respectivement), en présence d'urée fondue (17 équivalents) jouant un rôle de catalyseur de condensation. Le mélange homogène fibre-réactifs s'introduit dans un four ventilé, maintenu à 150 °C, équipé d'un dispositif d'évacuation et de piégeage des sous-produits gazeux, pour une durée de 3 heures.

Après l'identification du ratio optimal en variant le taux de l'ester phosphate (soit 3 équivalents) précédemment, le taux de phosphorylation ensuite optimisé à l'aide d'un prétraitement par mercerisation. Afin d'augmenter l'accessibilité des sites hydroxyles à la phosphorylation, ce dernier se fait à l'aide d'une suspension de fibres (1 % en masse) dans une solution de NaOH (prédéfini en 17 %) s'opère dans un ballon immergé dans un bain d'huile à 90 °C pendant 1 heure) [176], [178]. Les fibres sont ensuite séchées, puis phosphorylées aux mêmes conditions que l'optimale (soit 3 équivalents de l'ester de phosphate et 17 équivalents d'urée). À l'issue de la réaction, toutes les fibres phosphorylées subissent plusieurs lavages successifs avec de l'eau et de l'éthanol afin d'éliminer les résidus non réagis, puis un séchage contrôlé en étuve. Une fois stabilisées, elles se conservent sous atmosphère sèche en vue des manipulations expérimentales ultérieures (Figure 3-3).

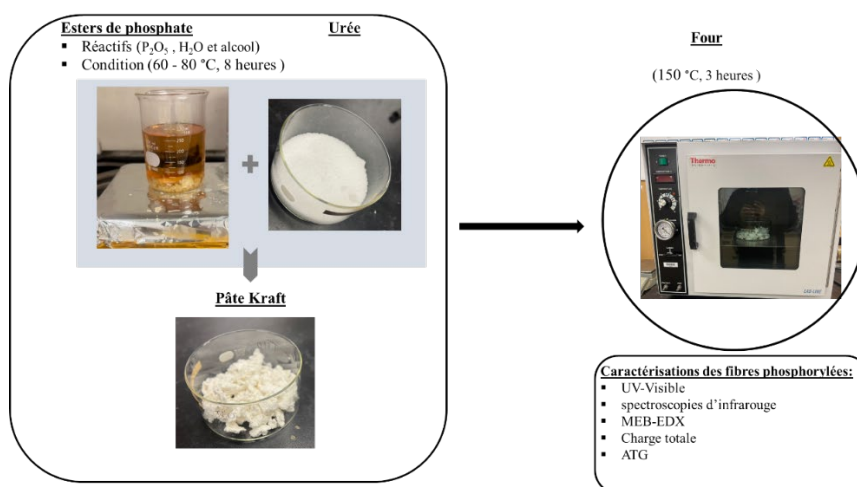


Figure 3-3 : Présentation schématique des processus de la phosphorylation des fibres issue de la pâte kraft.

3.2.2 Désintégration nanofibrillaire induite par mercerisation alcaline des fibres phosphorylées

Par mercerisation en solution plus concentrée de NaOH (21 % en masse), un traitement de gonflement intensif s'applique aux fibres précédemment phosphorylées, pendant 30 minutes. La pâte fibreuse obtenue passe ensuite par filtration et épaississement, afin d'atteindre une consistance finale d'environ 2,5 %. En raison du pouvoir tampon des groupements phosphate et de la large gamme de stabilité en acidité, un ajustement du pH s'impose à une valeur inférieure ou égale à 11. Cette plage, identifiée comme optimale pour la transparence et la viscosité des nanofibres, repose sur les observations de Noguchy [194]. Sur cette base, les fibres épaissies subissent une cuisson complémentaire à 80 °C pendant 30 minutes, sous l'influence du pH préajusté entre 10 et 11,5 à l'aide de NaOH. Ce traitement thermique sous contrôle basique complète la structuration souhaitée [194],[195] et [196].

Pour finaliser le procédé, les fibres sont cisailées mécaniquement à l'aide d'un mélangeur de fibres de laboratoire à 4000 tours/min (SLVERSON, L4RT-A), pendant 15 minutes (Figure 3-4). Selon l'application envisagée, la consistance des nanofibres obtenues peut être ajustée en laissant l'eau excédentaire s'évaporer sur une plaque chauffante ou en ajoutant une certaine quantité d'eau, puis en homogénéisant la suspension.

Mercerisations

- 80°C
- 1^{er} : solution de NaOH 17% en poids /fibres, 1 heure
- 2^{ème} : Filtrées, épaissies à 2,5%, avec pH (10, 10.5, 11 et 11.5), 30 minutes

Cisaillements mécaniques

- 4000 tours /minute
- 15 minutes

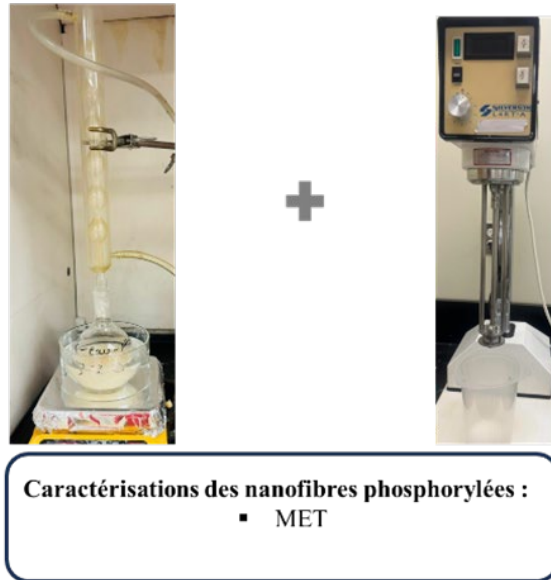


Figure 3-4 : Présentation schématique de la production de la nanofibre sous prétraitement de la mercerisation, suivi de traitement mécanique.

3.2.3 Structuration aérogelique et intégration fonctionnelle de la conductivité ionique dans la matrice membranaire

Comme illustré à la Figure 3-5, la préparation des aérogels repose sur un hydrogel à base de cellulose, constitué de microfibrilles et de nanofibrilles mercerisées et phosphorylées issues de pâte kraft, présentant une teneur en eau d'environ ~75 % (la procédure de préparation détaillée est décrite dans la référence [197]). Le moulage de l'hydrogel sur une plaque de verre, suivi d'un mouvement de rotation négligeable, permet un étalement homogène ainsi qu'une dispersion uniforme du réseau fibreux. Les films obtenus sont ensuite soumis à une congélation rapide par immersion dans l'azote liquide.

Le séchage des hydrogels congelés est réalisé par lyophilisation (LABCONCO FreeZone 4.5) à - 50 °C, permettant l'élimination de l'eau par sublimation tout en préservant

l'intégrité de la structure poreuse. Le procédé est conduit sous des conditions de vide contrôlées : les échantillons à base de microfibrilles sont séchés sous un vide d'environ 10 Pa, désignés sous l'appellation MicroVac10, tandis que les hydrogels à base de nanofibrilles sont séchés sous des niveaux de vide compris entre 10 et 40 Pa, notés NanoVac10, NanoVac20, NanoVac30 et NanoVac40. Une durée de lyophilisation de 24 h permet d'obtenir les membranes d'aérogels finales.

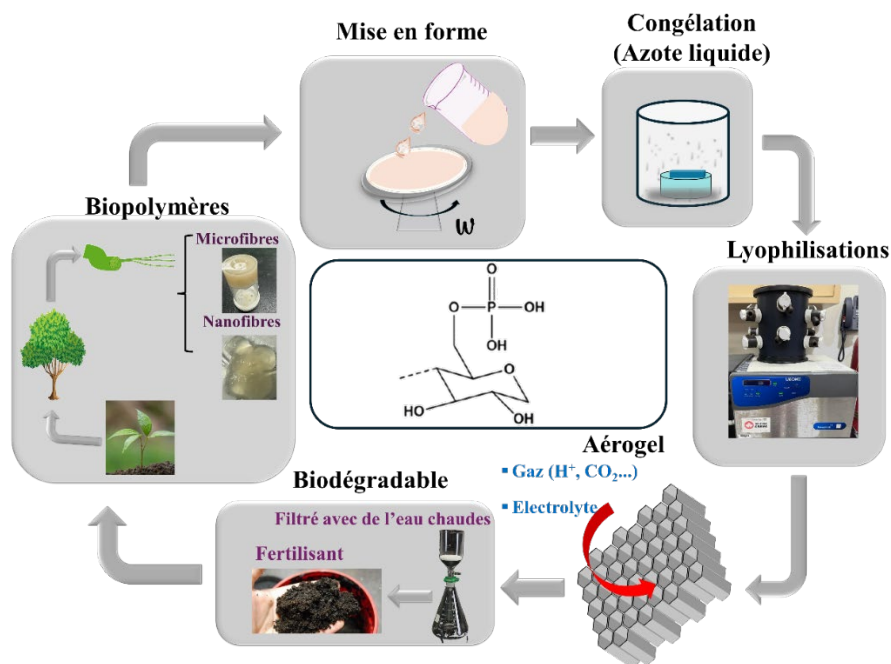


Figure 3-5 : Illustration du procédé sur la production de l'aérogel.

3.3 Caractérisations

3.3.1 Analyses physico-chimiques des fibres modifiées

3.3.1.1 Identification les fonctions chimiques par les spectroscopies d'infrarouge

L'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) constitue une méthode puissante pour identifier les fonctions chimiques présentes et détecter les modifications structurales induites par la phosphorylation. Cette technique, basée sur les vibrations moléculaires, repose sur l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde infrarouges par les liaisons chimiques au sein des molécules. La nature des atomes, des liaisons (simples, doubles) et leur environnement chimique influence

directement les bandes spectrales observées, permettant de différencier les groupes fonctionnels spécifiques.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre FTIR Thermo is10 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), équipé d'une cellule à réflexion totale atténuée (ATR), dans une plage spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} . L'unité utilisée, le nombre d'ondes (cm^{-1}), est préférée à la longueur d'onde en raison de sa proportionnalité directe avec l'énergie. Bien que cette méthode puisse fournir des informations qualitatives et semi-quantitatives, l'objectif principal ici demeure l'identification qualitative des bandes caractéristiques liées à l'introduction des groupes phosphates. Cette approche permet d'évaluer l'efficacité des réactions de phosphorylation en mettant en évidence l'apparition ou la modification de bandes spécifiques.

3.3.1.2 Détermination du taux de phosphore par UV-visible et EDX

La spectroscopie UV-visible repose sur l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde par les espèces chimiques en solution, provoquant des transitions électroniques caractéristiques. L'échantillon, dissous dans un solvant approprié, subit une irradiation dans la plage spectrale 200–750 nm. Chaque molécule absorbe à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui entraîne une atténuation mesurable de l'intensité lumineuse transmise. L'absorbance correspond à la différence d'intensité entre le faisceau incident (solvant seul) et celui traversant la solution contenant l'analyte, permettant ainsi la quantification des espèces présentes.

Dans le cadre du présent travail, la détermination du pourcentage de phosphore par EDX détaillé à 3.3.2.1 et UV-visible dans les fibres phosphorylées s'appuie sur une méthode en deux étapes [198].

La première étape implique la digestion complète de la matrice organique. Un échantillon de 0,5 g de fibres kraft phosphorylées séchées rejoint un bécher haut de 150 mL. L'ajout de 10 mL d'acide sulfurique concentré, suivi d'un recouvrement à l'aide d'un verre de montre, amorce la dégradation. Une digestion passive à température ambiante pendant 30 minutes précède un chauffage contrôlé à 60 °C durant 15 minutes, tout en maintenant une agitation rotative douce. Par la suite, un ajout progressif de 10 mL de peroxyde

d'hydrogène à 30 %, en aliquotes via une pipette Pasteur, complète l'oxydation. Une fois l'ajout et la réaction complète du peroxyde, un apport d'eau déionisée complète le volume jusqu'au trait de 75 mL, en veillant à un rinçage rigoureux des parois du bécher et du verre de montre. Un chauffage du mélange à ébullition pendant 10 minutes finalise le traitement, suivi d'un refroidissement. Le transfert de la phase aqueuse dans une fiole jaugée de 100 mL précède le complément au trait à l'eau déminéralisée.

La deuxième étape s'articule autour d'un développement colorimétrique, dans lequel les ions phosphates présents (en milieu acide sulfurique concentré) réagissent avec l'heptamolybdate d'ammonium, générant des complexes bleus à absorbance proportionnelle à la concentration en ions phosphates. La courbe d'étalonnage (Figure 3-6) repose sur des solutions standards préparées entre 3 et 60 ppm de phosphore. Chaque solution standard, dans une fiole jaugée de 10 mL, résulte du mélange suivant : KH_2PO_4 (150 ppm), 2 mL d'acide sulfurique (1 M), 0,5 mL d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (0,055 M), 1 mL de sulfite de sodium (10 % ; m/v), puis ajustement du volume avec de l'eau distillée. Après un repos de 24 heures, les échantillons subissent une lecture à 715 nm à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (HACH DR/4000 U), longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du complexe phosphomolybdique.

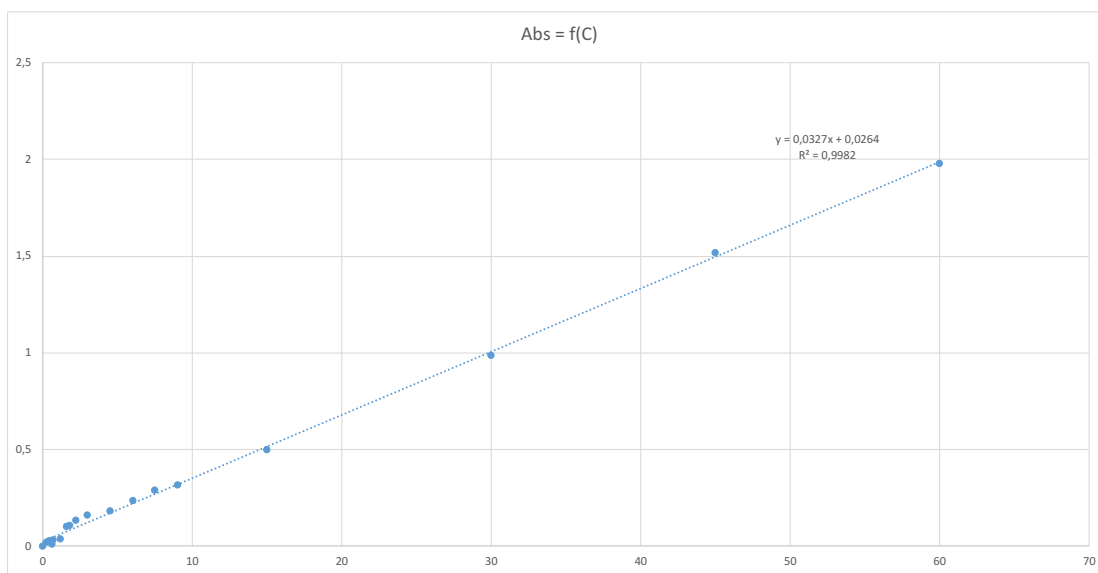


Figure 3-6 : Courbe d'étalonnage pour la détermination du taux de phosphore par spectroscopie UV-Vis.

$$m_f = V_f \times \frac{m_d}{V_d} \quad (3.1)$$

m_f : masse de fibres dans la fiole UV-visible en mg

V_f (Volume de solution de fibres digérées) = 0.125 ml

m_d (Masse de fibres digérées) = 500 mg

V_d (Volume de la fiole) = 100 ml

$$m_p = \frac{[H_2PO_4^-] \times V_c \times M_p}{M(H_2PO_4^-)} \quad (3.2)$$

m_p : masse de phosphore dans la fiole l'analyse UV-visible en mg

$H_2PO_4^-$: concentration des Ions $H_2PO_4^-$ en mg/L

V_c (Volume de la cuve en L) = 10 ml

M_p (Masse molaire du phosphore) = 30.97 g/mol

$M(H_2PO_4^-)$ = 97 g/mol

$$\text{Taux de phosphore} = \frac{m_p}{m_f} \times 100 \quad (3.3)$$

Le degré de substitution des groupes phosphates (DS_P) se calcule en utilisant [199]:

$$DS_P = \frac{162 \times P\%}{3100 - (80 \times P\%)} \quad (3.4)$$

3.3.1.3 Détermination de la charge totale par titrage conductimétrique et visualisation du point de plateau

La charge totale des fibres phosphorylées se détermine par titrage conductimétrique. Pour ce faire, la protonation complète des groupes phosphates s'obtient grâce à deux lavages successifs de fibres phosphorylées dans HCl (0,1 N) pendant 30 min, suivis d'un séchage 24 h à température ambiante. Ensuite, 0,5 g de pâte kraft phosphorylée-H⁺ se disperse dans 500 mL d'eau additionnée de 5 mL de NaCl (0,5 M). Le titrage s'effectue avec un dosimètre conductimétrique Thermo Orion modèle 150 (Thermo Fisher Scientific) couplé à un titrateur automatique Dosimat 765 (Metrohm Brinkmann) utilisant NaOH 0,1 N comme titrant. La courbe conductivité / volume du titrant permet le calcul de la teneur en charge (CC) selon l'équation (3.5) :

$$CC(mm\text{ol}.Kg^{-1}) = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m} \times 10^6 \quad (3.5)$$

Où C_{NaOH} désigne la concentration de NaOH (mol L⁻¹), V_{NaOH} représente le volume de NaOH ajouté (L) correspondant à la surface du plateau, et m (g) indique le poids des échantillons phosphorylés [200], [201]. Le paramètre de teneur en charge se définit comme indicateur du degré de phosphorylation.

3.3.1.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET, Philips EM208S) sonde des échantillons minces (< 100 nm) à haute résolution grâce à un faisceau d'électrons accélérés (60 - 300 kV). Les modes champ clair et champ sombre révèlent respectivement le contraste masse-épaisseur, la structure cristalline et les défauts, tandis que les analyses EELS (Electron Energy- Loss Spectroscopy) et EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) délivrent une identification chimique et une cartographie élémentaire à l'échelle nanométrique.

Pour l'examen des nanofibres de cellulose, une suspension diluée à 0,05 % en poids se dépose sur des grilles de cuivre de 400 mesh revêtues de formvar/carbone ; un contraste négatif se développe par acétate d'uranyle 1 % (p/v) durant 60 secondes. L'échantillon

s'évapore à température ambiante avant l'acquisition des images, prises avec une tension d'accélération de 80 kV, permettant mesure précise du diamètre et évaluation morphologique des nanofibres.

3.3.2 Caractérisation de la membrane en aérogel

3.3.2.1 Propriétés morphologiques déterminé par microscopie électronique à balayage couplé avec la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB, Hitachi VP-SEM SU1510) constitue une méthode d'imagerie par réflexion générant des clichés à résolution nanométrique, généralement annoncée entre 0,4 nm et 20 nm pour les instruments actuels [42]. Le procédé repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface étudiée : les électrons, émis en continu, balayent l'aire choisie ; les collisions élastiques dominantes renvoient des électrons rétrodiffusés qui subissent une légère perte d'énergie. Un détecteur capte ces particules dont l'angle de réflexion reproduit l'angle d'incidence et reconstitue ainsi la topographie de l'échantillon.

Certaines interactions expulsent des électrons internes, créant des lacunes électroniques. Des électrons externes comblent ces vacances, libérant l'énergie nécessaire pour expulser un second électron, nommé électron Auger. Un détecteur dédié enregistre ces signaux dont l'énergie, spécifique à chaque élément, fournit une signature chimique de la surface.

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX ou EDS, Oxford Instruments X-max, 20 mm²) repose sur la détection de ces rayons X émis. Un détecteur placé dans la chambre du MEB enregistre l'intensité et l'énergie des photons émis, permettant d'identifier qualitativement et quantitativement les éléments présents dans la zone analysée. Le couplage MEB/EDX offre ainsi une cartographie élémentaire directement corrélée à l'imagerie topographique.

Dans le cadre de ce travail, cette technique permet d'identifier les éléments constitutifs des fibres modifiées par phosphorylation, ainsi que la répartition des atomes (notamment le phosphore) au sein des membranes aérogélifiées.

3.3.3 Propriétés de physisorption

3.3.3.1 Détermination de la surface spécifique par l'analyse de Brunauer-Emmett-Teller

L'analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET) s'appuie sur l'adsorption multipolaire d'un gaz inerte, ici l'azote liquide (77 K) complété par l'hydrogène, afin de quantifier la surface accessible des aérogels de cellulose phosphorylée. Une aliquote d'environ 100 mg, préalablement dégazé douze heures sous vide dynamique à 90 °C, se transfère sous argon dans les tubes d'un Micrometrics ASP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimeter System).

L'isotherme adsorption-désorption collectée sur cinquante points de pression relative (0,01 – 0,99) décrit le volume adsorbé V ; la linéarisation BET dans la zone 0,05 – 0,30 révèle la capacité monomoléculaire V_m , puis la surface spécifique S_{BET} grâce à la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A S}{m} \quad (3.6)$$

où N_A désigne le nombre d'Avogadro ($6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), S la section transversale de N_2 (0,162 nm²) et m la masse dégazée. La branche de désorption BJH dévoile ensuite la distribution des mésopores (2 -50 nm).

3.3.3.2 Coefficient d'absorption en électrolyte liquide

L'évaluation de la capacité d'absorption débute par le poinçonnage d'échantillons en disques (format de cellule en pile bouton CR2032) de 19 mm de diamètre. Chaque disque subit ensuite une imprégnation d'une heure dans l'électrolyte LiPF_6 1,0 M (EC/DMC 50/50), puis une prolongation jusqu'à six heures afin d'examiner la stabilité dimensionnelle et le gonflement. La détermination de la densité apparente (ρ), de la porosité (P) et de la capacité d'absorption d'électrolyte (WAC) suit les protocoles décrits dans [202],[203]:

$$\rho(g/cm^3) = m_0/v \quad (3.7)$$

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_n}\right) \times 100 \quad (3.8)$$

$$WAC(g/g) = \frac{m_w - m_0}{m_0} \quad (3.9)$$

Où m_w désigne la masse de saturation en absorption d'électrolyte liquide (g), v le volume de l'aérogel (cm^3), ρ la densité relative de la nanocellulose ($1,6 \text{ g/cm}^3$), et m_0 la masse à l'état sec (g) des aérogels.

3.3.4 Test de la résistance mécanique

La caractérisation mécanique des membranes s'effectue par essais de traction uniaxiale, mobilisant une machine d'essai universelle (CMT 6503, SANS, Chine) équipée d'une cellule de charge adaptée à la gamme des matériaux souples. La vitesse de déformation s'ajuste à $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ afin de respecter des conditions quasi-statiques et de limiter les effets viscoélastiques induits. Les films obtenus après séchage subissent un découpage précis à l'aide d'un emporte-pièce en éprouvettes rectangulaires de 10 mm de longueur et 5 mm de largeur, garantissant l'homogénéité géométrique des échantillons et la reproductibilité des mesures. Chaque éprouvette s'aligne rigoureusement dans les mors de la machine, assurant un positionnement centré et symétrique afin d'éviter les efforts parasites ou les ruptures prématurées [204].

Les courbes contrainte-déformation enregistrées permettent d'extraire les paramètres mécaniques caractéristiques, notamment la contrainte maximale, l'allongement à la rupture et le module de Young. Ce dernier s'obtient à partir de la pente de la phase linéaire initiale de la courbe contrainte-déformation. La contrainte (σ , en KPa, MPa) s'évalue en divisant la force appliquée par la section initiale de l'éprouvette, tandis que la déformation (ϵ , sans unité ou en %) correspond au rapport entre l'allongement mesuré et la longueur initiale. Conformément aux normes ISO 527-3:2018 et ASTM D882-18 [205], le module de Young (E), traduisant la rigidité intrinsèque du matériau en régime élastique, s'obtient par régression linéaire de la phase initiale de la courbe contrainte(σ) -déformation (ϵ), généralement sur l'intervalle 0-1 % de déformation:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (3.10)$$

3.3.5 Propriétés thermiques

3.3.5.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) constitue une technique analytique de référence pour examiner la stabilité thermique, les mécanismes de dégradation et le comportement ignifuge des matériaux, par enregistrement de la perte de masse en fonction de l'élévation de température.

Cette étude confronte les réponses thermiques de fibres cellulosiques non modifiées, phosphorylées, ainsi que celles des aérogels structurés à partir de micro- et nanofibres phosphorylées, afin de cerner l'impact de la modification chimique et de la structuration poreuse sur leur comportement au feu.

Les mesures, effectuées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer STA 6000 sous flux d'azote (60 mL/min), couvrent une plage thermique de 30 à 600 °C, avec une rampe linéaire de 10 °C/min. Chaque échantillon, soumis à un séchage préalable rigoureusement uniforme, repose dans un creuset de platine ouvert, assurant une exposition thermique homogène et une libération optimale des produits volatils.

3.3.5.2 Test ignifuge à la flamme et test de la résistance au froid

La validation des propriétés ignifuges et de résistance au froid s'effectue par une comparaison rigoureuse entre l'aérogel de fibres phosphorylées et la pâte kraft native, servant de référence. L'évaluation de l'ignifugation repose sur une exposition contrôlée des échantillons à la flamme d'un briquet sous atmosphère oxygénée, permettant d'observer l'inflammabilité initiale, la vitesse de propagation de la combustion ainsi que les altérations superficielles, incluant carbonisation, noircissement et déformation locale. En parallèle, la résistance cryogénique se teste par immersion des échantillons dans de l'azote liquide (-196 °C) pendant dix minutes, suivie d'une évaporation naturelle et d'un séchage à température ambiante, afin de détecter fissures, cassures, rigidification ou altérations de la texture.

3.3.6 Test électrochimiques

À la suite de l'évaluation des propriétés physico-mécaniques en lien avec la morphologie et le comportement de physisorption, deux échantillons d'aérogels ont été sélectionnés pour une étude électrochimique comparative afin d'évaluer l'influence de la structure des pores sur la fiabilité électrochimique.

Les aérogels, découpés en disques circulaires uniformes de 19 mm de diamètre, subissent une imprégnation par un électrolyte LiPF_6 (1 M dans EC : DEC, 1 :1 v/v.). Des piles bouton CR2032 prennent forme selon une configuration en sandwich entre deux électrodes, sélectionnées en fonction du test électrochimique considéré. L'ensemble des opérations d'assemblage s'effectue dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, avec des teneurs résiduelles en (H_2O et $\text{O}_2 < 0,1$ ppm). L'évaluation des performances électrochimiques des séparateurs repose sur trois paramètres fondamentaux : la conductivité ionique, le nombre de transport cationique et la performance électrochimique globale.

3.3.6.1 La conductivité ionique du lithium déterminé par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Avant les mesures de conductivité ionique, les cellules demeurent au repos pendant une durée supplémentaire de 8 heures, afin d'atteindre un régime quasi stationnaire et de favoriser un contact interfacial optimal entre les électrodes et le séparateur. La validation de cette condition s'effectue par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), réalisée à l'aide d'une station Biologic BCS-805, sur une gamme de fréquences comprise entre 10 mHz et 10 kHz, avec une amplitude de perturbation de 10 mV, selon la configuration suivante : acier inoxydable (SS) || membrane- LiPF_6 || acier inoxydable (SS). La conductivité ionique (σ) se calcule à partir de la relation rapportée dans la référence [206]:

$$\sigma = \frac{d}{R_{eff} \times S} ; \text{avec } R_{eff} = R_1 + R_2 \quad (3.11)$$

Où d représente l'épaisseur du séparateur (0,0038 cm pour NanoVac10 et 0,0042 cm pour NanoVac40) et $S \approx 2,835 \text{ cm}^2$ indique la surface de contact entre le séparateur et les

électrodes en acier inoxydable. R_{eff} (en Ω) désigne la résistance globale mesurée par SIE ; pour analyser uniquement la contribution du séparateur, seule la résistance de transfert de charge ($R_2 = 130,4 \Omega$) entre en compte, reflétant directement la résistance ionique à travers la membrane.

La mesure du courant ionique transitoire (TIC) a été réalisée après le test de conductivité ionique sur la même cellule, en appliquant une tension de polarisation continue de 10 mV à travers la membrane imprégnée d'électrolyte. Le courant transitoire a été enregistré au fil du temps. Le nombre de transfert ionique a été calculé à l'aide de l'équation suivante [207] :

$$I_{\text{ionique}} = \frac{I_{\text{in}} - I_s}{I_{\text{in}}} \quad (3.12)$$

Où I_{in} correspond au courant initial (courant total : ionique + électronique) et I_s au courant à l'état stationnaire (courant électronique uniquement).

3.3.6.2 Le nombre de transfert des ions lithium (t_{Li^+}) déterminé en combinant la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le nombre de transport des ions lithium (t_{Li^+}) se détermine selon la méthode de polarisation potentiostatique de Bruce-Vincent, avec deux électrodes en lithium métallique (16 mm) dans une configuration Li || membrane-LiPF₆ || Li, à 30 °C [101]. Sous l'application d'une faible tension continue (10 mV), le courant initial (I_0) reflète le transport conjoint des cations et des anions. Au cours de la polarisation, la formation d'un gradient de concentration des anions provoque une diminution progressive du courant jusqu'à l'atteinte d'un état stationnaire (I_s), dominé par la migration des ions Li⁺.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), effectuées avant et après polarisation (10 mHz -10 kHz, 10 mV), fournissent les résistances interfaciales R_0 (initiale) et R_s (à l'état stationnaire). L'ensemble de ces paramètres sert ensuite au calcul de t_{Li^+} selon l'équation de Bruce-Vincent [208]:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_s R_s)}{I_s(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (3.13)$$

Où ΔV représente la tension appliquée à la cellule symétrique ; I_s et I_{ss} désignent respectivement le courant initial et le courant à l'état stable ; R_s et R_{ss} correspondent à l'impédance interfaciale avant et après l'application de la tension symétrique.

3.3.6.3 Les performances de la batterie déterminées par le cycle de charge et de décharge issue de la galvanostatique

Dans une pile bouton CR2032 configurée en NMC811 || membrane-LiPF6 || Li, un cycle de formation à 0,1 C, suivi d'un cycle à 1 C entre 2,9 et 4,5 V, permet d'évaluer les performances de la batterie lithium-ion à l'aide d'un cycleur Biologic BCS-805. La préparation de l'électrode cathodique débute par le mélange de poudre de NMC-811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$), de noir de carbone et de liant PVDF dans un rapport massique de 8 : 1 : 1, puis dispersion dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le mélange se dépose sur une feuille d'aluminium au moyen d'une raclette, suivi d'un séchage sous vide à 80 °C pendant 24 h. La masse active déposée atteint 3,2 mg, fournissant une densité surfacique représentative pour les essais électrochimiques. Après assemblage, les cellules reposent 6 h, puis subissent un cycle de formation à 0,1 C suivi d'un cycle à 1 C entre 2,9 et 4,5 V.

3.4 Récapitulation

L'approche méthodologique développée dans ce travail repose sur une stratégie intégrée de valorisation des fibres lignocellulosiques en nanofibres fonctionnelles, via des phosphorylations sélectives induites par un ester de phosphate à longue chaîne, catalysées par l'urée fondue. Ce processus s'optimise par un double traitement alcalin (pré- et post-phosphorylation) par mercerisation à haute concentration, favorisant le gonflement structural et l'activation des sites hydroxyles. La désintégration mécanique à faible consommation énergétique convertit les fibres phosphorylées en une suspension nanofibrillaire stable. Cette phase hydrogelifiée, hautement fonctionnalisée, sert de matrice précurseur pour la formation de membranes aérogéliques par cryo-lyophilisation, générant des structures mésoporeuses tridimensionnelles à haut potentiel iono-conducteur. L'ensemble de cette chaîne de procédés a fait l'objet d'une validation rigoureuse par des analyses physico-chimiques, morphologiques, thermiques, mécaniques et électrochimiques multi-échelles, assurant une compréhension approfondie des mécanismes intervenant à chaque étape de la conception.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Guidée par l'objectif central de concevoir une membrane aérogel lignocellulosique mésoporeuse, à structuration tridimensionnelle contrôlée, flexible et stable, capable de renforcer la sécurité des batteries sous conditions extrêmes, la stratégie expérimentale combine phosphorylation optimisée par mercerisation alcaline, conduisant à une nanofibrillation maîtrisée. Cette démarche séquentielle, articulée autour de caractérisations multiscalaires, génère des résultats présentés dans les sections 4.1: Caractéristiques des fibres phosphorylées et des nanofibres issues de pâtes kraft mercerisées et fonctionnalisées, 4.2: Propriétés physico-chimiques de la membrane aérogel, et 4.3: Propriétés électrochimiques, permettant d'évaluer la fiabilité et la performance de la membrane comme hôte électrolytique et séparateur.

Les sections suivantes détaillent les résultats clés, suivant la logique méthodologique, et mettent en évidence l'influence des conditions réactionnelles sur la densité de charge anionique, l'architecture de l'aérogel et les propriétés ionoconductrices des membranes élaborées.

4.1 Caractéristiques des fibres phosphorylées et mercerisées en vue de la nanofibrillation contrôlée

Cette section établit les liens entre la chimie de surface, la densité de charge, l'architecture fibrillaire et la stabilité thermique des pâtes kraft mercerisées et phosphorylées. Le greffage d'esters phosphate se vérifie par FTIR (évolution des bandes caractéristiques), tandis que le titrage conductimétrique quantifie la charge totale introduite par phosphorylation et son amplification par la mercerisation. L'examen morphologique (SEM/TEM) et la quantification du phosphore (EDX et UV-Visible) décrivent l'individualisation des nanofibres et l'homogénéité de la fonctionnalisation. Enfin, l'ATG/DTG précise l'effet synergique phosphorylation-mercerisation sur les voies de dégradation et la formation de résidus carbonneux. L'ensemble fournit un cadre comparatif robuste pour relier degré de substitution, accessibilité des sites réactifs et aptitude des suspensions à la nanofibrillation et aux usages électrochimiques.

4.1.1 Confirmation de la fonctionnalisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'identification des modifications chimiques induites par la phosphorylation des fibres de cellulose par l'introduction séquentielle d'ester phosphate (EP) à raison de 1, 2 et 3 équivalents dans la pâte kraft native (PK) conduit à l'apparition progressive de bandes caractéristiques des groupements phosphates (Figure 4-1). La bande à 816 cm^{-1} , correspondant à l'étirement de la liaison POC et des bandes supplémentaires à 1190 cm^{-1} (étirement P-OH), 1156 cm^{-1} (vibration P=O) révèlent la formation de liaisons covalentes entre les fonctions phosphoriques et les chaînes glycosidiques de la cellulose.

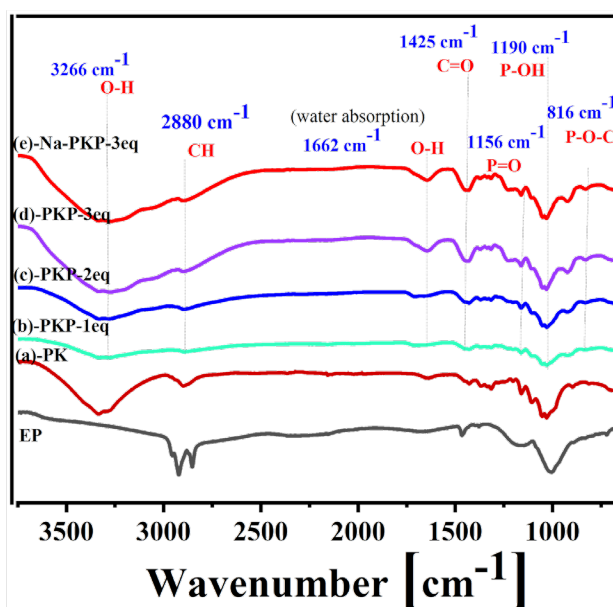


Figure 4-1 : Spectroscopie infrarouge des fibres kraft phosphorylées : ester phosphate (EP) ; (a) native (PK) ; (b) phosphorylée avec 1 équivalent EP (PKP-1eq) ; (c) phosphorylée avec 2 équivalents EP (PKP-2eq) ; (d) phosphorylée avec 3 équivalents EP (PKP-3eq) ; (e) mercerisée et phosphorylée avec 3 équivalents ester phosphate (Na-PKP-3eq).

Parallèlement, l'apparition d'une bande autour de 1425 cm^{-1} , absente dans la cellulose native, probablement attribuée à la formation de fonctions carbamates $1600(\text{C}=\text{O})$, contribution faible), issues de réactions secondaires entre l'urée et les groupements hydroxyles de la cellulose lors du procédé de phosphorylation, plutôt qu'à une oxydation

directe de la cellulose. Cette attribution concorde avec les mécanismes rapportés pour les systèmes cellulose-urée soumis à un traitement thermique [209], [210].

Les larges bandes à 1662 et 3266 cm^{-1} , associées aux vibrations de courbure OH, reflètent l'adsorption d'eau par les structures phosphorylées, liée à l'augmentation de la polarité de surface. L'intensité croissante de ces signaux, combinée à celle des bandes carbonyles, suggère également la formation de liaisons esters et conforte l'hypothèse d'un greffage progressif en fonction du nombre d'équivalents introduits.

La mercerisation appliquée à l'échantillon Na-PKP-3eq induit un élargissement de la bande P-OH, révélant une ionisation partielle des groupes acides en sels de phosphate. Cette neutralisation améliore la stabilité chimique des fibres et renforce leur caractère hydrophile, comme en témoignent les vibrations OH persistantes à 1662 et 3266 cm^{-1} .

L'ensemble du spectre FTIR valide l'incorporation de groupements phosphates ainsi que la modification profonde de la structure chimique des fibres. La corrélation linéaire entre l'intensité des bandes caractéristiques du phosphore et le degré de phosphorylation démontre l'efficacité du greffage chimique appliqué.

L'incorporation effective de groupes phosphates, ainsi que la réorganisation structurale induite au sein de la matrice cellulosique, concordent avec les observations rapportées dans la littérature, notamment par [199], [211]. Ces travaux confirment que la phosphorylation par les esters phosphates induit des modifications spectrales similaires, traduisant une fonctionnalisation homogène. La corrélation linéaire entre l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons phosphorées et la quantité d'agent phosphorylant introduite atteste du contrôle du greffage chimique et de son efficacité. Ce lien direct entre spectroscopie infrarouge et degré de substitution valide la robustesse du protocole appliqué pour obtenir une fonctionnalisation contrôlée.

4.1.2 Évaluation de la charge totale des fibres phosphorylées par titrage conductimétrique

La charge totale des fibres kraft natives et des fibres phosphorylées à 3 équivalents, avec (Na-PKP-3eq) et sans mercerisation (PKP-3eq), se quantifie à partir du volume de soude (NaOH, 0,1 N) consommé lors du titrage. Ce titrage met en évidence la neutralisation

progressive des groupements acides présents à la surface des fibres, principalement les groupements phosphates introduits par phosphorylation, et, dans une moindre mesure, les fonctions sulfonate et carboxyle résiduelles issues des étapes de blanchiment.

La courbe présente (Figure 4-2) une forme quasi symétrique en « V », caractéristique d'une très faible teneur en groupes acides. La baisse progressive de la conductivité, suivie d'une augmentation au-delà de 12 ml de NaOH, reflète la neutralisation d'un petit nombre de sites acides, principalement les groupes carboxyles et sulfonates résiduels issus du blanchiment. Cette faible réactivité confirme la nécessité d'une fonctionnalisation pour augmenter la charge ionique disponible dans la fibre [212].

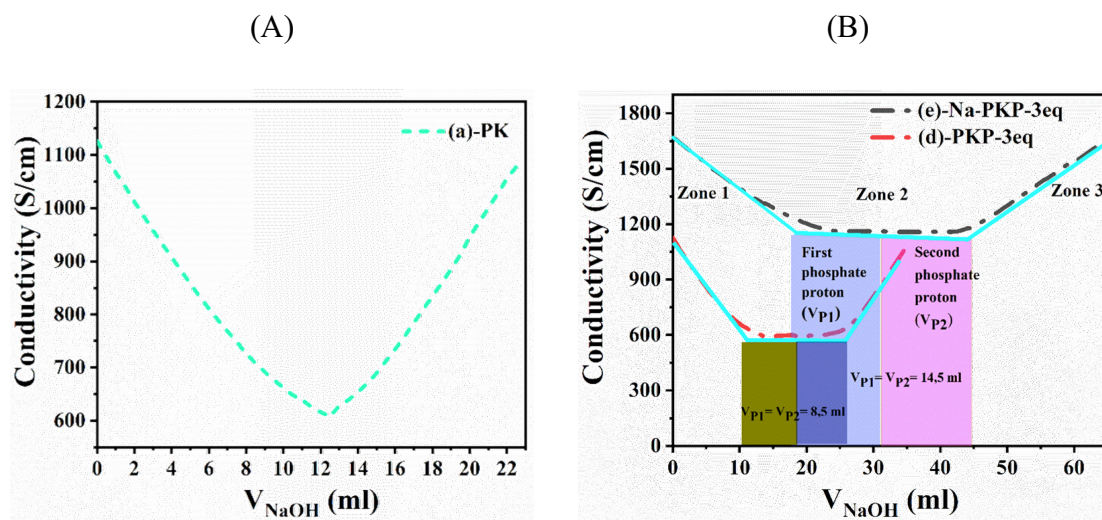


Figure 4-2 : Courbes de titrage conductimétrique déterminant la charge totale des fibres : (A) pâte kraft native (PK) ; (B) pâte kraft phosphorylée avec 3 équivalents EP (PKP-3eq) et pâte kraft phosphorylée avec 3 équivalents EP et prétraitée par mercerisation alcaline (Na-PKP-3eq).

Trois zones distinctes structurent la courbe :

- **Zone 1** : Caractérisée par une chute rapide de la conductivité, cette phase correspond à la neutralisation des groupements acides forts, notamment des premiers protons des groupements phosphates monoacides. Cette chute est plus prononcée pour l'échantillon PKP-3eq, reflétant une accessibilité plus limitée des sites réactifs en l'absence de mercerisation.

- **Zone 2** : Une phase de stabilisation de la conductivité marque la neutralisation progressive des acides plus faibles, principalement le deuxième proton ionisable des groupes phosphates. La courbe Na-PKP-3eq reste globalement supérieure à celle de PKP-3eq, indiquant une densité de charge anionique plus élevée, attribuable à une phosphorylation plus efficace grâce à l'accessibilité accrue induite par le prétraitement alcalin.
- **Zone 3** : L'augmentation soudaine de la conductivité reflète la présence d'un excès de base libre, marquant la fin de la neutralisation acido-basique. Le décalage des courbes entre PKP-3eq et Na-PKP-3eq indique une capacité tampon plus élevée dans le cas mercerisé.

La détermination des volumes aux points d'inflexion ($V_{\text{PKP-3eq}} \approx 8,5$ mL; $V_{\text{Na-PKP-3eq}} \approx 14,5$ mL) permet d'estimer la quantité totale de protons neutralisés, proportionnelle à la charge incorporée dans les fibres. Les résultats montrent une charge totale de 3 850 mmol/kg pour PKP-3eq et de 5 890 mmol/kg pour Na-PKP-3eq, soit respectivement 39 et 59 fois supérieure à celle de la pâte kraft native (PK, ~ 100 $\mu\text{eq/g}$). [199] Les échantillons phosphorylés à 1 et 2 équivalents présentent des charges plus faibles, atteignant respectivement 2859 mmol/kg pour PKP-1eq et 3428 mmol/kg pour PKP-2eq. Ces valeurs confirment l'efficacité du greffage phosphaté, particulièrement amplifiée par l'effet du prétraitement alcalin par mercerisation.

4.1.3 Morphologie et évaluation du taux de phosphore

4.1.3.1 Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) met en évidence les transformations progressives induites par la phosphorylation sur la structure des fibres kraft (Figure 4-3). L'échantillon témoin (PK) présente une surface lisse, dense et homogène, typique des fibres kraft natives. L'introduction de groupements phosphates à 1 équivalent (PKP-1eq) provoque des modifications superficielles mineures, visibles par une légère délamination, suggérant une initiation de la réaction chimique en surface. À 2 équivalents (PKP-2eq), la rugosité s'intensifie, accompagnée d'une désorganisation accrue de la paroi fibrillaire et d'une fragmentation partielle, reflétant un greffage phosphate plus étendu.

L'augmentation à 3 équivalents (PKP-3eq), induit une transformation structurale significative. La surface subit une désintégration plus profonde, marquée par un aspect exfolié, poreux et gonflé. Ce changement de morphologie s'accompagne d'une augmentation de la charge anionique fonctionnelle (PO_4^{3-}) greffée en surface, induite par l'acidolyse du milieu réactionnel. L'échantillon Na-PKP-3eq, préalablement soumis à une mercerisation alcaline (NaOH), révèle une architecture encore plus désorganisée : séparation interfibrillaire, expansion des parois, gonflement accentué [177]. Cette morphologie résulte de la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose, sous l'effet des forces de Van der Waals et de l'insertion d'ions Na^+ dans les zones amorphes et semi-cristallines [213]. Ces ions mobilisent les molécules d'eau, élargissent la structure et augmentent la surface spécifique des fibres. Ce phénomène accroît l'exposition des sites réactifs, renforce l'accessibilité des groupes hydroxyles internes, intensifie l'hydrophilie et augmente le rendement de phosphorylation. La mercerisation se positionne ainsi comme un levier structural clé, facilitant l'activation profonde des fibres lignocellulosiques pour une fonctionnalisation chimique avancée [177].

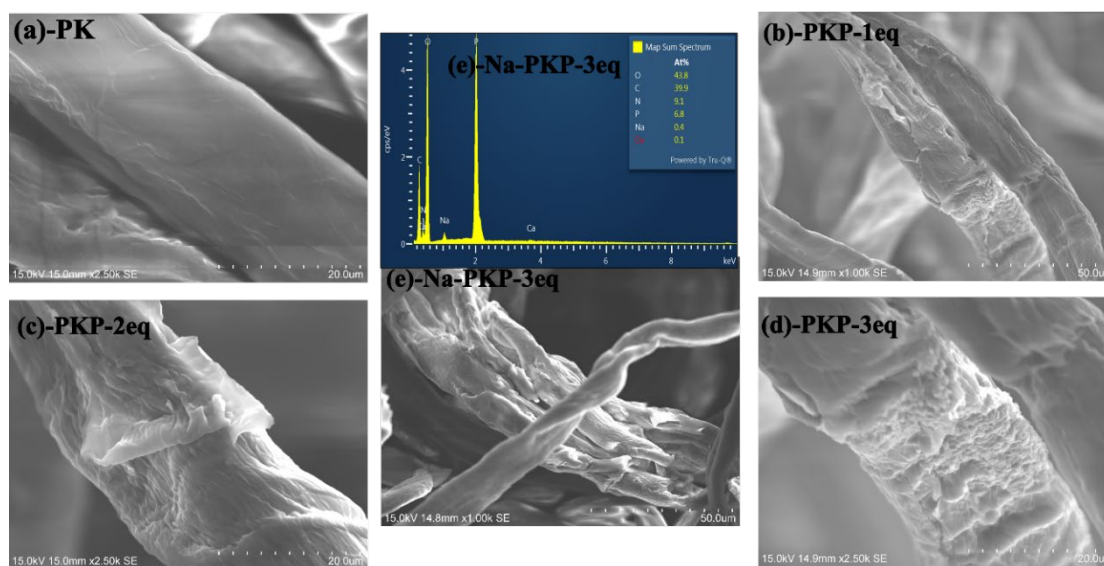


Figure 4-3 : Morphologie des fibres de pâte kraft observée par microscopie électronique à balayage (MEB) : (a)-PK, (b) PKP-1eq, (c) PKP-2eq, (d) PKP-3eq et (e) Na-PKP-3eq (où PK : pâte kraft non-modifiée ; PKP : pâte kraft phosphorylée avec 1,2,3 équivalents EP, Na-PKP : pâte kraft mercerisé et phosphorylée)

4.1.3.2 Énergie dispersive des rayons X

L'analyse élémentaire par EDX confirme la présence de phosphore sur les fibres Na-PKP-3eq (Tableau 4-1), validant le greffage efficace des groupements phosphates. L'intensité du signal phosphore reflète l'efficacité du traitement 3-équivalent, renforcée par l'action structurante de la mercerisation.

Tableau 4-1 : Teneur en groupes phosphate greffés sur fibres phosphorylées : quantification en surface par spectroscopie EDX et sur l'ensemble de la matrice par spectrophotométrie UV-Visible.

Rapport molaire PK : EP : Urée	EDX (Surface)		UV-visible (Total)	
	P (%)	DSP	P (%)	DSP
(a)-PK	-	-	-	-
(b)-PKP-1eq: 1:1:17	3,6 ± 0,1	0,20 ± 0,02	2,1 ± 0,1	0,11 ± 0,1
(c)-PKP-2eq: 1:2:17	4,2 ± 0,1	0,24 ± 0,02	2,3 ± 0,1	0,12 ± 0,1
(d)-PKP-3eq: 1:3:17	4,9 ± 0,1	0,29 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,15 ± 0,2
(e)-Na-PKP-3eq:1:3:17	6,8 ± 0,1	0,43 ± 0,1	4,8 ± 0,1	0,28 ± 0,1

Microscopie électronique à transmission: L'augmentation de la teneur en groupes phosphates, notamment après mercerisation, optimise l'exposition des sites fonctionnels, améliore l'hydrophilie des fibres et facilite leur gonflement en milieu aqueux [177]. Sous l'effet du pH de la suspension, l'augmentation des forces de répulsion électrostatique réduit les interactions interfibrillaires, ce qui rend le cisaillement mécanique plus efficace. Ainsi, un simple traitement mécanique de 15 minutes permet déjà une fibrillation significative (Figure 4-4), ce qui conduit à la production de nanofibres de cellulose phosphorylées, filiformes et flexibles, présentant des zones amorphes et cristallines, de diamètres compris entre 3 et 7 nm. Des morphologies similaires sont décrites dans la littérature [214],[215].

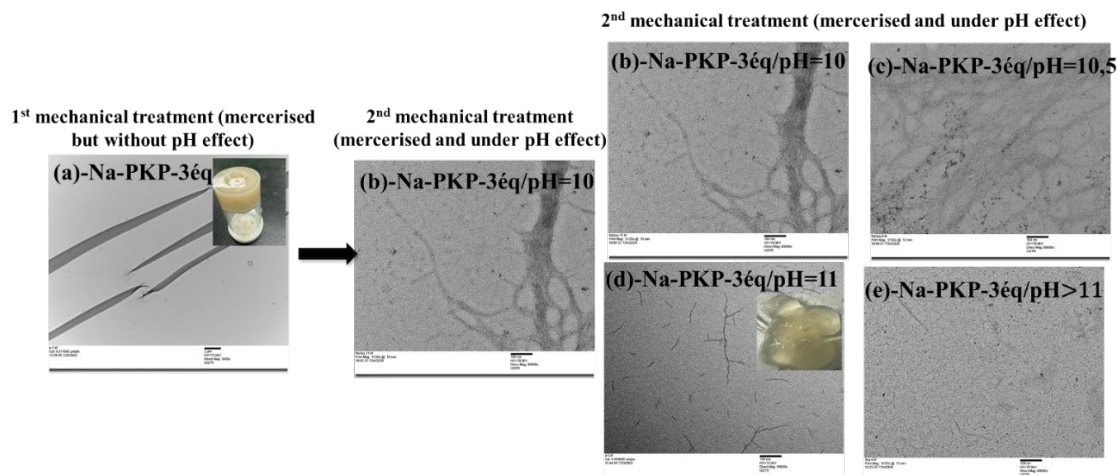


Figure 4-4 : Images TEM illustrant la morphologie des nanofibres de cellulose en fonction de la charge anionique induite par la phosphorylation et la mercerisation, ainsi que l'effet du pH de la suspension.

L'échantillon PKP-3eq (Figure 4-4) montre une progression de la désindividualisation des fibres. Cependant, malgré une charge anionique plus élevée, les fibres restent partiellement agglomérées à l'échelle micro-nano, suggérant que le temps de cisaillement appliqué reste insuffisant. Cette limitation s'explique par la formation de réseaux denses de groupes phosphates hydratés à la surface des fibres, formant des couches protectrices qui ralentissent l'accès de l'eau aux régions internes. De plus, la répulsion électrostatique accrue empêche l'adsorption efficace des molécules d'eau, rendant l'individualisation interfibrillaire plus difficile [196]. L'augmentation de la viscosité du système, liée à la forte concentration en phosphates hydratés, augmente la glissance de la suspension et rend le cisaillement mécanique plus complexe, tout en augmentant la consommation énergétique [194].

La mercerisation (échantillon d) agit en profondeur sur la structure fibreuse. Elle favorise l'insertion d'ions Na^+ dans les zones amorphes, brisant les liaisons hydrogène interchaînes et affaiblissant les interactions de Van der Waals [195]. Ce phénomène facilite la pénétration de l'eau dans les parois cellulaires, favorise leur gonflement et réduit le temps nécessaire au cisaillement, Figure 4-4-(échantillon e) confirmé par la littérature [216],[196],[199],[194]. À pH 10,5 et 11, les échantillons de Na-PKP-3eq présentent une désindividualisation significativement améliorée, notamment à pH = 11 (Figure 4-4-

échantillon d), où l'on observe des nanofibres bien individualisées, fines, flexibles et dispersées de manière homogène. La formation d'un hydrogel stable (photo en médaillon) confirme l'établissement d'un réseau nanofibrillaire à forte charge anionique, adapté aux applications dans les matériaux fonctionnels.

En revanche, à $\text{pH} = 11$ (Figure 4-4-d), la structure commence à se dégrader. Un excès d'alcalinité induit une fragilisation des chaînes celluloses, réduisant la qualité et la stabilité des nanofibres. La manipulation devient plus délicate et une perte des propriétés intrinsèques de la cellulose peut survenir [217].

En conclusion, les observations TEM confirment que la combinaison d'une phosphorylation contrôlée (3 équivalents de PE), d'une mercerisation préalable et d'un ajustement optimal du pH (autour de 11) constitue la condition la plus favorable à l'obtention de nanofibres de cellulose individualisée, présentant une charge anionique élevée et une morphologie adaptée à la formation de gels structurés.

4.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) des fibres phosphorylées

Analyse thermogravimétrique (ATG), illustrée dans la Figure 4-5-A, met en évidence les effets cumulatifs de la phosphorylation et du traitement de mercerisation alcaline sur la stabilité thermique des fibres kraft, entre 490 et 600 °C. L'échantillon témoin non modifié (PK) présente deux pertes de masse distinctes : une première de 5,69 % vers 100 °C, attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée, suivie d'une chute brutale de 82,21 % entre 300 et 400 °C, reflétant la dégradation rapide des constituants lignocellulosiques, principalement la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Cette pyrolyse brutale se manifeste par un pic DTG étroit et intense vers 370–380 °C (Figure 4-5-B), typique des matériaux non fonctionnalisés.

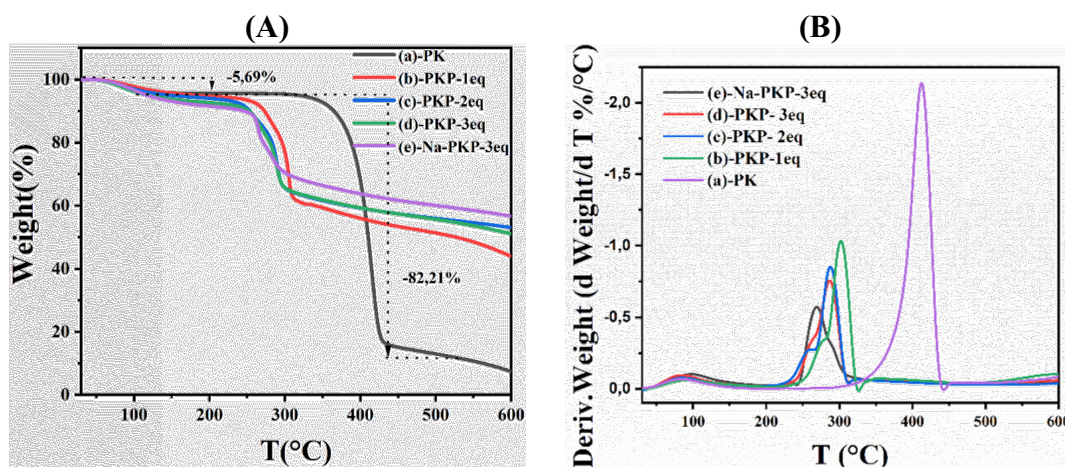


Figure 4-5 : Thermogramme déterminant : (A)- perte de masse, (B)- changement de phase

L'introduction séquentielle de groupes phosphate (PKP-1eq à PKP-3eq et Na-PKP-3eq) induit une modification marquée du comportement thermique (Tableau 4-2). Les courbes ATG de ces échantillons montrent trois étapes de dégradation :

- La première perte de masse, toujours liée à l'eau résiduelle, se produit. Les fibres contenant des groupes phosphate étant très polaires et hydrophiles, elles se décomposent à des températures plus basses que les fibres de cellulose non modifiées. La quantité d'eau et la température associées à ce phénomène sont également plus élevées que celles des pâtes kraft natives.
- La deuxième perte de masse correspond aux réactions de déshydratation catalysées par les groupes phosphates, accompagnées de la libération d'acide phosphorique, induisant une carbonisation progressive.
- Selon [199], accordée aux réarrangements, la troisième perte est attribuée à la formation et à l'évaporation du lévoglucosane, un produit typique de la dégradation thermique de la cellulose.

Tableau 4-2 : Paramètres thermiques des fibres cellulosiques natives (PK) et phosphorylées à différents rapports d'esters de phosphate (PKP : 1eq, 2eq, 3eq et Na-PKP-3eq) obtenus à partir d'une analyse TGA en atmosphère de N₂

Échantillons	Premier stage		Deuxième stage		Troisième étape		Quatrième étape		Résidu à 600°C (%)
	Tmax (°C)	Δm (%)	Tmax (°C)	Δm (%)	Tmax (°C)	Δm (%)	Tmax (°C)	Δm (%)	
(a)-PK	87,96	5,69	413,5	82,21	-	-	-	-	12,1
(b)-PKP-1eq	90,54	3,22	278,4	2,98	301,8	33,04	352,55	5,35	55,41
(c)-PKP-2eq	92,62	3,91	260,5	3,23	286,2	28,11	323,04	4,41	60,34
(d)-PKP-3eq	94,32	5,27	258,2	2,8	282,4	26,41	320,14	1,42	64,1
(e)-Na-PKP-3eq	98,22	7,31	235,5	3,73	269,9	16,8	313,57	1,96	70,2

Après dépolymérisation, les résidus sont principalement constitués de structures carbonées condensées, formées de phosphates inorganiques et de fibres de cellulose transformées en composés lourds non volatils, principalement sous forme de charbon de bois [199].

Les résidus à 600 °C s'élèvent à 64,1 % pour PKP-3eq, contre seulement 12,1 % pour la pâte kraft native, reflétant une amélioration significative de la stabilité thermique. La différence de 52 % entre ces deux échantillons démontre l'effet protecteur du greffage phosphaté. Ce comportement est renforcé dans le cas de l'échantillon Na-PKP-3eq précédemment mercerisé, dont le résidu atteint 70,2 %. Le gain de 5,9 % par rapport à PKP-3eq confirme que la mercerisation alcaline améliore la réactivité des fibres en augmentant la surface spécifique, en brisant les liaisons hydrogène interchaînes et en facilitant l'accessibilité des sites hydroxyles internes au greffage.

Les courbes DTG de ces échantillons fonctionnalisés montrent un déplacement des pics vers les basses températures (280–340 °C) et une diminution de l'intensité, indiquant une décomposition moins violente et plus étalée dans le temps. Ce comportement résulte de la fonction catalytique des groupes phosphates, qui favorisent la formation de structures carbonées thermorésistantes en limitant l'émission de composés volatils inflammables. En effet, l'action des fonctions phosphates comme agents déshydratants conduit à une carbonisation précoce de la cellulose, reflétant une nette amélioration des propriétés ignifuges.

Ces résultats confirment l'effet synergique du greffage phosphaté et du prétraitement alcalin sur la stabilisation thermique des fibres. L'augmentation du taux de résidus carbonés, combinée à la modification des profils de dégradation, valide l'efficacité de cette stratégie pour le développement de matériaux cellulose résistants à la chaleur, adaptés à des applications dans les domaines de l'énergie, de l'isolation et de la sécurité incendie.

4.2 Propriétés physico-chimiques de la membrane en aérogel

Cette section examine les propriétés physico-chimiques des membranes d'aérogel issues d'hydrogels de micro- et nanofibres de cellulose phosphorylée, afin d'établir les relations structure–fonction déterminantes pour leur usage comme séparateurs/hôtes électrolytiques et supports d'adsorption. L'analyse morphologique (SEM/TEM) décrit l'architecture poreuse hiérarchique générée par la cryogénisation à l'azote liquide puis la lyophilisation. La caractérisation texturale par physisorption d'azote (BET) et l'essai d'absorption d'électrolyte quantifient surface spécifique, distribution de pores et mouillabilité. Les évaluations thermiques (ATG, essai à la flamme, exposition à l'azote liquide) apprécient l'ignifugation et la tenue aux conditions extrêmes. Enfin, les essais mécaniques en compression déterminent rigidité, résilience et capacité potentielle de blocage des dendrites. L'ensemble des résultats permet d'identifier les paramètres de mise en forme optimaux et de sélectionner les architectures les plus performantes pour les dispositifs électrochimiques et le stockage d'hydrogène.

4.2.1 Propriétés morphologiques

Dans cette étude, la conception des aérogels repose sur l'assemblage des chaînes polymériques au sein d'un hydrogel constitué de micro- et nanofibres de cellulose phosphorylée, suivi d'un cryo-moulage à l'azote liquide. Des études préliminaires ont évalué l'influence de la consistance et de la quantité de l'hydrogel nanofibrillaire, afin d'identifier les conditions optimales et de limiter la formation de fissures ainsi que les déformations répétitives lors de la lyophilisation. La mise en forme des membranes a bénéficié d'un mouvement rotatif contrôlé, permettant, même avec des moyens artisanaux, d'ajuster avec précision l'épaisseur des échantillons à l'échelle micrométrique.

La congélation ultra-rapide à l'azote liquide influence la morphologie des échantillons, donnant une organisation aléatoire et un réseau poreux de faible densité, reflétant une structure stratiforme grossière (Figure 4-6). La présence de larges interstices fibrillaires, ainsi que d'une certaine porosité en dehors du domaine mésoporeux, empêche une qualification claire en tant que cryogel ou aérogels de microfibrilles (microVac10) [179],[218]. D'une part, il apparaît que la présence de larges interstices limite l'efficacité de la barrière mécanique contre la croissance de dendrites. Cependant, l'observation en coupe transversale révèle une hiérarchie poreuse susceptible de compliquer la perforation par les dendrites, renforçant ainsi le potentiel d'utilisation en tant que séparateurs dans les batteries, le confirment les propriétés mécaniques présentées à la section 4.2.3 [219]. Des tendances morphologiques comparables ont déjà été décrites dans la littérature [220],[180].

Comparativement aux aérogels à base de nanofibres, ceux obtenus par congélation dirigée par l'azote liquide forment des réseaux mésoporeux tridimensionnels avec une cohésion interfibrillaire améliorée, rappelant une structure spongieuse tout en préservant l'intégrité des parois poreuses préconfigurées par les cristaux de glace. Le processus de sublimation induit une architecture à pores ouverts, conçue de manière rationnelle pour maximiser la surface spécifique active et favoriser simultanément les phénomènes d'adsorption et de transport ionique par diffusion et migration au sein de la matrice. Dans l'échantillon NanoVac10, une porosité anisotrope se développe [202],[221], caractérisée par de larges pores ovales, probablement induits par une sublimation partiellement liquide résultant d'un séchage rapide à 10 Pa de vide. À des pressions de 20, 30 et 40 Pa, l'élimination lente des cristaux sous forme de vapeur par sublimation empêche l'effondrement capillaire à l'interface air-liquide. Cette dynamique thermophysique induit l'auto-organisation d'une morphologie tridimensionnelle en nid d'abeille, caractérisée par une densité homogène et interconnectée [222],[179].

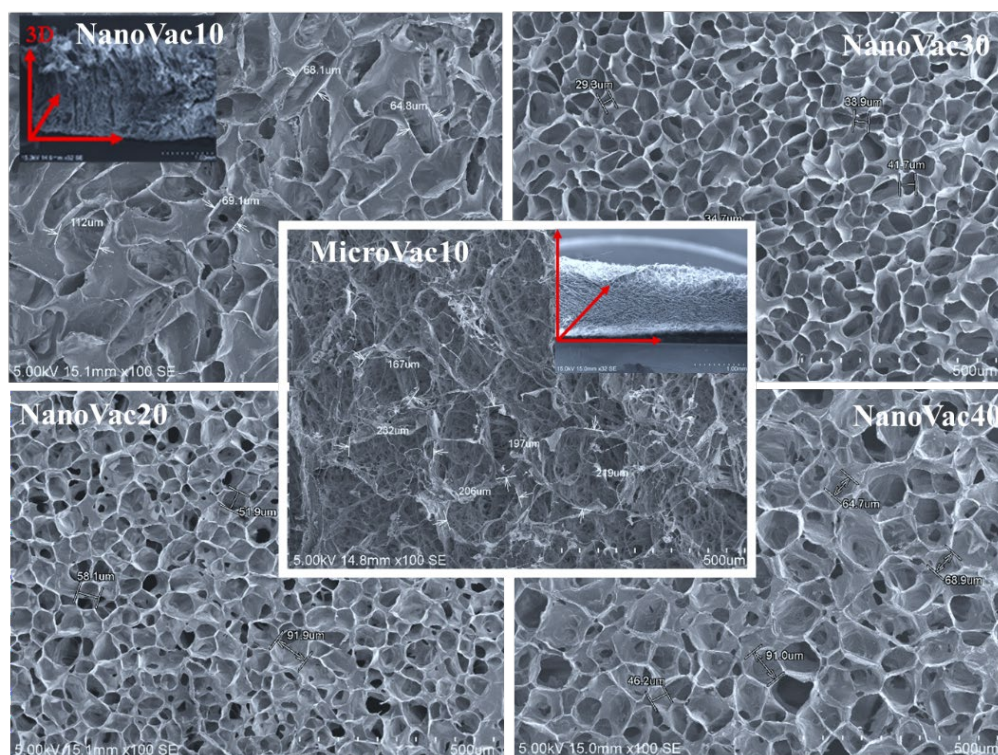


Figure 4-6 : Morphologie de la membrane d'aérogel à fibres phosphorylées

Malgré la cohérence des conditions expérimentales et l'application d'un protocole de cryo-moulage identique, l'influence du degré de vide sur la vitesse de séchage ainsi que sur l'organisation morphologique induit une similitude partielle entre les échantillons NanoVac20 et NanoVac30. Cette convergence résulte des gradients thermiques peu standardisés imposés par les températures extrêmement basses [223]. L'échantillon NanoVac40 se distingue par une distribution des pores suffisamment large, favorable à l'optimisation des capacités d'absorption et de stockage d'énergie (les configurations correspondantes sont résumées plus loin, dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Caractéristiques des membranes.

Échantillon*	Épaisseur (μm)	Masse apparente m_0 (g)	Masse à saturation m_w (g)	Densité apparente ρ (mg/cm^3)	Porosité P (%)	Capacité d'absorption WAC (g/g)	Volume des pores V_{total} (cm^3/g) P/Po=0,98	Diamètre moyen des pores (nm)	Surface spécifique BET S_{BET} (m^2/g)
MicroVac10	313	0,023	1,928	224,01	86%	96	0,23	9,12	100,9
NanoVac10	38	0,018	2,322	18,455	93,01	128	0,48	8,32	230,77
NanoVac20	37	0,013	0,534	28,719	91,13	117	0,36	5,78	249,13
NanoVac30	40	0,009	1,115	28,047	92,26	123	0,37	5,44	271,32
NanoVac40	42	0,005	0,745	23,597	96,54	148	0,40	5,40	296,30

En effet, la divergence morphologique observée entre les structures microfibrillaires et nanofibrillaires s'explique par la forte densité de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires des nanofibres, favorisant une meilleure dispersion dans l'eau sans formation d'agrégats, une miscibilité accrue ainsi qu'une aptitude supérieure à l'autoassemblage lors de la congélation rapide [224],[225].

4.2.2 Propriétés physisorption (BET) et absorption d'électrolyte (LiPF_6)

L'analyse BET montre une corrélation étroite entre les propriétés de physisorption et la structure morphologique des échantillons. Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), tous les échantillons à base de nanofibres développent une architecture mésoporeuse (taille des pores de 2 à 50 nm [226],[227]) et tridimensionnelle interconnectée, caractérisée par une isotherme d'adsorption/désorption de type IV (Tableau 4-3; Figure 4-7-A et B) [228]. L'apparition d'une boucle d'hystérésis dans l'intervalle $0 < P/P_0 < 1$ indique la présence de pores interconnectés et reflète une différence notable entre les mécanismes d'adsorption et de désorption [229], [230].

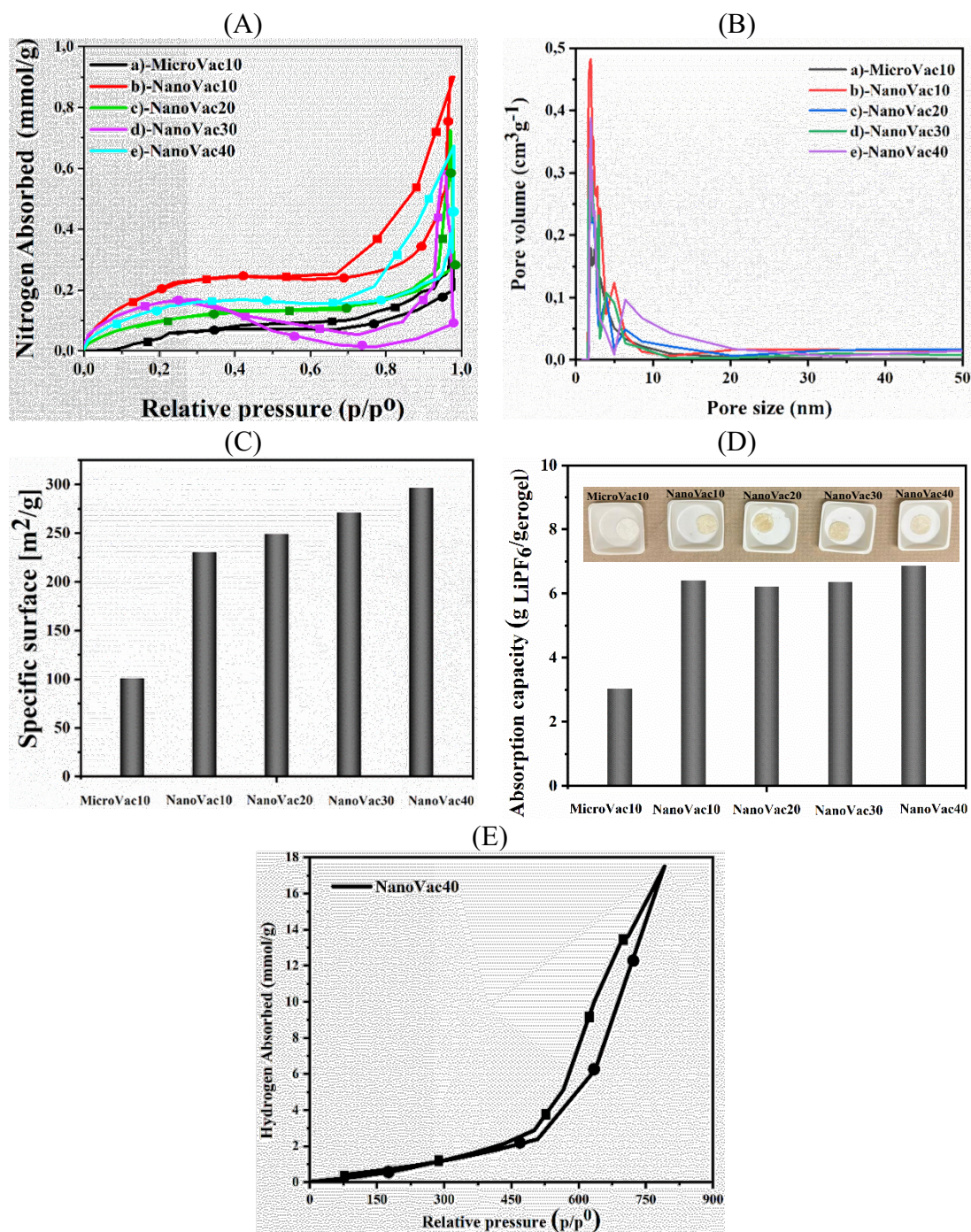


Figure 4-7 : Physorption BET : (A) Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote ; (B) Caractéristiques des pores ; (C) Surface spécifique des pores ; (D) Coefficient d'absorption du LiPF_6 ; (E) Capacité d'absorption de l'hydrogène pour NanoVac40.

Malgré la présence de macropores dans l'échantillon NanoVac10, son organisation hétérogène et son désordre hiérarchique limitent son efficacité, orientant les performances

optimales vers les échantillons NanoVac20 et NanoVac30, comme le montrent les Figure 4-6 et Figure 4-7 et le Tableau 4-3. Ces derniers présentent une structure plus cohérente, générant des réseaux homogènes avec des pores fins, bien répartis dans le domaine mésoporeux. La synergie entre un grand volume de pores et des interactions interfaciales dominées par les forces de Van der Waals favorise une rétention efficace de diverses espèces (gazeuses, liquides ou solides) [231],[227].

Parallèlement, l'échantillon NanoVac40 combine une densité massique extrêmement faible ($23,597 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), une porosité quasi totale (96,54 %) et une surface spécifique élevée ($296,30 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Figure 4-7, Tableau 4-3), largement supérieure aux séparateurs conventionnels en polyoléfines ($\approx 35\text{-}50\%$) et aux membranes de nanofibres de cellulose non modifiées ($\approx 60\text{-}75\%$) [179],[232]. Cette porosité ultra-élevée intensifie la capillarité, maximise le volume accessible à l'électrolyte LiPF_6 et réduit la tortuosité des chemins ioniques, générant des voies de conduction continues et efficaces et favorisant l'adsorption aux interfaces solide-liquide [180],[233].

L'architecture tridimensionnelle ouverte accroît la densité des sites actifs et renforce les interactions solide-liquide [203],[227], conduisant à une absorption exceptionnelle de l'électrolyte, de $\sim 652\%$ (soit $\sim 6,52 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, signifie que 1 g de membrane sèche a absorbé environ 6,52 g d'électrolyte liquide LiPF_6 , Figure 4-7-B). Cette valeur surpasse à celles observées pour des séparateurs conventionnels : les membranes commerciales en polypropylène présentent typiquement une absorption limitée à $\approx 0,5\text{-}1,0 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, en raison de leur faible porosité et de leur caractère hydrophobe, tandis que les séparateurs à base de nanofibres de cellulose non modifiée, malgré une porosité plus élevée (60-75 %), atteignent généralement $\approx 2,5\text{-}3,0 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les systèmes chimiquement modifiés, tels que les CNF carboxylées ou phosphorylées, montrent des performances similaires ou légèrement améliorées ($\approx 2\text{-}3,5 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), mais restent limités par une porosité inférieure à 80 % [57], [37]. Ces performances confirment la corrélation directe entre porosité élevée ($> 90\%$) et absorption remarquable dans les aérogels de nanocellulose [234]. Compte tenu de cette combinaison de caractéristiques et des contraintes techniques et économiques, NanoVac40 constitue le candidat privilégié pour le stockage d'hydrogène (Figure 4-7-A) et comme

séparateur électrolytique autoportant dans les batteries lithium-ion détaillées à la Section 2.1.4.3.

La stabilité morphologique de la membrane, garantissant le maintien de sa structure et d'une conductivité ionique stable durant les cycles charge/décharge, se manifeste par un mouillage rapide dans les électrolytes liquides LiPF_6 , sans altération dimensionnelle ni gonflement (Figure 4-7-D avec photographie optique, détaillée au Tableau 4.3) [235],[236],[237]. Cette convergence de caractéristiques permet également d'atteindre une absorption d'hydrogène d'environ ~ 17 mmol/g (Figure 4-7-E), démontrant l'effet structurant des vides et de la topologie mésoporeuse sur les mécanismes d'adsorption, en relation directe avec la nature physico-chimique (solide, liquide, gazeuse) des particules ciblées (H_2 , LiPF_6) [228],[238]. Cette multifonctionnalité élargit considérablement le champ d'application au-delà des batteries, ouvrant la voie à des usages avancés comme les membranes à échange de protons, la filtration sélective et la capture de gaz industriels stratégiques, incluant CO_2 , CH_4 , NH_3 et Cl_2 .

Propriétés thermiques des membranes

L'analyse thermogravimétrique met en évidence plusieurs étapes successives de dégradation thermique des membranes fabriquées à partir de micro- et nanofibres phosphorylées (Figure 4-8-A). La première perte de masse, observée en dessous de 120°C , reflète la désorption de l'humidité. La forte polarité des groupes phosphate et leur hydrophilie favorisent l'adsorption de l'humidité atmosphérique. La porosité intrinsèque des aérogels emprisonne l'air humide, amplifiant cette rétention d'eau. Une seconde perte de masse, en dessous de 150°C , résulte de l'élimination progressive de l'eau physiquement piégée dans les pores.

Entre 200 et 320°C , une chute marquée de la masse indique la rupture des liaisons glycosidiques, accompagnée de la libération d'acide phosphorique, résultant de la décomposition des fonctions phosphate. Ce processus coïncide avec l'évaporation du lévoglucosan, conduisant à la formation précoce de charbon qui agit comme une barrière thermique protectrice autour des fibres résiduelles [199],[239].

Au-delà de 350 °C, la masse résiduelle dépasse 45 %, indiquant une formation significative de résidus solides. Ce charbon phosphocarbène, généré par les groupes phosphate, ralentit la propagation des flammes. La structure finale, composée de composés non volatils comme les phosphates inorganiques et les fragments de cellulose carbonisée, renforce le caractère ignifuge du matériau [199].

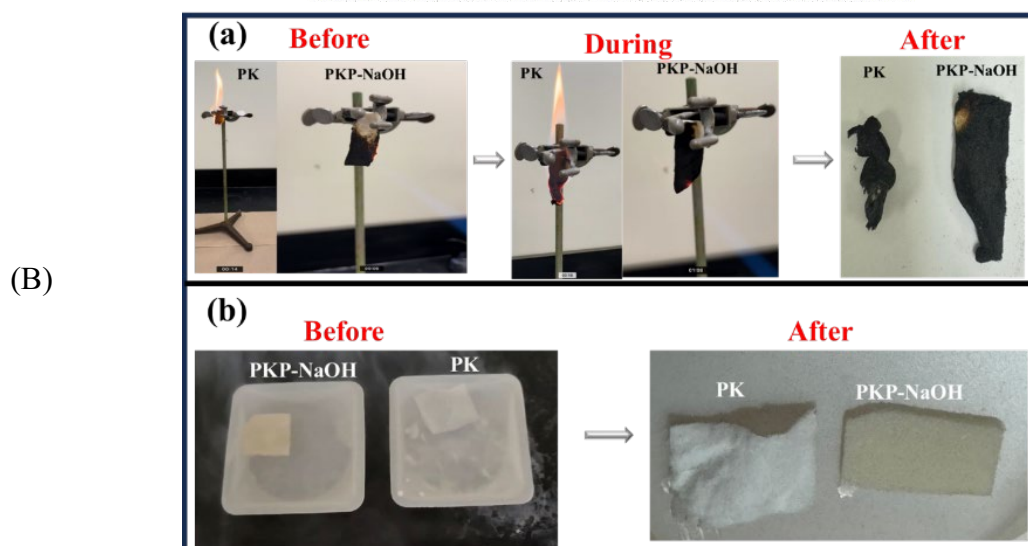
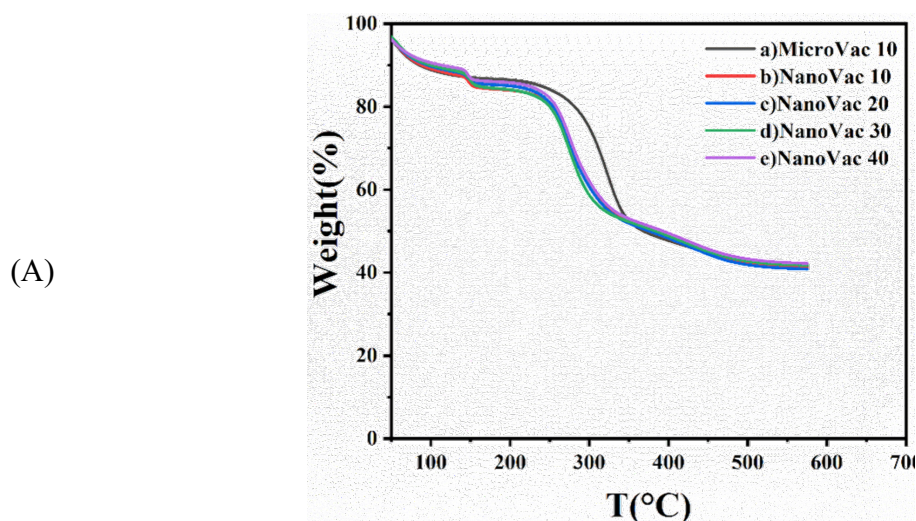


Figure 4-8 : Propriétés thermiques des aérogels : (A) Analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'azote ; (B-a) Résistance à la flamme en présence d'oxygène ; (B-b) Résistance au froid.

Malgré une chimie de surface identique, la nanofibrillation génère un réseau fortement percolé et densifié, avec des interactions interfibrillaires renforcées et une homogénéité morphologique améliorée, conduisant à une distribution plus uniforme des groupes phosphate. Cette architecture favorise la formation d'un charbon compact, cohésif et homogène, riche en phosphates, limitant efficacement la diffusion de la chaleur et de l'oxygène et ralentissant ainsi la dégradation thermique. En revanche, les structures microfibrillaires subissent une formation de charbon hétérogène, créant des voies de dégradation préférentielles. De plus, l'intensification du vide lors du lyophilisat (30 - 40 Pa, Figure 4-8-A) induit un élargissement de la transition thermique, reflétant une cohésion structurelle renforcée au sein des matrices nanostructurées et conférant une stabilité thermique supérieure aux aérogels nanofibrillés par rapport à leurs homologues microfibrillaires.

L'évaluation de la résistance au feu des membranes issues de pâte kraft native (PK) et de pâte kraft phosphorylée et mercerisée (PKP-NaOH) a été réalisée par exposition directe à la flamme d'un briquet dans une atmosphère oxydante. L'échantillon à base de pâte kraft native (PK) s'enflamme instantanément, générant une flamme intense et persistante, même après retrait de la source de chaleur (Figure 4-8-B-(a)). Après combustion complète, il reste très peu de résidu, soulignant l'absence de protection thermique.

En revanche, les membranes à base de pâte kraft phosphorylée et mercerisée (PKP-NaOH) ne présentent aucune inflammation visible, malgré une exposition prolongée à la flamme. La flamme s'éteint spontanément sans propagation, grâce à la formation d'un résidu carboné. Ce comportement résulte de la présence de groupes phosphate incorporés lors de la phosphorylation. Sous l'effet de la chaleur, ces groupes libèrent de l'acide phosphorique, catalysant la déshydratation des chaînes de cellulose et favorisant la formation d'une couche carbonée protectrice [239]. Cette couche agit comme une barrière thermique, ralentissant l'accès de l'oxygène et limitant la diffusion de la chaleur, conformément aux observations TGA [240],[199].

Les résidus solides abondants, composés principalement de carbone et de phosphates, confirment le caractère ignifuge de la membrane modifiée. Cette propriété réduit

significativement le risque d'incendie ou d'explosion et améliore la sécurité des dispositifs de stockage d'énergie intégrant ce type de matériau.

En exposant ces deux types d'échantillons à l'azote liquide, une déformation évidente est observée sur l'échantillon non modifié, tandis qu'une morphologie intacte est obtenue pour l'aérogel de fibres phosphorylées (Figure 4-8-B-(b)). La densité élevée et la continuité du réseau limitent la conduction de la chaleur, suggérant que l'aérogel de fibres phosphorylées résiste aux effets des températures extrêmes et constitue un bon candidat pour l'isolation thermique.

Ce profil thermodégradatif confirme la pertinence de la combinaison des traitements de mercerisation et de phosphorylation appliquée aux fibres nanofibrillées, comme stratégie efficace pour le développement de membranes d'aérogels biosourcées. Ces structures empêchent la propagation des flammes et limitent l'impact du froid sur la conduction ionique, assurant ainsi la stabilité thermique et une sécurité renforcée, essentielles pour les systèmes de stockage d'énergie exposés à des conditions extrêmes.

En effet, les membranes bio-aérogels fonctionnalisées présentent un comportement intrinsèquement ignifuge, combiné à une capacité d'auto-extinction, réduisant significativement les risques de défaillance thermique et d'explosion dans les batteries lithium-ion ainsi que dans les systèmes de stockage d'hydrogène. Étant donné les dangers critiques liés aux fuites d'hydrogène et à son contact avec l'oxygène [241], [242], ces propriétés répondent aux principaux défis de sécurité pour les véhicules électriques, à hydrogène et hybrides, tout en renforçant la protection des passagers. De plus, leur stabilité cryogénique confirme la préservation de l'intégrité structurelle de la membrane sous des conditions de froid extrême prolongé, caractéristiques de régions comme le Canada. Collectivement, ces attributs élargissent considérablement leur intégration potentielle en tant que composants multifonctionnels fournissant à la fois isolation thermique et sécurité dans des dispositifs énergétiques avancés.

4.2.3 Résistance mécanique

Le comportement mécanique des membranes d'aérogels de cellulose est fortement influencé par la morphologie des fibres et les conditions de séchage sous vide (Figure 4-9-A et B). Comme illustré à la Figure 4-9-B, l'aérogel microfibrillé (MicroVac10) présente le module de Young le plus élevé (~18,1 MPa), reflétant une architecture plus dense associée à une cohésion interfibrillaire renforcée. Cette organisation compacte des fibres favorise un transfert efficace des charges, entraînant une rigidité accrue du réseau mais une déformabilité limitée, avec une rupture observée à environ ~10 % de déformation.

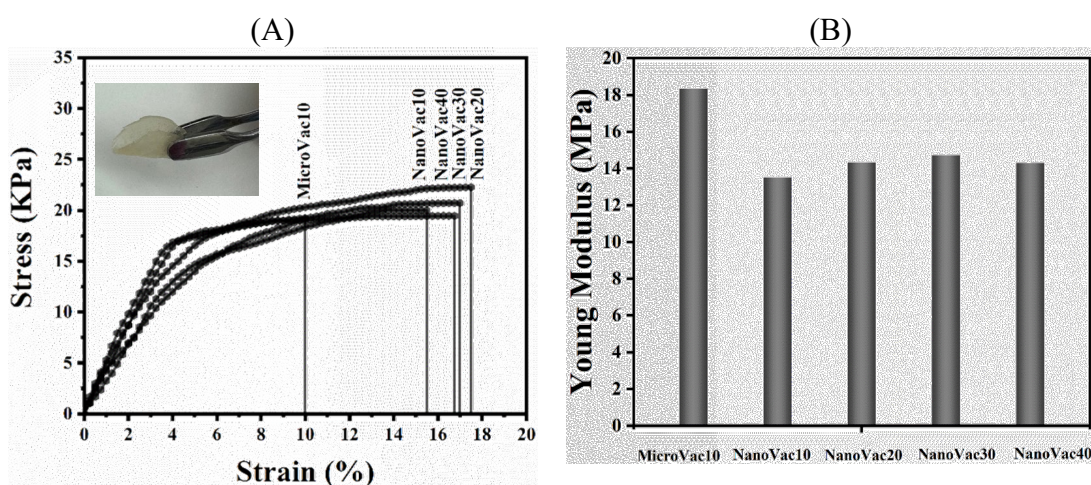


Figure 4-9 : Résistance mécanique des membranes : (A) courbe contrainte-déformation ; (B) module de Young.

En revanche, les membranes nanofibrillées (NanoVac10 - 40) affichent des modules de Young plus faibles et étroitement répartis (~13,75 à 15,12 MPa, Figure 4-9-B), indiquant une réduction contrôlée de la rigidité au profit d'une flexibilité mécanique améliorée. Ces membranes supportent des déformations plus importantes (~15,7 à 17,8 %, photographies optiques illustrant la flexibilité, Figure 4-9-A), caractéristiques de mécanismes de déformation progressive et démontrant une grande capacité à résister aux contraintes dynamiques [223]. Ce comportement est attribué à un réseau nanofibrillaire plus homogène et fortement interconnecté, capable de redistribuer les contraintes appliquées par un fléchissement progressif des parois poreuses, probablement facilité par des liaisons hydrogène étendues et de multiples points de contact interfibrillaires.

Les échantillons NanoVac20 et NanoVac30 présentent un équilibre optimal entre rigidité et déformabilité, résultant d'une architecture finement poreuse et fortement interconnectée obtenue grâce à une nanofibrillation contrôlée et un séchage sous vide optimisé. Cette structuration assure une intégrité mécanique et une résilience adéquate sous contraintes thermomécaniques lorsqu'elles sont utilisées comme supports d'électrolyte et séparateurs dans les systèmes de batteries, tandis que les groupes fonctionnels chargés contribuent probablement à stabiliser le réseau fibrillaire [243], [244]

Bien que la résistance mécanique absolue reste modérée comparée aux polymères synthétiques [245], [246], tous les échantillons dépassent le seuil minimal du module de Young (~ 13 MPa) requis pour un blocage efficace des dendrites de lithium dans les batteries lithium-ion [247], [248]. Les valeurs mesurées sont cohérentes avec celles rapportées pour des membranes d'origine biologique, comme les composites lignocellulose/HPMC (~ 14 MPa) [249] et les systèmes cellulose/PVA (~ 18 MPa) [250], confirmant ainsi la pertinence et l'applicabilité des matériaux développés dans cette étude.

4.3 Propriétés électrochimiques pour déterminer la fiabilité et la performance des membranes en tant qu'hôte électrolytique séparateurs

Cette section quantifie l'aptitude de l'hôte électrolytique des membranes d'aérogel cellulosique phosphorylé utilisées comme séparateurs dans les cellules, testée dans les batteries lithium-ion en piles bouton CR2032, et établit des liens mécanistiques entre microstructure et réponse électrochimique. L'analyse s'appuie sur :

- L'EIS (spectroscopie d'impédance électrochimique, $SS | \text{membrane-électrolyte} | SS$) pour extraire la résistance de volume (R_b), le transfert de charge (R_{ct}), la dispersion interfaciale (CPE) et la diffusion (Warburg) ;
- La chronoampérométrie (formalisme de Bruce-Vincent, $Li | \text{membrane-électrolyte} | Li$) pour déterminer le nombre de transfert cationique (t_{Li^+}) ;
- Les profils GCD (charge/décharge galvanostatique) en cellule *NMC811 || membrane-électrolyte || Li* pour caractériser polarisation, hystérésis et rétention de capacité. La comparaison contraste deux architectures issues du séchage sous vide (10 Pa vs 40 Pa, comparé à des séparateurs conventionnels), afin de relier porosité,

mouillabilité et tortuosité à σ , t_{Li^+} , R_b/R_{ct} et à la stabilité au cyclage critères directeurs de la fiabilité et de la performance du séparateur en usage réel.

Pour ce faire, l'échantillon NanoVac10, présentant une structure de pores ovales désordonnée, et l'échantillon NanoVac40, caractérisé par une architecture en nid d'abeille homogène et bien ordonnée, ont été retenus afin d'évaluer l'influence de la structure des pores sur la fiabilité électrochimique.

4.3.1 Conductivité ionique du lithium électrolytique

L'évaluation du séparateur s'effectue avec un testeur Biologic BCS-805. Les spectres d'impédance électrochimique couvrent la plage de 10 mHz à 10 kHz. Deux séparateurs nano-fibrille, préparés sous vide 40 Pa et 10 Pa, s'assemblent en piles bouton CR2032, de configuration : *acier inoxydable (SS) | membrane-électrolyte | acier inoxydable (SS)*. L'analyse s'appuie sur le circuit équivalent présenté en $(R_1 - (R_2 \parallel Q_2) - Q_3)$, Figure 4-10-(A), comprenant une résistance ohmique R_1 , un élément de phase constante Q_2 décrivant une double couche non idéale, et une résistance de transfert de charge R_2 en parallèle avec Q_2 . La basse fréquence intègre un terme de Warburg Q_3 , indicateur de diffusion ionique.

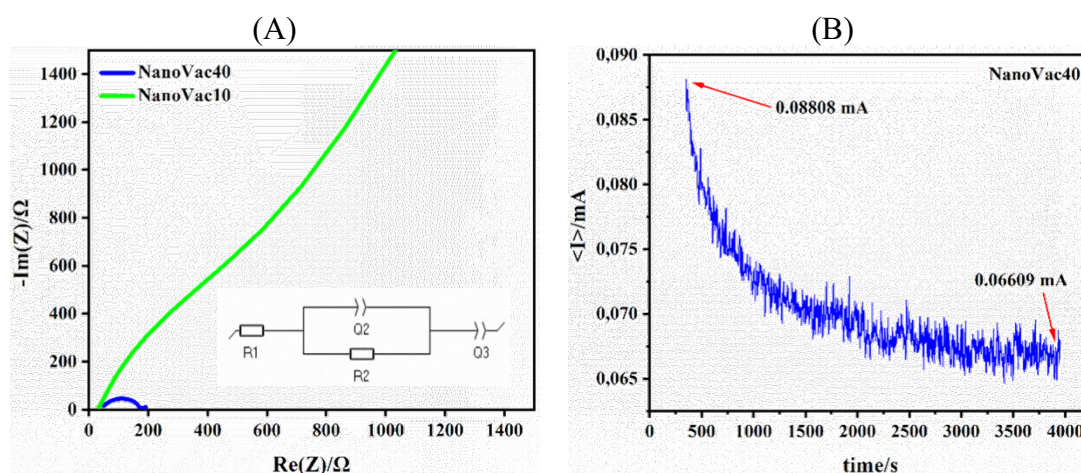


Figure 4-10 : (A) Courbes EIS pour NanoVac40 et NanoVac10 avec schéma de circuit ; (B) Courbes de courant transitoire (chronoampérométrie) de NanoVac40.

Pour l'échantillon NanoVac40, d'un terme diffusif de type Warburg, de résistance initiale $R_1 \approx 42,98 \Omega$ correspond à la résistance ohmique résultant des effets combinés des électrodes en acier inoxydable, de l'électrolyte et de la membrane (résistance du volume).

L'élément de phase constante Q_2 présente une admittance d'environ $11.78 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$ avec $\alpha_2 \approx 0.776$, indiquant un comportement non idéal de la double couche à l'interface électrode/membrane-LiPF₆. En parallèle avec Q_2 , la résistance de transfert de charge $R_2 \approx 130,4 \Omega$ correspond à la cinétique interfaciale à la limite électrode-séparateur. L'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon NanoVac40 (0,0042 cm) rend le système plus résistant, augmentant ainsi les valeurs de R_1 et R_2 . De plus, un élément de Warburg Q_3 , avec une admittance $\approx 0.112 \text{ F} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$ et $\alpha_3 \approx 0.327$, modélise le processus de diffusion semi-infinie, visible sous la forme de la queue à 45° dans le diagramme de Nyquist. L'analyse électrochimique de l'échantillon NanoVac10 révèle une polarisation maximale, ce qui complique l'ajustement des spectres d'impédance et limite l'interprétation détaillée des mécanismes électrochimiques [251].

D'après l'Équation (3.11), la résistance effective de la cellule s'exprime par $R_{\text{eff}} = R_1 + R_2 = 173,38 \Omega$. Afin d'évaluer plus précisément l'influence du séparateur, l'analyse retient uniquement la résistance de transfert de charge ($R_2 = 130,4 \Omega$), paramètre reflétant directement les limitations du transport ionique à travers la membrane [251]. La conductivité ionique obtenue ($\sigma = 11 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) demeure environ trois fois inférieure à celle des séparateurs commerciaux tels que Celgard 2400 et Celgard 2325 [38], [252]. Cette différence découle principalement de l'épaisseur plus élevée de la membrane NanoVac40 ($\approx 42 \mu\text{m}$), supérieure à celle des séparateurs commerciaux ($\approx 20\text{-}25 \mu\text{m}$), ce qui allonge la distance de migration ionique et augmente la résistance au transport [253]. Par ailleurs, l'imbibition de l'électrolyte au sein du réseau fibrillaire pourrait encore bénéficier d'une optimisation du temps de repos, la chimie de surface induite par la phosphorylation et le séchage de l'aérogel pouvant influencer les interactions avec les solvants carbonatés (EC, DEC, DMC)[254], [255].

Toutefois, la valeur de conductivité obtenue reste du même ordre de grandeur que celles rapportées pour certains électrolytes polymères ou membranes nanocomposites destinés aux dispositifs électrochimiques, pour lesquels des conductivités comprises entre 10^{-5} et $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ont été observées à température ambiante, confirmant la pertinence de cette plage de conductivité pour des systèmes polymériques structurés[256]–[258].

4.3.2 Transport lithionique au sein de la membrane

À la suite des mesures de conductivité ionique, l'analyse du courant ionique transitoire (TIC) réalisée sur des cellules symétriques $\text{Li} \parallel \text{membrane-LiPF}_6 \parallel \text{Li}$ permet de caractériser les mécanismes de transport ionique au sein des membranes NanoVac40 et NanoVac10 (Figure 4-11). La méthode repose sur l'application d'une polarisation continue de faible amplitude ($\Delta V = 10 \text{ mV}$) pendant 1 h, combinée à des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) réalisées avant et après polarisation dans une gamme de fréquences comprise entre 10 mHz et 10 kHz. L'évolution temporelle du courant permet d'identifier les régimes initial, transitoire et stationnaire, à partir desquels le nombre de transport cationique t_{Li^+} peut être déterminé selon le modèle de Bruce–Vincent–Evans, Équation (3.13) [259],[253]. Cette approche constitue aujourd'hui une méthode de référence pour quantifier la contribution relative des cations et des anions dans les électrolytes polymériques et les séparateurs imbibés d'électrolytes liquides [260].

Pour la membrane NanoVac40, les diagrammes de Nyquist enregistrés avant et après polarisation se superposent presque intégralement et présentent une traîne diffusive relativement courte (Figure 4-11-A). Cette invariance du spectre d'impédance traduit une stabilité interfaciale élevée et suggère une imbibition homogène de l'électrolyte au sein de la structure poreuse. La réponse chronoampérométrique montre une décroissance progressive du courant, passant de 0,0746 mA à un régime transitoire d'environ 0,045 mA, puis à une valeur quasi stationnaire de 0,0443 mA (Figure 4-11-B). Cette diminution d'environ 40,6 % traduit l'établissement progressif d'un régime de transport ionique contrôlé par la polarisation concentrationnelle.

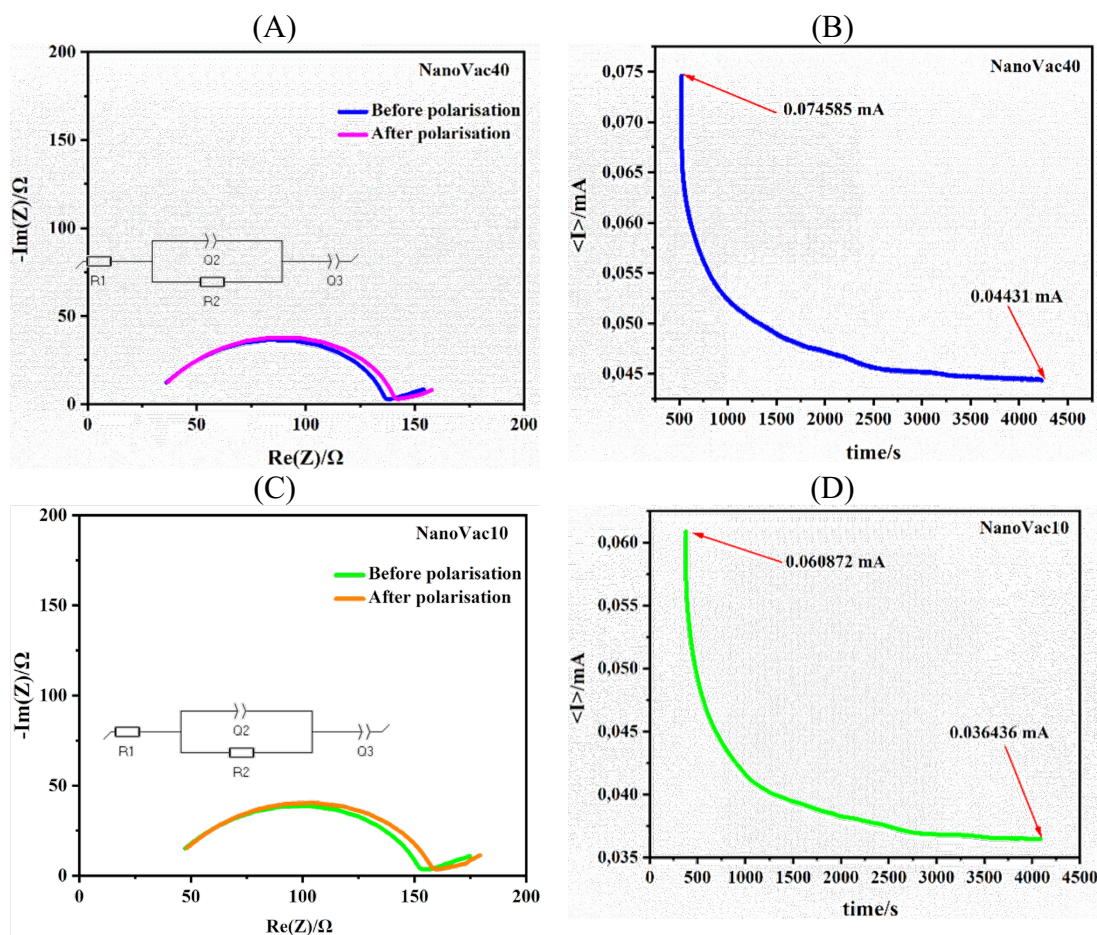


Figure 4-11 : (A) EIS de NanoVac40 avant et après polarisation, (B) Courbes de chronoampérométrie pour NanoVac40, (C) EIS de NanoVac10 avant et après polarisation, (D) Courbes de chronoampérométrie pour NanoVac10.

L'analyse EIS conduit à une résistance initiale $R_0 = 104 \Omega$ et à une résistance stationnaire $R_1 = 108,5 \Omega$, indiquant une variation limitée de la résistance totale après polarisation. L'application du modèle de Bruce-Vincent-Evans conduit à un nombre de transport cationique $t_{\text{Li}^+} \approx 0,24$, révélant une contribution anionique encore significative à la conduction ionique. Cette valeur reste cohérente avec celles rapportées pour de nombreux électrolytes polymériques contenant des sels de lithium, pour lesquels t_{Li^+} se situe généralement entre 0,2 et 0,4 [260], [261]. L'épaisseur plus élevée de NanoVac40 favorise vraisemblablement une augmentation de la tortuosité du réseau poreux et un allongement des chemins de diffusion ionique, limitant partiellement la mobilité des ions lithium.

La membrane NanoVac10 présente en revanche un comportement électrochimique distinct. Les diagrammes d'impédance montrent une interception haute fréquence légèrement plus élevée et un arc capacitif décalé vers des résistances réelles supérieures, accompagné d'un léger épaulement dans la région basse fréquence (Figure 4-11C). Après polarisation, un déplacement modéré vers des résistances plus élevées apparaît, indiquant une polarisation interfaciale plus marquée. Les résistances obtenues à partir des mesures EIS sont $R_0=111,2 \, \Omega$ et $R_1=116,3 \, \Omega$, tandis que la décroissance du courant atteint environ 40 % entre les régimes initial et stationnaire. Le nombre de transport cationique calculé atteint $t_{Li^+} \approx 0,34$, révélant une sélectivité cationique plus élevée que celle observée pour NanoVac40.

Cette amélioration du transport cationique peut être attribuée à la microstructure plus favorable de NanoVac10, caractérisée par une épaisseur plus faible ($\sim 38 \, \mu m$) et une tortuosité réduite du réseau poreux. La diminution de la tortuosité facilite la migration des ions Li^+ à travers les canaux électrolytiques et limite la polarisation concentrationnelle, un phénomène largement documenté dans les séparateurs poreux pour batteries lithium-ion [261], [262].

La fonctionnalisation par phosphorylation constitue également un facteur déterminant. L'introduction de groupes phosphate confère à la surface des fibres celluloseuses une densité de charges négatives susceptibles d'interagir avec les espèces ioniques de l'électrolyte. Ces interactions électrostatiques peuvent réduire la mobilité relative des anions et favoriser la conduction des cations lithium, contribuant ainsi à l'augmentation du nombre de transport cationique. Des effets similaires ont été rapportés dans différents électrolytes polymériques fonctionnalisés et membranes lignocellulosiques contenant des groupes polaires capables de moduler la dissociation des sels lithium et les mécanismes de transport ionique,[263].

Par ailleurs, l'architecture tridimensionnelle des aérogels lignocellulosiques joue un rôle déterminant dans les performances électrochimiques observées. Ces matériaux présentent généralement une porosité élevée, une faible densité et une surface spécifique importante, favorisant l'imbibition de l'électrolyte et la formation de réseaux de diffusion ionique interconnectés, [264]. Une telle structure permet de réduire la tortuosité ionique et d'assurer une distribution homogène de l'électrolyte au sein de la membrane, conditions

essentielles pour limiter la polarisation concentrationnelle et améliorer la stabilité électrochimique des séparateurs [38].

Les valeurs de t_{Li^+} obtenues pour les membranes NanoVac ($\approx 0,24 - 0,34$) restent comparables à celles rapportées pour différents séparateurs avancés. Les séparateurs commerciaux microporeux en polypropylène tels que Celgard 2400 ou Celgard 2325 présentent généralement des nombres de transport compris entre 0,30 et 0,38 lorsqu'ils sont imbibés d'électrolytes liquides conventionnels [38]. Les séparateurs biosourcés à base de cellulose nanofibrillée rapportent également des valeurs de t_{Li^+} comprises entre 0,30 et 0,45, attribuées à leur forte porosité et à leur faible tortuosité [265],[37].

Ainsi, l'analyse conjointe des résultats EIS et chronoampérométriques met en évidence l'influence déterminante de la microstructure poreuse, de l'épaisseur et de la fonctionnalisation chimique sur les mécanismes de transport ionique. Les membranes NanoVac présentent des performances électrochimiques compétitives, associant une résistance totale inférieure à 120Ω et un transport cationique comparable à celui de nombreux séparateurs polymériques ou lignocellulosiques récents. Ces résultats confirment le potentiel des architectures lignocellulosiques phosphorylées structurées en aérogels comme séparateurs biosourcés avancés pour les batteries lithium-ion.

4.3.3 Cyclage et performance de la batterie

4.3.3.1 Évaluation des performances lors de cycles courts et polarisation interne

Les profils tension-capacité des demi-cellules NMC811 || membrane-LiPF₆ || Li (à un taux C/10, signifie charge ou décharge en 10 heures) mettent en évidence l'influence directe de la microstructure des séparateurs sur le comportement électrochimique et l'autonomie des cellules. La membrane NanoVac10, plus mince ($\sim 38 \mu\text{m}$) et présentant des pores larges distribués aléatoirement, favorise un transport ionique rapide et une imbibition efficace de l'électrolyte. Ceci se traduit par une pente de charge relativement linéaire et une polarisation modérée, indiquant que les ions Li⁺ accèdent rapidement aux sites actifs de la cathode. Le profil tension-capacité montre une charge de 3,2 à 4,4 V vs Li/Li⁺ et une capacité spécifique initiale élevée comprise entre 220 et 250 mAh·g⁻¹ (Figure 4-13-A),

confirmant une utilisation quasi complète du matériau cathodique dès les premiers cycles et une autonomie optimale [39],[266],[267].

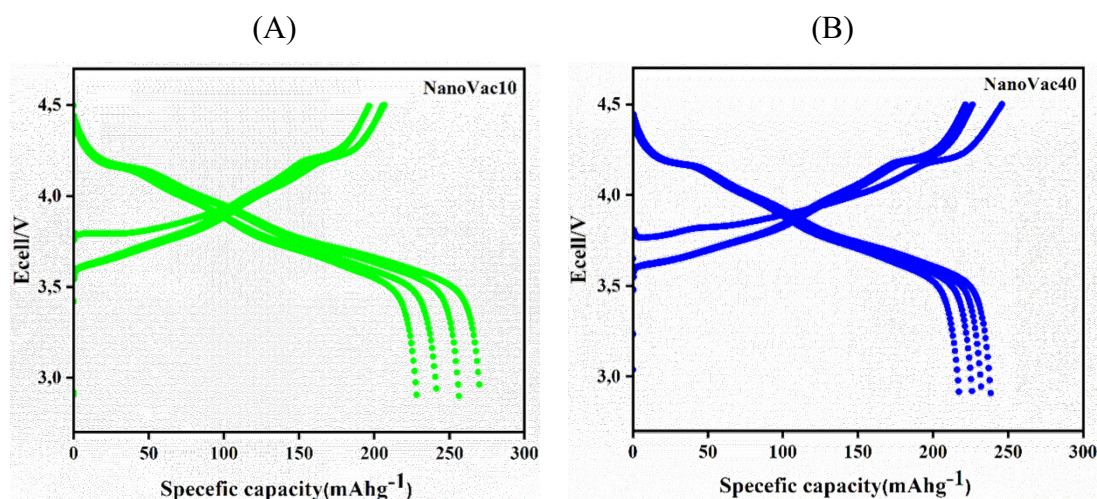


Figure 4-12 : (A) Formation de NanoVac10 à un taux C/10, (B) Formation de NanoVac40 à un taux C/10.

En revanche, NanoVac40, dotée d'une structure poreuse ordonnée de type nid d'abeille et d'une épaisseur plus importante ($\sim 42 \mu\text{m}$), présente une légère polarisation initiale accrue sur les profils tension-capacité. La charge initiale reste comparable ($\approx 3,2\text{--}4,4 \text{ V}$, Figure 4-13-B), mais la pente de charge est moins linéaire que pour NanoVac10, traduisant une diffusion ionique plus lente due à l'augmentation de l'épaisseur et la régularité des pores. Cependant, cette architecture confère une stabilité accrue au cyclage : la capacité initiale de $238 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ se stabilise à $217 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ après trois cycles. L'EIS révèle une résistance électrolytique nettement plus faible pour NanoVac40 ($\approx 23 \Omega$) que pour NanoVac10 ($\approx 98 \Omega$), indiquant que la régularité et l'interconnexion des pores favorisent des chemins de diffusion ionique stables et homogènes, limitant l'évolution de la résistance interne au cyclage [266].

La comparaison avec le séparateur commercial Celgard 2400 ($\sim 25 \mu\text{m}$, polyoléfin microporeuses) met en évidence l'importance des profils tension-capacité pour comprendre la performance. Celgard, malgré une conductivité ionique correcte, montre une pente de charge moins régulière et une polarisation plus importante, conséquence de son hydrophobicité et de son imbibition limitée. Les membranes NanoVac, par contre, grâce à leur forte hydrophilie et leur architecture tridimensionnelle interconnectée,

optimisent l'absorption d'électrolyte et la continuité des chemins ioniques, permettant aux profils tension-capacité de refléter à la fois une capacité initiale élevée et une réponse rapide en charge-décharge [39], [267].

Les études récentes sur les aérogels cellulose (2022–2024) confirment que la microstructure contrôle directement la capacité spécifique et la stabilité cyclique : les architectures poreuses hiérarchiques et bien contrôlées améliorent la pénétration de l'électrolyte, réduisent la résistance ionique et stabilisent la polarisation [39], [266], [267]. Ainsi, les profils tension-capacité des membranes NanoVac traduisent parfaitement le compromis entre transport ionique initial rapide (pente linéaire et capacité élevée) et stabilité à long terme (capacité stabilisée et résistance interne faible).

En résumé, la performance électrochimique et l'autonomie des cellules NMC811 || membrane-LiPF₆ || Li sont directement gouvernées par la porosité, la tortuosité, l'organisation des pores et l'épaisseur du séparateur. Les profils tension-capacité révèlent que NanoVac10 favorise une diffusion rapide et une capacité initiale maximale, tandis que NanoVac40 assure une capacité spécifique durable et une polarisation stabilisée, se positionnant comme un séparateur biodégradable, performant et thermiquement sûr, capable de surpasser les séparateurs polyoléfiniques commerciaux[266].

4.3.3.2 Évaluation stabilité de capacité et durabilité électrochimique

Lors du cyclage à long terme, la Figure 4-13-A, illustre l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour les cellules intégrant les membranes NanoVac10, NanoVac40 et un séparateur commercial. De manière générale, les différences de comportement électrochimique observées entre ces systèmes s'expliquent principalement par les propriétés microstructurales des séparateurs. En particulier, la porosité, la connectivité du réseau poreux et la tortuosité effective constituent des paramètres structuraux déterminants, car ils contrôlent directement la diffusion des ions Li⁺ dans l'électrolyte et influencent la polarisation interne des cellules lithium-ion [265].

Dans un premier temps, lors du cyclage prolongé à 2C (correspondant à une charge ou décharge complète en 2 heures), la membrane NanoVac40 présente la meilleure stabilité électrochimique. La capacité initiale atteint 216 mAh·g⁻¹, puis se stabilise progressivement

autour de $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, valeur maintenue jusqu'au 916^e cycle. Cette évolution traduit une bonne réversibilité électrochimique et un transport ionique relativement stable au sein de la membrane.

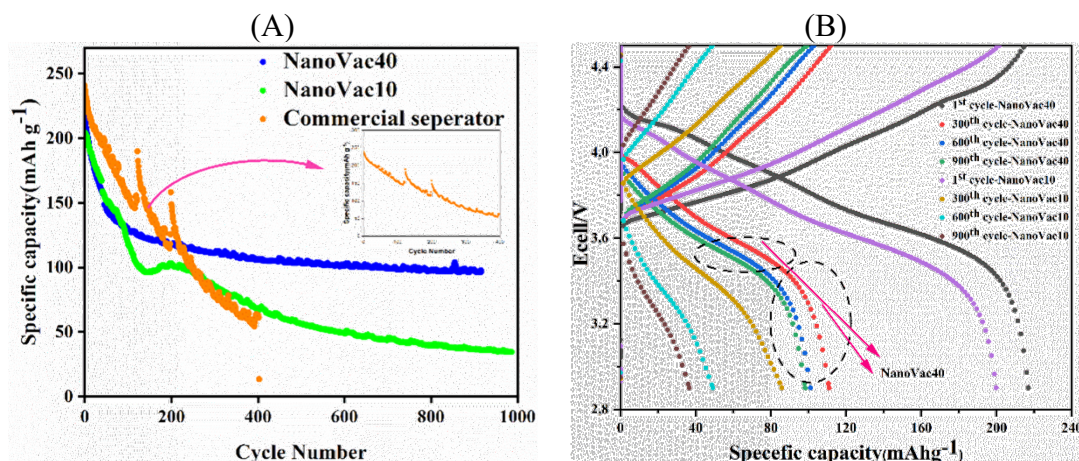


Figure 4-13 : (A) Analyse du cyclage long terme pour les deux échantillons et le séparateur commercial à un taux 2C avec cathode NMC811 commerciale ; (B) Capacité spécifique en fonction du profil de tension pour les deux échantillons.

À titre comparatif, la cellule intégrant NanoVac10 présente une dégradation plus marquée. La capacité initiale atteint $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, puis décroît progressivement jusqu'à $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ au 207^e cycle, avant d'atteindre $36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ au 916^e cycle. Une telle diminution traduit l'apparition progressive de limitations du transport ionique et l'augmentation de la polarisation interne au cours du cyclage.

Par ailleurs, la cellule équipée du séparateur commercial montre une perte de capacité encore plus rapide, passant de $240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ à $41 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après seulement 400 cycles. Ce comportement reste cohérent avec les observations largement rapportées dans la littérature. En effet, les séparateurs polyoléfiniques conventionnels présentent généralement une mouillabilité limitée vis-à-vis de l'électrolyte ainsi qu'une tortuosité relativement élevée, ce qui peut augmenter la résistance interne et accentuer la polarisation électrochimique lors du fonctionnement des batteries lithium-ion[268], [269].

Ensuite, l'analyse des profils tension-capacité (Figure 4-13-B) confirme ces tendances. La cellule intégrant NanoVac40 conserve une fenêtre de tension relativement stable, caractérisée par une tension de charge proche de 4 V et une tension de décharge autour de

3,6 V, indiquant une polarisation électrochimique modérée. En revanche, la cellule équipée de NanoVac10 présente progressivement une fenêtre de tension plus large et instable, ce qui reflète une augmentation graduelle de la polarisation interne.

Plus précisément, aux cycles 300, 600 et 900, les capacités atteignent respectivement 111, 101 et 98 mAh·g⁻¹ pour NanoVac40, contre 88, 49 et 36 mAh·g⁻¹ pour NanoVac10. Ces résultats confirment donc une meilleure stabilité et une plus grande réversibilité électrochimique pour la membrane NanoVac40.

Ces différences de performance s'expliquent principalement par la microstructure poreuse des membranes. La membrane NanoVac40 ($\approx 42 \mu\text{m}$) présente une architecture tridimensionnelle interconnectée de type nid d'abeille, associée à une forte capacité d'imbibition de l'électrolyte. Une telle organisation structurale favorise la formation de canaux ioniques continus, ce qui réduit la tortuosité du transport ionique et facilite la diffusion homogène des ions Li⁺ à travers la membrane[270],[271]. De nombreuses études ont montré que la connectivité du réseau poreux constitue un paramètre clé pour limiter les gradients de concentration et réduire la polarisation interne dans les cellules lithium-ion [272], [273].

À l'inverse, la membrane NanoVac10 ($\approx 38 \mu\text{m}$) présente une distribution de pores plus aléatoire et moins connectée. Cette configuration augmente la tortuosité des chemins de diffusion ionique et limite la distribution homogène de l'électrolyte dans la membrane. Par conséquent, des limitations locales du transport ionique peuvent apparaître, ce qui favorise l'augmentation de la polarisation électrochimique et accélère la dégradation de la capacité au cours du cyclage [274].

De manière plus générale, ces observations concordent avec les travaux récents consacrés aux séparateurs à base de cellulose et de nanocellulose, lesquels démontrent qu'une porosité élevée combinée à une structure tridimensionnelle interconnectée améliore significativement la mouillabilité[275], la conductivité ionique et la stabilité électrochimique par rapport aux séparateurs polyoléfiniques conventionnels [274]. L'intégrité supérieure résulte des liaisons hydrogène entre les groupes phosphate des squelettes de cellulose phosphorylée et d'autres groupes hydrophiles du réseau membranaire[276]

Ainsi, l'ensemble des résultats met en évidence le rôle déterminant de l'architecture poreuse tridimensionnelle de la membrane NanoVac40 dans l'amélioration du transport ionique et la réduction de la polarisation électrochimique, ce qui explique la stabilité de capacité observée sur près de 1000 cycles.

4.4 Discussion et récapitulation

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du développement d'une membrane aérogel lignocellulosique mésoporeuse, structurée en réseau tridimensionnel contrôlé. Guidée par une approche rationnelle combinant mercerisation alcaline et phosphorylation contrôlée, la stratégie développée vise à accroître l'accessibilité des sites réactionnel afin d'optimiser la charge anionique greffé, et la stabilité structurelle des fibres, en vue d'une application comme séparateur fonctionnel dans des batteries lithium-ion opérant sous conditions extrêmes.

Dans un premier temps, la caractérisation des fibres kraft mercerisées et phosphorylées met en évidence l'efficacité du greffage des groupes phosphates, confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (bande P-O, P=O) et titrage conductimétrique, révélant une densité de charge maximale atteignant 5 890 mmol/kg pour l'échantillon Na-PKP-3eq. L'analyse élémentaire (EDX, UV-Vis) confirme la présence homogène du phosphore, avec une augmentation significative du degré de substitution dans les échantillons mercerisés. L'analyse morphologique (microscopie électronique à balayage et à transmission SEM/TEM) illustre une désorganisation progressive de la structure fibrillaire, culminant avec l'individualisation de nanofibres fines (3–7 nm), favorisée par le pH et le traitement alcalin préalable.

Sur le plan thermique, l'analyse thermogravimétrique et sa dérivée en température révèlent une amélioration significative de la stabilité des fibres phosphorylées. La température de dégradation recule, la carbonisation s'intensifie, et le résidu charbonneux atteint 70,2 % à 600 °C. L'exposition à l'azote liquide confirme la préservation morphologique de la membrane, sans fissuration ni affaissement du réseau poreux. Ce comportement ignifuge découle de l'action catalytique des groupements phosphates, qui déclenchent la déshydratation contrôlée de la cellulose et accélèrent la formation de structures carbonées

thermorésistantes, limitant l'émission de composés inflammables et la propagation des flammes.

La mise en forme des membranes par cryogénisation et lyophilisation aboutit à des aérogels à porosité hiérarchique, où la structuration tridimensionnelle est finement modulée par les conditions de vide. L'analyse par physisorption d'azote (BET) met en évidence une surface spécifique élevée ($296 \text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité $> 96 \%$, tout en conservant une morphologie stable et homogène maximisant l'absorption électrolytique et la diffusion ionique.

Les propriétés thermiques des membranes aérogel révèlent une résistance marquée au feu (auto-extinction, absence d'inflammation), à la cryogénie (forme conservée sous azote liquide) et à la dégradation thermique, confirmant leur aptitude à opérer en environnements extrêmes.

D'un point de vue mécanique, les membranes présentent des modules de Young $> 13 \text{ MPa}$, avec des propriétés de compression confirmant, de plasticité et de résilience permettant un blocage efficace des dendrites métalliques, tout en assurant une souplesse adaptée aux systèmes électrochimiques flexibles.

Enfin, l'évaluation électrochimique confirme les performances des membranes en tant qu'hôtes électrolytiques. Les mesures EIS, chronoampérométrie et profils GCD montrent que les membranes issues du vide à 40 Pa possèdent une faible résistance de volume, une bonne stabilité interfaciale et une capacité de cyclage soutenue sur 900 cycles, en contraste avec les membranes à faible structuration. Ces performances sont corrélées à une architecture poreuse connectée, à une mouillabilité rapide et à un transport ionique optimisé ($T_{\text{Li}^+} \approx 0,26$).

Dans leur ensemble, ces résultats démontrent l'efficacité de la stratégie de phosphorylation assistée par mercerisation pour produire des membranes nanostructurées, ignifuges, mécaniquement robustes et électrochimiquement performantes, répondant aux exigences des séparateurs avancés pour batteries lithium-ion.

Chapitre 5 : Conclusions générales et perspectives

5.1 Conclusions générales

Au terme de cette étude, le manuscrit développe et valide des membranes d'aérogels produit à base de l'hydrogel cellulose fortement chargées, capables d'assurer simultanément la fonction d'hôte électrolytique et de séparateur dans des batteries, testé en cellule CR2032-lithium-ion. La stratégie intégrée combine mercerisation alcaline, phosphorylation par ester de phosphate en présence d'urée fondue, nanofibrillation, mise en forme hydrogel, cryogénisation, puis lyophilisation. Cette séquence optimise l'architecture poreuse et la chimie de surface, maximisant la conduction ionique et renforçant la sûreté électrochimique.

La mercerisation expose efficacement les sites hydroxyles de la cellulose (C2, C3, C6), favorisant un greffage intensif de groupes phosphate, confirmé par les vibrations caractéristiques P=O, P-O et P-O-C. Cette fonctionnalisation atteint une densité de charge anionique exceptionnelle de 5 890 mmol/kg pour l'échantillon Na-PKP-3eq, illustrant une capacité de modification chimique très élevée. La synergie entre mercerisation et phosphorylation induit un gonflement marqué des fibres, réduisant drastiquement la résistance mécanique à la fragmentation. Un cisaillement de seulement 15 minutes génère des nanofibres uniformes de 3-7 nm, surpassant les procédés mécaniques traditionnels, plus longs et énergivores.

Après l'élaboration de l'aérogels à base de l'hydrogel en microfibres et nanofibres mercerisées et phosphorylées, combinant congélation rapide à l'azote liquide et lyophilisation. Les analyses morphostructurales révèlent que l'aérogels MicroVac10 développe un réseau fibrillaire faiblement organisé, avec de larges espacements interfibrillaires, une faible densité de pores et des caractéristiques stratiformes, entraînant une capacité de physisorption limitée et une résilience mécanique réduite sous compression par rapport aux aérogels issus de nanofibres.

Pour les systèmes basés sur des nanofibres, la cinétique de séchage joue un rôle critique dans la régulation de l'architecture des pores. L'échantillon NanoVac10, produit dans des

conditions de séchage excessivement lentes correspondant à un faible niveau de vide, présente des pores ovoïdes hétérogènes qui restreignent l'accessibilité des sites actifs et nuisent à la fois à la physisorption et à la flexibilité mécanique. En revanche, les aérogels NanoVac20 à 40 affichent des architectures tridimensionnelles denses, homogènes et fortement interconnectées, rappelant un réseau en nid d'abeilles. Cette morphologie optimisée améliore simultanément la capacité de physisorption et la flexibilité mécanique, tandis que tous les échantillons dépassent le module de Young minimal (~ 13 MPa) requis [247], [248], évite les courts-circuits associés aux dendrites, limitant ainsi la génération d'espèces parasites.

Parmi les membranes élaborées, NanoVac40 se distingue comme le matériau le plus structuré, combinant une densité apparente ultra-faible ($\sim 23,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), une surface spécifique élevée ($\sim 296,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et une porosité hiérarchique ($\sim 96,5 \%$). Ces caractéristiques maximisent l'absorption de l'électrolyte LiPF_6 ($\sim 652 \%$), permettent un stockage efficace de l'hydrogène ($\sim 17 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) et étendent l'applicabilité au-delà des batteries vers les systèmes à échange de protons, la filtration sélective de gaz et la capture de gaz industriels (CO_2 , CH_4 , NH_3 , Cl_2).

Au-delà de leur fonctionnalité structurale, les membranes bio-fonctionnalisées présentent un comportement intrinsèquement ignifuge via la formation d'un résidu phospho-carboné de $\sim 70,2 \%$, comme le montrent les analyses thermogravimétriques réalisées jusqu'à 600°C . Ces propriétés, combinées à une capacité d'auto-extinction, contribuent efficacement à réduire les risques de défaillance thermique et d'explosion, tant pour les batteries que pour les systèmes de stockage d'hydrogène, notamment en cas de fuite en présence d'oxygène. De plus, leur stabilité cryogénique, évaluée par immersion dans l'azote liquide (-196°C), confirme la préservation de l'intégrité structurale et des performances fonctionnelles dans des conditions extrêmes, élargissant ainsi leur potentiel comme composants multifonctionnels assurant à la fois isolation thermique et sécurité dans des dispositifs énergétiques avancés.

L'évaluation électrochimique dans des cellules lithium-ion au format CR2032 met en évidence l'impact décisif de l'architecture du séparateur. Alors que NanoVac10 présente

une résistivité interfaciale élevée, le séparateur NanoVac40, malgré une épaisseur encore supérieure à celle des références commerciales, affiche une conductivité ionique modérée ($\sigma \approx 1.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), une réponse Warburg diffusionnelle claire et un comportement stable sur les diagrammes de Nyquist avant et après polarisation prolongée, indiquant un transport ionique cohérent et durable. Les nombres de transfert lithium-ion intermédiaires ($t_{\text{Li}^+} \approx 0.24$) sont principalement attribuables à l'épaisseur de la membrane, un paramètre facilement optimisable.

De manière cruciale, l'architecture tridimensionnelle en nid d'abeilles de NanoVac40 augmente efficacement les voies de transport actives, réduit la tortuosité et homogénéise le flux de Li^+ , se traduisant directement par des performances électrochimiques supérieures. Dans une configuration NMC811 || separator- LiPF_6 || Li, NanoVac40 présente une polarisation plus faible, des plateaux charge-décharge stables et bien définis, ainsi que des profils de cyclage quasi superposés, tandis que les séparateurs commerciaux subissent une dégradation rapide. Par conséquent, les cellules à base de NanoVac40 maintiennent plus de 916 cycles à 2C tout en conservant une capacité spécifique supérieure à $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ après 900 cycles.

À la lumière de ces résultats, la membrane en aérogel NanoVac40 s'affirme comme des séparateurs biosourcés de nouvelle génération, issus d'une convergence entre la stabilité électrochimique durable et la sûreté intrinsèque élevée. Cette combinaison ouvre une trajectoire crédible vers des batteries performantes, plus sûres et respectueuses de l'environnement. Le recours à la cellulose kraft biosourcée limite l'empreinte carbone, remplace efficacement les matrices polymériques pétrosourcées conventionnelles (PVDF, PMMA) et s'inscrit dans une logique de fabrication circulaire. L'ensemble du système d'aérogels cellulosiques phosphorylés matérialise ainsi un compromis avancé entre performances électrochimiques, stabilité en cyclage prolongé et exigences de durabilité.

5.2 Vérification des hypothèses

La présente étude visait à évaluer la pertinence de séparateurs cellulosiques phosphorylés biosourcés comme alternative durable et performante aux séparateurs polyoléfiniques conventionnels, à partir de cinq hypothèses formulées en introduction.

Les résultats obtenus indiquent une validation partielle de l'hypothèse H1, relative à la viabilité d'un séparateur cellulosique biosourcé. Les membranes développées présentent des performances électrochimiques compétitives, notamment en conductivité ionique et en stabilité au cyclage, comparables à celles d'un séparateur commercial (Chapitre 4 : Figure 4-10, Figure 4-11, Figure 4-12, Figure 4-13). Ces observations rejoignent les travaux soulignant le potentiel des matériaux cellulosiques comme substituts aux polyoléfines [277], [278]. Toutefois, l'absence d'indicateurs environnementaux quantifiés, tels qu'une analyse de cycle de vie ou une étude de recyclabilité, limite la validation complète de l'avantage durable avancé.

Les résultats confirment la validation de l'hypothèse H2, portant sur le rôle structurel et électrochimique du séparateur. L'enchaînement des procédés de la mercerisation en synergie avec la phosphorylation (Chapitre 4 : Figure 4-1, Figure 4-2, Figure 4-3, Figure 4-5, Tableau 4-1, Tableau 4-2), nanofibrillation (Chapitre 4 : Figure 4-4) et lyophilisation conduit à la formation de structures tridimensionnelles poreuses et interconnectées de type « nid d'abeille » (Chapitre 4 : Figure 4-6). Les analyses MEB, BET (Chapitre 4 : Figure 4-6, Figure 4-7, Tableau 4-3), ainsi que les mesures d'absorption d'électrolyte, confirment une porosité élevée et une surface spécifique importante, favorisant l'imbibition et réduisant la tortuosité. Ces résultats corroborent les relations établies entre structure poreuse et transport ionique [128].

Les analyses expérimentales soutiennent la validation de l'hypothèse H3, relative à l'influence de la microstructure sur le transport ionique et la stabilité interfaciale. Les diagrammes de Nyquist montrent une stabilité au cours du cyclage, jusqu'à 1000 cycles (Chapitre 4 : Figure 4-13). Les essais en cellules symétriques ($\text{Li} \parallel \text{membrane-LiPF}_6 \parallel \text{Li}$) et en cellules complètes ($\text{NMC811} \parallel \text{membrane-LiPF}_6 \parallel \text{Li}$, format CR2032) mettent en évidence une réduction de la polarisation ainsi qu'une homogénéité du transport ionique. Ces résultats concordent avec les travaux sur les aérogels et structures poreuses homogènes [128].

Les résultats expérimentaux appuient la validation de l'hypothèse H4, concernant les avantages chimiques et thermiques de la phosphorylation optimisée par mercerisation. Les analyses ATG/DTG (Chapitre 4 : Figure 4-8), complétées par les essais d'inflammabilité

et d'exposition à l'azote liquide, mettent en évidence des propriétés ignifuges, autoextinguibles et une résistance aux conditions extrêmes. Ces comportements s'expliquent par la présence de groupements phosphates favorisant la formation d'une couche de char protectrice [70],[279]. La mercerisation améliore également la flexibilité et la stabilité structurale [128].

Les résultats indiquent une validation partielle de l'hypothèse H5, relative à la fonction de barrière mécanique contre la croissance dendritique. Les essais de traction uniaxiale (Chapitre 4 : Figure 4-9) montrent une rigidité et une flexibilité compatibles avec un rôle de barrière physique. Toutefois, l'absence d'essais spécifiques en conditions de formation de dendrites ou de court-circuit ne permet pas de conclure de manière définitive, en accord avec les recommandations sur la croissance dendritique [128],[280].

En synthèse, les résultats obtenus confirment la validité de la majorité des hypothèses formulées et mettent en évidence le potentiel des séparateurs cellulosephosphorylés comme alternative crédible aux matériaux conventionnels. L'ensemble des observations souligne le rôle central de l'ingénierie multi-échelle dans l'optimisation des performances électrochimiques, tout en identifiant des limites liées à l'évaluation environnementale et aux validations en conditions extrêmes.

5.3 Limitations et perspectives

En dépit d'une avancée majeure dans la recherche sur les matériaux écologiques pour batteries durables, avec des résultats prometteurs en matière de sécurité liée à l'auto-extinction en cas de l'explosion dû au court-circuit et de performance face à ces long cycle reflétant sa longévité de vie, cette étude exploratoire soulève des aspects nécessitant des approfondissements dans de futurs travaux. Par exemple, l'optimisation conjointe de l'architecture des pores et de l'épaisseur de la membrane séparatrice afin de diminuer la tortuosité et la résistance du volume, l'accroissement de la conductivité ionique à travers la membrane et le nombre de transfert des ions lithium, tout en maintenant une capacité spécifique stable en cyclage court comme en cyclage long.

Pour attester la biodégradabilité et organiser le recyclage du système, il faudra mettre en place une filière de séparation/filtration afin de dissocier, capter et stocker les composés

d'origine fossile présents dans l'hôte électrolytique des fractions biosourcées, tout en minimisant les rejets chimiques et les coûts d'approvisionnement.

Outre l'influence du degré de vide appliqué lors du séchage (10-40 Pa) et de la taille des fibres (micro- ou nanofibres), d'autres paramètres structuraux et procéduraux mériteraient également d'être explorés. En particulier, l'origine des fibres lignocellulosiques (fibres thermomécaniques ou fibres recyclées) ainsi que l'utilisation de procédés alternatifs de nanofibrillation, tels que la sulfatation ou la coupure oxydative, pourraient influencer de manière significative la morphologie poreuse, les propriétés mécaniques et les performances électrochimiques des aérogels obtenus.

Pour élaborer la membrane, des modifications chimiques ciblées s'appliquent à la pâte kraft (mercerisation, phosphorylation par esters phosphates/urée) afin de la fonctionnaliser conformément aux objectifs fixés. L'évaluation des retombées de chaque espèce incorporée attribue un rôle parasite (colmatage des pores, neutralisation de charges) ou fonctionnel (activation de sites, facilitation du transport ionique), puis corrèle ces effets aux indicateurs de transport conductivité ionique, nombre de transfert cationique, résistance de volume, résistance de charge-transfert ainsi qu'à la stabilité au cyclage (rétention de capacité, impédance post-cyclage), afin de privilégier les contributions bénéfiques.

Faute d'équipements adaptés aux essais électrochimiques en conditions extrêmes, un protocole dédié s'impose : évaluer la cyclabilité des cellules avant/après exposition de la membrane au feu et au froid (azote liquide), afin de confirmer la fonctionnalité liée à son ignifugation et à sa cryorésistance. Des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique/Charge/Décharge galvanostatique sur une large plage thermique, couplées à des essais mécaniques (compression, flexion, perforation), valideront l'emploi de ces membranes dans des environnements mécaniquement exigeants.

Simplifier et rendre économiquement viable la mise en œuvre à grande échelle de la phosphorylation, mercerisation et lyophilisation s'avère nécessaire pour une production industrielle. Collaborer avec des partenaires industriels et mettre en place des installations adaptées faciliterait cette transition vers un déploiement à plus large échelle.

Les propriétés uniques des membranes leur confèrent un potentiel au-delà des batteries lithium-ion, notamment dans des secteurs variés :

- **Conversion d'énergie** : En tant que supports catalytiques, elles pourraient jouer un rôle clé dans des procédés comme la production d'hydrogène par photocatalyse, où leur structure poreuse et leur stabilité thermique amélioreraient l'efficacité des catalyseurs.
- **Dispositifs médicaux** : Leur utilisation comme séparateurs dans des batteries médicales, comme celles que l'on retrouve dans les stimulateurs cardiaques, pourrait améliorer la sécurité thermique et réduire les réactions secondaires, particulièrement dans des conditions d'utilisation extrêmes.
- **Capture et séparation des gaz** : Grâce à leur porosité et leur surface fonctionnalisée, ces membranes sont prometteuses pour la filtration du dioxyde de carbone dans les émissions industrielles, constituant une solution efficace à la réduction des gaz à effet de serre.
- **Industries aéronautique et automobile** : La légèreté et les propriétés ignifuges des membranes les rendent adaptées pour les batteries haute performance et les systèmes de stockage d'énergie embarqués, permettant une réduction de la masse des véhicules et une meilleure efficacité énergétique.
- **Isolation thermique** : Leur résistance au feu en fait des matériaux idéaux pour l'isolation thermique dans des environnements sensibles à la surchauffe.
- **Protection contre le feu** : Elles peuvent être intégrées dans des systèmes de sécurité incendie, notamment pour protéger des équipements électroniques contre la propagation des flammes.

Ces perspectives d'amélioration, qu'elles concernent l'efficacité énergétique, la durabilité environnementale ou l'élargissement des applications, fournissent une feuille de route pour exploiter pleinement le potentiel de cette technologie. Le passage à l'industrialisation demande une collaboration entre recherche, industrie et innovation technologique, ouvrant ainsi la voie à des solutions durables pour les défis énergétiques à venir.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Du, “Balancing Growth and Sustainability : Exploring the Optimal Global Population,” vol. 3, no. 3, 2024, doi: 10.56397/JWE.2024.09.07.
- [2] T. M. W. J. Bandara and J. L. Ratnasekera, “Polymer electrolytes for quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs) and challenges,” *Polym. Electrolytes Charact. Tech. Energy Appl.*, vol. 107, pp. 299–337, 2019, doi: 10.1002/9783527805457.ch10.
- [3] A. G. Olabi and M. A. Abdelkareem, “Energy storage systems towards 2050,” *Energy*, vol. 219, p. 119634, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119634.
- [4] E. Taha *et al.*, “Science of the Total Environment A critical review on environmental impacts of renewable energy systems and mitigation strategies : Wind , hydro , biomass and geothermal,” *Sci. Total Environ.*, vol. 766, p. 144505, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144505.
- [5] S. S. Siwal, Q. Zhang, N. Devi, and V. K. Thakur, “Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High- Performance Energy Storage Applications,” pp. 1–31, 2020, doi: 10.3390/polym12030505.
- [6] F. Schwierz, “Graphene transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.89.
- [7] D. E. O. Juanico, “Revitalizing lead-acid battery technology : a comprehensive review on material and operation-based interventions with a novel sound-assisted charging method,” no. January, pp. 1–19, 2024, doi: 10.3389/fbael.2023.1268412.
- [8] B. Mosallanejad and M. Akrami, “Recent advances on electrolyte additives used in lead-acid batteries to enhance their electrochemical performances,” *J. Energy Storage*, vol. 97, no. PA, p. 112738, 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.112738.
- [9] R. S. Sankarkumar, “A Novel Spotted Hyena Optimizer for the Estimation of Equivalent Circuit Model Parameters in Li-Ion Batteries,” 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/wevj15090431>.
- [10] H. Highland, “Nanotechnology applications in conventional lithium-ion

- batteries,” *Appl. Comput. Eng.*, vol. 60, pp. 33–41, 2024, doi: 10.54254/2755-2721/60/20240829.
- [11] S. J. Green *et al.*, “Oil sands and the marine environment: current knowledge and future challenges,” *Front. Ecol. Environ.*, vol. 15, no. 2, pp. 74–83, 2017, doi: 10.1002/fee.1446.
 - [12] M. Höök, A. Sivertsson, and K. Aleklett, “Validity of the Fossil Fuel production outlooks in the IPCC Emission Scenarios,” *Nat. Resour. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 63–81, 2010, doi: 10.1007/s11053-010-9113-1.
 - [13] J. Wang and W. Azam, “Geoscience Frontiers Natural resource scarcity , fossil fuel energy consumption , and total greenhouse gas emissions in top emitting countries,” *Geosci. Front.*, vol. 15, no. 2, p. 101757, 2024, doi: 10.1016/j.gsf.2023.101757.
 - [14] K. Mc Carthy, H. Gullapalli, K. M. Ryan, and T. Kennedy, “Electrochemical impedance correlation analysis for the estimation of Li-ion battery state of charge, state of health and internal temperature,” *J. Energy Storage*, vol. 50, no. March, p. 104608, 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.104608.
 - [15] M. Aniya and M. Ikeda, “A Model for Non-Arrhenius Ionic Conductivity,” pp. 1–10, 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/nano9060911>.
 - [16] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, C. Song, J. Wu, and J. Wang, “Progress in Natural Science : Materials International Temperature e ff ect and thermal impact in lithium-ion batteries : A review,” vol. 28, no. November, pp. 653–666, 2018, doi: 10.1016/j.pnsc.2018.11.002.
 - [17] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. Marie, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
 - [18] E. J. Plichta, M. Hendrickson, R. Thompson, G. Au, and W. K. Behl, “Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications,” *J. Power Sources*, vol. 94, no. 2, pp. 160–162, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00578-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00578-4).
 - [19] Z. Huang, Z. Xiao, R. Jin, Z. Li, and C. Shu, “Environmental Science design for

- low-temperature lithium / sodium,” pp. 5365–5386, 2024, doi: 10.1039/d4ee02060j.
- [20] M. Qin, “Challenges and strategies of formulating low - temperature electrolytes in lithium - ion batteries,” *Interdiscip. Mater.*, vol. 2, no. December 2022, pp. 308–336, 2023, doi: 10.1002/idm2.12077.
- [21] D. Hubble *et al.*, “Liquid electrolyte development for low-temperature lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 550–578, 2022, doi: 10.1039/d1ee01789f.
- [22] S. Kharabati and S. Saedodin, “A systematic review of thermal management techniques for electric vehicle batteries System for Hybrid Thermal Management,” *J. Energy Storage*, vol. 75, no. July 2023, p. 109586, 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109586.
- [23] Z. Zhang *et al.*, “Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries,” *Mater. Today Sustain.*, vol. 21, 2023, doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100316.
- [24] Y. Shang *et al.*, “An ‘Ether-In-Water’ Electrolyte Boosts Stable Interfacial Chemistry for Aqueous Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 40, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/adma.202004017.
- [25] M. Song *et al.*, “Chemical decomposition pathway of residual lithium carbonate of Li-ion battery cathodes,” *J. Power Sources*, vol. 560, no. September 2022, p. 232699, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232699.
- [26] W. S. Shuai Maa, 1, Modi Jianga, 1, Peng Taa, Chengyi Songa, Jianbo Wua, Jun Wangb,*, Tao Deng,*, “Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 28, no. 6, pp. 653–666, 2018, doi: 10.1016/j.pnsc.2018.11.002.
- [27] H. Qutaish, S. A. Han, Y. Rehman, K. Konstantinov, M. S. Park, and J. Ho Kim, “Porous carbon architectures with different dimensionalities for lithium metal storage,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 169–188, 2022, doi: 10.1080/14686996.2022.2050297.
- [28] M. K. Aslam *et al.*, “How to avoid dendrite formation in metal batteries:

- Innovative strategies for dendrite suppression,” *Nano Energy*, vol. 86, no. May, p. 106142, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106142.
- [29] L. He, H. Jing, Y. Zhang, P. Li, and Z. Gu, “Review of thermal management system for battery electric vehicle,” *J. Energy Storage*, vol. 59, no. September 2022, p. 106443, 2023, doi: 10.1016/j.est.2022.106443.
- [30] G. Rasool, W. Xinhua, T. Sun, and T. Hayat, “Heliyon Recent advancements in battery thermal management system (BTMS): A review of performance enhancement techniques with an emphasis on nano-enhanced phase change materials,” *Heliyon*, vol. 10, no. 17, p. e36950, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36950.
- [31] Y. Ji and C. Yang, “Electrochimica Acta Heating strategies for Li-ion batteries operated from subzero temperatures,” *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 664–674, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.147.
- [32] S. He, B. Xiong, H. Lei, K. Dong, S. Ali, and J. Zhao, “Optimization of low-temperature preheating strategy for Li-ion batteries with supercooling phase change materials using response surface method,” *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 142, p. 106635, 2023, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.106635.
- [33] A. A. Pesaran, “Battery thermal models for hybrid vehicle simulations,” *J. Power Sources*, vol. 110, pp. 377–382, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00200-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00200-8).
- [34] S. Hao *et al.*, “Bistrifluoroacetamide-Activated Double-Layer Composite Solid Electrolyte for Dendrite-Free Lithium Metal Battery,” *John Wiley Sons Inc*, vol. 2101486, no. 1, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1002/admi.202101486.
- [35] S. Y. Tan *et al.*, “Electrospun PEO / PEG fibers as potential flexible phase change materials for thermal energy regulation,” *Exploration*, vol. 4, no. 1, p. 20230016, 2024, doi: 10.1002/EXP.20230016.
- [36] N. Asatiani, B. Filipová, M. Pechočiaková, A. Kluk, Š. Kunc, and P. Mikeš, “Electrospun HPMC / PEO - blend orodispersible films : how slight batch differences affect the crucial mechanical properties,” *Cellulose*, vol. 30, no. 7,

- pp. 4527–4541, 2023, doi: 10.1007/s10570-023-05137-4.
- [37] P. Arora, Z. J. Zhang, S. Lakes, and N. Carolina, “Battery Separators,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4419–4462, 2004, doi: 10.1021/cr020738u.
 - [38] S. S. Zhang, “A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 164, no. 1, pp. 351–364, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
 - [39] T. Zhao, P. Xiao, M. Luo, S. Nie, F. Li, and Y. Liu, “Eco-Friendly Lithium Separators : A Frontier Exploration of Cellulose-Based Materials,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 25, no. 13, p. 6822, 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms25136822>.
 - [40] M. R. Ñ, “Chitin and chitosan : Properties and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 603–632, 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
 - [41] S. Laurichesse and L. Avérous, “Progress in Polymer Science Chemical modification of lignins : Towards biobased polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1266–1290, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
 - [42] K. Yong and D. J. Mooney, “Progress in Polymer Science Alginate : Properties and biomedical applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 106–126, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003.
 - [43] A. Reizabal, A. Fidalgo-marijuan, R. Gonçalves, A. Gutiérrez-pardo, and F. Aguesse, “Journal of Colloid and Interface Science Silk fibroin and sericin polymer blends for sustainable battery separators,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 611, pp. 366–376, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.12.067.
 - [44] K. Duan *et al.*, “One-step synthesis of amino-reserved chitosan- graft - polycaprolactone as a promising substance of biomaterial,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 2, pp. 498–503, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.12.013.
 - [45] A. Reizabal, R. Gonçalves, A. Fidalgo-marijuan, C. M. Costa, P. Leyre, and J. Vilas, “Tailoring silk fibroin separator membranes pore size for improving performance of lithium ion batteries,” *J. Memb. Sci.*, vol. 598, no. November 2019, p. 117678, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117678.
 - [46] Z. Zheng, H. Ye, and Z. Guo, “Bacterial Cellulose Applications in Electrochemical Energy Storage Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 37, no. 2412908,

- pp. 1–17, 2025, doi: 10.1002/adma.202412908.
- [47] Y. Zhang, W. Du, D. Ye, J. Zhou, W. Xu, and J. Xu, “International Journal of Biological Macromolecules Redox-active NiS @ bacterial cellulose nanofiber composite separators with superior rate capability for lithium-ion batteries,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 268, no. P1, p. 131622, 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131622.
 - [48] A. F. Jozala, L. C. De Lencastre-novaes, A. M. Lopes, V. D. C. Santos-ebinuma, P. G. Mazzola, and A. Pessoa-jr, “Bacterial nanocellulose production and application : a 10-year overview,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 100, no. 5, pp. 2063–2072, 2016, doi: 10.1007/s00253-015-7243-4.
 - [49] G. Nanomaterials *et al.*, “Reviews Nanocelluloses : A New Family of Nature-Based Materials Angewandte,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 24, pp. 5438–5466, 2011, doi: 10.1002/anie.201001273.
 - [50] N. Lavoine, I. Desloges, and J. Bras, “Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 103, pp. 528–537, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.12.035.
 - [51] M. Borghei *et al.*, “Biobased aerogels with different surface charge as electrolyte carrier membranes in quantum dot-sensitized solar cell,” *Cellulose*, vol. 25, no. 6, pp. 3363–3375, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1807-2.
 - [52] H. Chanzy, M. L. Cerrada, and E. Fleury, “Surface silylation of cellulose microfibrils : preparation and rheological properties,” *Polymer (Guildf).*, vol. 45, no. 5, pp. 1569–1575, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2003.12.028.
 - [53] L. Abenghal, H. Lamoudan, and F. Brouillette, “Alkylated phosphorylated fibers: A new substitute for silicone in release paper manufacturing,” *BioResources*, vol. 18, no. 1, pp. 2172–2186, 2023, doi: 10.15376/biores.18.1.2172-2186.
 - [54] Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot, “Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 106, no. 1, pp. 121–127, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.01.070.
 - [55] Z. Li, P. Qian, H. Li, H. Xiao, J. Chen, and G. Li, “Phosphorylated cellulose

- nanofibers establishing reliable ion-sieving barriers for durable lithium-sulfur batteries,” *J. Energy Chem.*, vol. 92, pp. 619–628, 2024, doi: 10.1016/j.jechem.2024.02.002.
- [56] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. Tarascon, “Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 16, pp. 2930–2946, 2008, doi: 10.1002/anie.200702505.
- [57] N. Wang, W. Liu, H. Liao, Z. Li, Y. Chen, and G. Zeng, “International Journal of Biological Macromolecules Pure cellulose nanofiber separator with high ionic conductivity and cycling stability for lithium-ion batteries,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 250, no. July, p. 126078, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126078.
- [58] K. Yang, S. Xie, Z. Han, and H. Liu, “A cellulose-based lithium-ion battery separator with regulated ionic transport and high thermal stability for extreme environments,” *Nano Res.*, vol. 94906994, no. 1, pp. 1–8, 2025, doi: 10.26599/NR.2025.94906994.
- [59] M. Armand and J. Tarascon, “Building better batteries,” *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 2–7, doi: 10.1038/451652a.
- [60] S. Mahalingam *et al.*, “Bio and non-bio materials-based quasi-solid state electrolytes in DSSC: A review,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 5399–5422, 2022, doi: 10.1002/er.7541.
- [61] N. Mohmeyer, D. Kuang, P. Wang, H. Schmidt, and M. Zakeeruddin, “An efficient organogelator for ionic liquids to prepare stable quasi-solid- state dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 29, pp. 2978–2983, 2006, doi: 10.1039/b604021g.
- [62] M. Zhu, J. Ma, Z. Wang, H. He, and X. Yao, “In-situ polymerized gel polymer electrolytes for stable solid-state lithium batteries with long-cycle life,” *J. Power Sources*, vol. 585, no. September, p. 233651, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233651.
- [63] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, “Environmental Science separators for rechargeable lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*,

- vol. 7, no. 12, pp. 3857–3886, 2014, doi: 10.1039/c4ee01432d.
- [64] H. Chen, Z. Wang, Y. Feng, S. Cai, H. Gao, and Z. Wei, “Cellulose-based separators for lithium batteries : Source , preparation and performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 471, no. June, p. 144593, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144593.
- [65] M. Schwan, S. Nefzger, B. Zoghi, C. Oligschleger, and B. Milow, “Improvement of Solvent Exchange for Supercritical Dried Aerogels,” vol. 8, no. April, pp. 1–13, 2021, doi: 10.3389/fmats.2021.662487.
- [66] I. T. Kara, “Life cycle assessment of aerogels : a critical review,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, pp. 618–649, 2024, doi: 10.1007/s10971-024-06455-0.
- [67] F. Baraka and K. Ganesan, “Cellulose nanofiber aerogels : effect of the composition and the drying method,” *Cellulose*, vol. 31, no. 16, pp. 9699–9713, 2024, doi: 10.1007/s10570-024-06191-2.
- [68] F. W. Stark, P. S. Thue, A. L. Missio, F. M. Machado, R. de A. Delucis, and R. Andrezza, “Cellulose-Based Aerogels for Environmentally Sustainable Applications: A Review of the Production, Modification, and Sorption of Environmental Contaminants,” *Polym. TA - TT -*, vol. 17, no. 2, p. 236, 2025, doi: 10.3390/polym17020236 LK - <https://uqtr.on.worldcat.org/oclc/10556176154>.
- [69] A. R. Horrocks, “Flame retardant challenges for textiles and fi bres : New chemistry versus innovatory solutions,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 3, pp. 377–392, 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.036.
- [70] M. Ghanadpour, F. Carosio, P. T. Larsson, and L. Wågberg, “Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials,” *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 10, pp. 3399–3410, 2015, doi: 10.1021/acs.biomac.5b01117.
- [71] M. Ghanadpour, F. Carosio, P. T. Larsson, and L. Wågberg, “Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials,” *Biomacromolecules TA - TT -*, vol. 16, no. 10, pp. 3399–3410, 2015, doi: 10.1021/acs.biomac.5b01117 LK - <https://uqtr.on.worldcat.org/oclc/5893466881>.

- [72] Y. Li *et al.*, “Metal ion induced-assembly of amylose in aqueous solution,” *Carbohydr. Polym. TA - TT -*, vol. 102, pp. 489–496, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.11.062 LK - <https://uqtr.on.worldcat.org/oclc/5899983567>.
- [73] E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy, and L. Heux, “Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→cellulose II,” *Cellul. TA - TT -*, vol. 9, no. 1, pp. 7–18, 2002, doi: 10.1023/A:1015877021688 LK - <https://uqtr.on.worldcat.org/oclc/10959529118>.
- [74] A. Koistinen, H. Wang, and T. Maloney, “Refinability of mercerized softwood kraft pulp,” vol. 31, no. 10, pp. 6471–6484, 2024, doi: 10.1007/s10570-024-05999-2.
- [75] D. Wang, W. Zhang, W. Zheng, X. Cui, and T. Rojo, “Towards High-Safe Lithium Metal Anodes : Suppressing Lithium Dendrites via Tuning Surface Energy,” 2017, doi: 10.1002/advs.201600168.
- [76] H. Wang *et al.*, “A reversible dendrite-free high-areal-capacity lithium metal electrode,” *Nat. Commun. TA - TT -*, vol. 8, p. 15106, 2017, doi: 10.1038/ncomms15106 LK - <https://uqtr.on.worldcat.org/oclc/7021904204>.
- [77] G. Li and C. W. Monroe, “Dendrite nucleation in lithium-conductive ceramics,” *Phys. Chem. Chem. Phys. TA - TT -*, vol. 21, no. 36, pp. 20354–20359, 2019, doi: 10.1039/c9cp03884a LK - <https://uqtr.on.worldcat.org/oclc/8261172716>.
- [78] N. Lavoine and L. Bergström, “Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 31, pp. 16105–16117, 2017, doi: 10.1039/c7ta02807e.
- [79] T. C. Turossi, H. Luiz, O. Júnior, F. M. Monticeli, O. T. Dias, and A. J. Zattera, “Cellulose-Derived Battery Separators : A Minireview on Advances Towards Environmental Sustainability,” *Polym. TA - TT -*, vol. 17, no. 4, pp. 1–22, 2025.
- [80] G. Marin-Garcia, G. Vazquez-Guzman, J. M. Sosa, A. R. Lopez, P. R. Martinez-Rodriguez, and D. Langarica, “Battery Types and Electrical Models: A Review,” *2020 IEEE Int. Autumn Meet. Power, Electron. Comput. ROPEC 2020*, vol. 4, no. Ropec, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1109/ROPEC50909.2020.9258711.

- [81] J. M. Sosa, “Battery Types and Electrical Models : A Review,” *2020 IEEE Int. Autumn Meet. Power, Electron. Comput. ROPEC 2020*, vol. 4, no. Ropec, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1109/ROPEC50909.2020.9258711.
- [82] A. Dutta, “A comprehensive review on batteries and supercapacitors : Development and challenges since their inception,” *Energy Storage*, vol. 5, no. February, pp. 1–36, 2022, doi: 10.1002/est2.339.
- [83] B. Ramasubramanian, M. V Reddy, K. Zaghib, M. Armand, and S. Ramakrishna, “Growth Mechanism of Micro / Nano Metal Dendrites and Cumulative Strategies for Countering Its Impacts in Metal Ion Batteries : A Review †,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 10, p. 2476, 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/nano11102476>.
- [84] P. Ruetschi, “Aging mechanisms and service life of lead – acid batteries,” *J. Power Sources*, vol. 127, no. 1–2, pp. 33–44, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.052.
- [85] H. Song *et al.*, “Energy and AI Smart optimization in battery energy storage systems : An overview,” *Energy AI*, vol. 17, no. June 2023, p. 100378, 2024, doi: 10.1016/j.egyai.2024.100378.
- [86] A. K. Naieni and A. Nojeh, “Electrothermal Coupling Modeling and Electrothermal Dynamic Characteristics of Nickel- Cadmium Battery Electrothermal Coupling Modeling and Electrothermal Dynamic Characteristics of Nickel-Cadmium Battery,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2706, no. 1, p. 012010, 2024, doi: 10.1088/1742-6596/2706/1/012010.
- [87] H. Salehi, S. Maroufi, S. S. Mofarah, and R. K. Nekouei, “Recovery of rare earth metals from Ni-MH batteries : A comprehensive review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 178, no. March, p. 113248, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113248.
- [88] B. O. E. Tvimgvs, X. U. J. O. Uif, and B. T. Dsvtu, “Challenges and Prospects for Room-Temperature Solid-State Sodium-Sulfur Batteries,” *Nano Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 1402–1426, 2024, doi: 10.1007/s12274-023-5993-3.
- [89] Y. Lei *et al.*, “A Review on the Status and Challenges of Cathodes in Room-

- Temperature Na-S Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 33, no. 11, p. 2212600, 2023, doi: 10.1002/adfm.202212600.
- [90] P. Phogat, S. Dey, and M. Wan, “Comprehensive review of Sodium-Ion Batteries: Principles, Materials, Performance, Challenges, and future Perspectives,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 312, no. October 2024, 2025, doi: 10.1016/j.mseb.2024.117870.
- [91] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. Mcturk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [92] W. Vermeer, S. Member, G. Ram, and C. Mouli, “A Comprehensive Review on the Characteristics and Modeling of Lithium-Ion Battery Aging,” *IEEE Trans. Transp. Electrification*, vol. 8, no. 2, pp. 2205–2232, 2022, doi: 10.1109/TTE.2021.3138357.
- [93] S. Xia, X. Wu, Z. Zhang, Y. Cui, and W. Liu, “Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries,” *CHEMPR*, vol. 5, no. 4, pp. 753–785, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.11.013.
- [94] X. Xu *et al.*, “Challenges and opportunities toward long-life lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 603, p. 234445, 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234445.
- [95] Y. Mekonnen, A. Sundararajan, and A. I. Sarwat, “A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries,” *Conf. Proc. - IEEE SOUTHEASTCON*, vol. 2016-July, no. March, 2016, doi: 10.1109/SECON.2016.7506639.
- [96] P. Peljo and H. H. Girault, “Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 2306–2309, 2018, doi: 10.1039/c8ee01286e.
- [97] T. R. Tanim and C. D. Rahn, “Aging formula for lithium ion batteries with solid electrolyte interphase layer growth,” *J. Power Sources*, vol. 294, pp. 239–247, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.014.
- [98] D. Linden and T. B. Reddy, *HANDBOOK OF BATTERIES*, 4th ed. New York:

New York : McGraw-Hill Companies, 2011.

- [99] Q. Huang and Q. Wang, “Redox-assisted Li⁺-storage in lithium-ion batteries,” *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 1, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1088/1674-1056/25/1/018213.
- [100] H. N. De Melo, J. P. Trovão, and P. G. Pereirinha, “Batteries usability for Electric Vehicle powertrain,” *Proc. 2011 3rd Int. Youth Conf. Energ. IYCE 2011*, pp. 1–7, 2011.
- [101] C. X. Zu and H. Li, “Thermodynamic analysis on energy densities of batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2614–2624, 2011, doi: 10.1039/c0ee00777c.
- [102] R. B. Wright *et al.*, “Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 110, no. 2, pp. 445–470, 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00210-0.
- [103] D. Anseán, M. González, J. C. Viera, J. C. Álvarez, C. Blanco, and V. M. García, “Internal Resistance Analysis,” *IEEE Veh. Power Propuls. Conf.*, pp. 0–5, 2014.
- [104] B. Babu, “Self-discharge in rechargeable electrochemical energy storage devices,” *Energy Storage Mater.*, vol. 67, no. February, p. 103261, 2024, doi: 10.1016/j.ensm.2024.103261.
- [105] W. H. Zhu, Y. Zhu, B. J. Tatarchuk, and R. Hall, “ScienceDirect Self-discharge characteristics and performance degradation of Ni-MH batteries for storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 34, pp. 19789–19798, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.113.
- [106] J. Hou, M. Yang, D. Wang, and J. Zhang, “Fundamentals and Challenges of Lithium Ion Batteries at Temperatures between – 40 and 60 ° C,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 18, p. 1904152, 2020, doi: 10.1002/aenm.201904152.
- [107] S. S. Madani *et al.*, “A Comprehensive Review on Lithium-Ion Battery Lifetime Prediction and Aging Mechanism Analysis,” *Batterie*, vol. 11, no. 4, p. 127, 2025, doi: 10.3390/batteries11040127.
- [108] M. Asiri, M. Kedhim, V. Jain, S. Ballal, and A. Singh, “RSC Advances long-term storage degradation in lithium-ion batteries : an integrated P2D-based

- degradation,” *RSC Adv.*, vol. 15, pp. 22576–22586, 2025, doi: 10.1039/D5RA03735B.
- [109] G. Yarimca, “Review of Cell Level Battery (Calendar and Cycling) Aging Models : Electric Vehicles,” *Batter. TA - TT -*, vol. 10, no. 11, p. 374, 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/batteries10110374> Academic.
- [110] A. Kaul, R. Dharshan, D. Bhadhuaria, N. Prasad, A. Gupta, and R. K. Sharma, “Is CAPD a viable option among ADPKD with end stage renal disease population in India? Its outcomes and economics,” *Saudi J. Kidney Dis. Transpl.*, vol. 26, no. 5, pp. 906–911, 2015, doi: 10.4103/1319-2442.164570.
- [111] X. Chen, W. Shen, T. T. Vo, Z. Cao, and A. Kapoor, “An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles,” *10th Int. Power Energy Conf. IPEC 2012*, pp. 230–235, 2012, doi: 10.1109/ASSCC.2012.6523269.
- [112] E. K. Heidari, A. Kamyabi-gol, M. H. Sohi, and A. Ataie, “Electrode Materials for Lithium Ion Batteries : A Review,” *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–12, 2018, doi: 10.22059/JUFGNSM.2018.01.01.
- [113] F. Meutzner and M. U. De Vivanco, “Electrolytes - Technology review,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1597, no. February 2016, pp. 185–195, 2014, doi: 10.1063/1.4878487.
- [114] S. Shui Zhang, “An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery,” *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1423–1428, 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2006.06.016.
- [115] J. S. Gnanaraj, M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, and M. Schmidt, “LiPF₃(CF₂CF₃)₃: A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 4, pp. A445–A451, 2003, doi: 10.1149/1.1557965.
- [116] F. Meutzner and M. U. De Vivanco, “Electrolytes - Technology review,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1597, no. February, pp. 185–195, 2014, doi: 10.1063/1.4878487.
- [117] Z. Lin, Y. Yang, and A. Zhang, *Polymer-Engineered Nanostructures for Advanced Energy Applications*, 1st ed. Cham, Switzerland: Springer

International Publishing, 2017.

- [118] M. Rayung *et al.*, “Bio-Based Polymer Electrolytes for Electrochemical Devices : Insight into the Ionic Conductivity Performance,” *Materials (Basel)*., vol. 13, no. 4, p. 838, 2020, [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/4/838>.
- [119] C. C. O. Santos, F. V. Ferreira, I. F. Pinheiro, and L. M. F. Lona, “Lignin valorization through polymer grafting by ring-opening polymerization and its application in health, packaging, and coating,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, p. 109691, 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109691.
- [120] E. Franceschi *et al.*, “Co-Precipitation of Beta-Carotene and Bio-Polymer Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent,” *Open Chem. Eng. J.*, vol. 5, no. 1, pp. 11–20, 2014, doi: 10.2174/1874123101004010011.
- [121] T. Zhang, W. Li, H. Xiao, Y. Jin, and S. Wu, “Recent progress in direct production of furfural from lignocellulosic residues and hemicellulose,” *Bioresour. Technol.*, vol. 354, no. April, p. 127126, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127126.
- [122] H. Luo, Z. Liu, F. Xie, M. Bilal, and F. Peng, “Lignocellulosic biomass to biobutanol: Toxic effects and response mechanism of the combined stress of lignin-derived phenolic acids and phenolic aldehydes to *Clostridium acetobutylicum*,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 170, no. June 2021, p. 113722, 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113722.
- [123] D. Trache *et al.*, *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications*, 1st ed., vol. 8, no. May. Lausanne, Switzerland (Frontiers Media headquarters for publication): Frontiers Media, 2020.
- [124] H. Suryanto, U. Yanuhar, B. B. Mansingh, and J. S. Binoj, *Bacterial Nanocellulose from Agro-industrial wastes*, 1st ed. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023.
- [125] D. Miyashiro, R. Hamano, and K. Umemura, “A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, pp. 1–23, 2020, doi: 10.3390/nano10020186.

- [126] C. Dislaire, Y. Grohens, B. Seantier, and M. Muzy, “The impact of molded pulp product process on the mechanical properties of molded Bleached Chemi-Thermo-Mechanical Pulp,” *Funct. Compos. Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 23, 2021, doi: 10.1186/s42252-021-00023-3.
- [127] N. Lavoine, “processing , properties , and applications,” no. 2009, pp. 16105–16117, 2017, doi: 10.1039/c7ta02807e.
- [128] K. J. De France, T. Hoare, and E. D. Cranston, “Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 4609–4631, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00531.
- [129] V. Thakur, A. Guleria, and S. Kumar, “Materials Advances Recent advances in nanocellulose processing , functionalization and applications : a review,” pp. 1872–1895, 2021, doi: 10.1039/d1ma00049g.
- [130] J. Rajesh Banu *et al.*, “A review on biopolymer production via lignin valorization,” *Bioresour. Technol.*, vol. 290, no. May, p. 121790, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121790.
- [131] L. Riva, C. Punta, and A. Sacchetti, “Co-Polymeric Nanosponges from Cellulose Biomass as Heterogeneous Catalysts for Amine-catalyzed Organic Reactions,” pp. 4–5, doi: 10.1002/cctc.202001727.
- [132] S. K. Yadav, *Nanoscale Materials in Targeted Drug Delivery , Theragnosis and Tissue*, 1st ed. Cham (Suisse, siège de Springer Nature pour ce type d’ouvrage): Springer, 2016.
- [133] C. E. Carraher, *Carraher's Polymer Chemistry*, Eighth Edition CRC Press (2010).
- [134] D. Roy *et al.*, “Cellulose modification by polymer grafting : a review,” vol. 38, no. 7, 2009, doi: 10.1039/b808639g.
- [135] C. E. Carrher, *Carraher's Polymer Chemistry*, Eighth Edition CRC Press (2010).
- [136] Y. Yu, H. Xu, H. Yu, L. Hu, and Y. Liu, “Formic acid fractionation towards highly efficient cellulose-derived PdAg bimetallic catalyst for H₂ evolution,” *Green Energy Environ.*, vol. 7, no. 1, pp. 172–183, 2022, doi: 10.1016/j.gee.2020.08.006.

- [137] K. J. Moore and R. D. Hatfield, “Carbohydrates and forage quality,” *Forage Qual. Eval. Util.*, pp. 229–280, 2015, doi: 10.2134/1994.foragequality.c6.
- [138] W. Wang *et al.*, “Synergistic effect of acidity balance and hydrothermal pretreatment severity on alkali extraction of hemicelluloses from corn stalk,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 12, no. 2, pp. 459–468, 2022, doi: 10.1007/s13399-020-01196-w.
- [139] H. Sabarez *et al.*, “Synergism between ultrasonic pretreatment and white rot fungal enzymes on biodegradation of wheat chaff,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 6, pp. 2084–2091, 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.03.013.
- [140] J. Wang, J. Wang, H. Cui, Z. Li, M. Wang, and W. Yi, “Promotion effect of molten salt hydrate on co-esterification of biomass-derived levulinic and formic acids,” *Fuel*, vol. 321, no. April, p. 124077, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124077.
- [141] X. Li *et al.*, “One step synthesis of Mo-doped carbon microspheres for valorization corncob to levulinic acid,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 184, no. April, p. 115019, 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115019.
- [142] V. K. Ponnusamy *et al.*, “A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential,” *Bioresour. Technol.*, vol. 271, no. August 2018, pp. 462–472, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.070.
- [143] X. Duan, X. Wang, A. Huang, G. Liu, and Y. Liu, “Effect of Two-Step Formosolv Fractionation on the Structural Properties and Antioxidant Activity of Lignin,” *Molecules*, vol. 27, no. 9, pp. 1–14, 2022, doi: 10.3390/molecules27092905.
- [144] C. Huang *et al.*, “Lignin-enzyme interaction: A roadblock for efficient enzymatic hydrolysis of lignocellulosics,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 154, no. July 2021, p. 111822, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2021.111822.
- [145] Y. Mao, L. Hou, and L. Bai, “Fabrication of a lignin-dopped monolithic adsorbent and its properties for the extraction of hyperin from *Senecionis Scandentis Hebra*,” *Microchem. J.*, vol. 181, no. July, p. 107831, 2022, doi: 10.1016/j.microc.2022.107831.

- [146] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Youngblood, A. Martini, and J. Nairn, *Chem Soc Rev Cellulose nanomaterials review: structure , properties and nanocomposites*. 2011.
- [147] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink, and A. Bohn, “Polymer Science Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material Angewandte,” pp. 3358–3393, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [148] T. Heinze and A. Koschella, “Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review,” *Polímeros*, vol. 15, no. 2, pp. 84–90, 2005, doi: 10.1590/s0104-14282005000200005.
- [149] A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, “Nanoscale,” pp. 71–85, 2011, doi: 10.1039/c0nr00583e.
- [150] J. Sirvio, U. Hyvakko, H. Liimatainen, J. Niinimäki, and O. Hormi, “Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 3, pp. 1293–1297, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.09.036.
- [151] S. Xia *et al.*, “Phosphorylation of polysaccharides: A review on the synthesis and bioactivities,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 184, no. April, pp. 946–954, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.149.
- [152] X. Mao, J. Chen, Y. Yao, D. Liu, H. Wang, and Y. Chen, “Progress in phosphorylation of natural products,” *Mol. Biol. Rep.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–19, 2024, doi: 10.1007/s11033-024-09596-1.
- [153] V. Thakur, A. Guleria, S. Kumar, S. Sharma, and K. Singh, “Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: A review,” *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 6, pp. 1872–1895, 2021, doi: 10.1039/d1ma00049g.
- [154] S. Deng, C. Yu, J. Niu, J. Liao, and X. Liu, “Microwave assisted synthesis of phosphorylated PAN fiber for highly efficient and enhanced extraction of U(VI) ions from water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 392, no. December 2019, p. 123815, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123815.
- [155] H. Chen and Y. H. P. J. Zhang, “Enzymatic regeneration and conservation of ATP: challenges and opportunities,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 41, no. 1, pp.

- 16–33, 2021, doi: 10.1080/07388551.2020.1826403.
- [156] T. Bilbrough, E. Piemontese, and O. Seitz, “Dissecting the role of protein phosphorylation: a chemical biology toolbox,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 51, no. 13, pp. 5691–5730, 2022, doi: 10.1039/d1cs00991e.
- [157] S. Xia *et al.*, “Phosphorylation of polysaccharides: A review on the synthesis and bioactivities,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 184, no. June, pp. 946–954, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.149.
- [158] H. Pan, X. Qian, L. Ma, L. Song, Y. Hu, and K. M. Liew, “Preparation of a novel biobased flame retardant containing phosphorus and nitrogen and its performance on the flame retardancy and thermal stability of poly(vinyl alcohol),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 106, pp. 47–53, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.020.
- [159] F. Z. Semlali *et al.*, “Thermo-compression process-mediated in-situ cellulose microfibrils phosphorylation enables high performant cellulosic paper packaging,” *Chem. Eng. J.*, vol. 473, no. March, p. 145268, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.145268.
- [160] M. K. Patoary *et al.*, “Phosphorylation of nanocellulose: State of the art and prospects,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 201, no. November 2022, p. 116965, 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.116965.
- [161] A. Yamashita, T. Tatsumi, and K. Miyanaga, “Synthesis of pbtio3 thin films by surface-reaction-enhanced metal organic chemical vapor deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 8 R, pp. 4167–4170, 1995, doi: 10.1143/JJAP.34.4167.
- [162] F. Niu, N. Wu, J. Yu, and X. Ma, “Gelation, flame retardancy, and physical properties of phosphorylated microcrystalline cellulose aerogels,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 242, no. February, p. 116422, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116422.
- [163] Y. K. Recepoğlu and A. Yüksel, “Synthesis, characterization and adsorption studies of phosphorylated cellulose for the recovery of lithium from aqueous solutions,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 55, no. 3–4, pp. 385–401, 2021, doi: 10.35812/CELLULOSECHEMTECHNOL.2021.55.37.

- [164] L. Abenghal, “Fibres alkylées phosphorylées : un nouveau substitut au silicone dans la fabrication du papier antiadhésif,” vol. 18, pp. 2172–2186, 2023.
- [165] B. G. Fiss, L. Hatherly, R. S. Stein, T. Friščić, and A. Moores, “Mechanochemical Phosphorylation of Polymers and Synthesis of Flame-Retardant Cellulose Nanocrystals,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 8, pp. 7951–7959, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00764.
- [166] N. Inagaki, S. Nakamura, H. Asai, and K. Katsuura, “Phosphorylation of cellulose with phosphorous acid and thermal degradation of the product,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 10, pp. 2829–2836, 1976, doi: 10.1002/app.1976.070201017.
- [167] G. Nourry, D. Belosinschi, M. P. Boutin, F. Brouillette, and R. Zerrouki, “Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers,” *Cellulose*, vol. 23, no. 6, pp. 3511–3520, 2016, doi: 10.1007/s10570-016-1071-2.
- [168] P. Bajaj, A. P. Gupta, and N. Ojha, “Antistatic and hydrophilic synthetic fibers: A critique,” *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, vol. 40, no. 2–3, pp. 105–138, 2000, doi: 10.1081/MC-100100581.
- [169] L. L. Messa, R. Faez, and Y. Lo Hsieh, “Phosphorylated cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse with pH tunable gelation,” *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, vol. 2, no. May, p. 100085, 2021, doi: 10.1016/j.carpta.2021.100085.
- [170] D. Belosinschi, “APPLICATION DE DISPERSIONS D’ESTERS DE PHOSPHATE PAR COUCHAGE POUR LA PRODUCTION DE PAPIER ANTIADHÉSIF,” 2014, [Online]. Available: <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/7415>.
- [171] M. Madadi *et al.*, “Biphasic lignocellulose fractionation for staged production of cellulose nanofibers and reactive lignin nanospheres: A comparative study on their microstructures and effects as chitosan film reinforcing,” *Chem. Eng. J.*, vol. 465, no. March, p. 142881, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142881.
- [172] B. Zhang *et al.*, “Recent advances of cellulose nanofiber-based materials in cell culture: From population to single-cell,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 166, p. 117159, 2023, doi: 10.1016/j.trac.2023.117159.

- [173] V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, A. S. Gondovska, and I. M. Deykun, "Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks," *Appl. Nanosci.*, vol. 12, no. 4, pp. 835–848, 2022, doi: 10.1007/s13204-021-01749-z.
- [174] X. Gao, L. Zhang, M. Cui, R. Huang, W. Qi, and R. Su, "Pre-phosphorylation for facile production of phosphorylated cellulose nanocrystals with high charge content: an optimised design and life cycle assessment," *Green Chem.*, vol. 25, no. 13, pp. 5041–5050, 2023, doi: 10.1039/d3gc00478c.
- [175] C. C. N. Martins *et al.*, "Phosphorylation as a means to reduce energy consumption for fibrillation when producing micro- and nanofibrillated cellulose from unbleached Eucalyptus sp. pulps," *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 81, no. 5, pp. 1291–1304, 2023, doi: 10.1007/s00107-023-01959-y.
- [176] T. Budtova and P. Navard, "Cellulose in NaOH–water based solvents: a review," *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 5–55, 2016, doi: 10.1007/s10570-015-0779-8.
- [177] L. B. Mulin *et al.*, "Effect of phosphorylation on the production of cellulose nanofibrils from Eucalyptus sp.," *Ind. Crops Prod.*, vol. 193, no. June 2022, pp. 1–10, 2023, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.116173.
- [178] T. Budtova and P. Navard, "Cellulose in NaOH – water based solvents : a review To cite this version : HAL Id : hal-01247093," *Cellul. Springer Verlag*, vol. 23, no. 1, pp. 6–7, 2017.
- [179] A. Zaman, F. Huang, M. Jiang, W. Wei, and Z. Zhou, "Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review," *Energy Built Environ.*, vol. 1, no. 1, pp. 60–76, 2020, doi: 10.1016/j.enbenv.2019.09.002.
- [180] S. Alwin and X. Sahaya Shajan, "Aerogels: promising nanostructured materials for energy conversion and storage applications," *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 9, no. 2, pp. 1–27, 2020, doi: 10.1007/s40243-020-00168-4.
- [181] C. Tan, B. M. Fung, J. K. Newman, and C. Vu, "Organic aerogels with very high impact strength," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 644–646, 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200105)13:9<644::aid-adma644>3.0.co;2-%23.
- [182] J. Zhou and Y. Lo Hsieh, "Conductive Polymer Protonated Nanocellulose

- Aerogels for Tunable and Linearly Responsive Strain Sensors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 33, pp. 27902–27910, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b10239.
- [183] J. Qin, L. Chen, C. Zhao, Q. Lin, and S. Chen, “Cellulose nanofiber/cationic conjugated polymer hybrid aerogel sensor for nitroaromatic vapors detection,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 14, pp. 8455–8464, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1065-y.
- [184] F. Rafieian, M. Hosseini, M. Jonoobi, and Q. Yu, “Development of hydrophobic nanocellulose-based aerogel via chemical vapor deposition for oil separation for water treatment,” *Cellulose*, vol. 25, no. 8, pp. 4695–4710, 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1867-3.
- [185] F. Jiang and Y. Lo Hsieh, “Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 18, pp. 6337–6342, 2014, doi: 10.1039/c4ta00743c.
- [186] D. Li *et al.*, “Turning gelidium amansii residue into nitrogen-doped carbon nanofiber aerogel for enhanced multiple energy storage,” *Carbon N. Y.*, vol. 137, pp. 31–40, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.05.011.
- [187] N. Hüsing and U. Schubert, “Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 37, no. 1/2, pp. 22–45, 1998, doi: 10.1002/1521-3773(19980202)37:1/2<22::aid-anie22>3.3.co;2-9.
- [188] F. Liebner, A. Potthast, T. Rosenau, E. Haimer, and M. Wendland, “Ultralight-Weight Cellulose Aerogels from NBnMO-Stabilized Lyocell Dopes,” *Res. Lett. Mater. Sci.*, vol. 2007, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1155/2007/73724.
- [189] P. Van De Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. Van Den Berg, and J. Feijen, “Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 1–31, 1996, doi: 10.1016/0376-7388(96)00088-9.
- [190] K. Sakai, Y. Kobayashi, T. Saito, and A. Isogai, “Partitioned air at microscale and nanoscale: Thermal diffusivity in ultrahigh porosity solids of nanocellulose,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. February, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1038/srep20434.

- [191] K. Ganesan *et al.*, “Review on the production of polysaccharide aerogel particles,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 11, pp. 1–37, 2018, doi: 10.3390/ma11112144.
- [192] K. I. Nargatti, A. R. Subhedar, S. S. Ahankari, A. N. Grace, and A. Dufresne, “Nanocellulose-based aerogel electrodes for supercapacitors: A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 297, no. August, p. 120039, 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.120039.
- [193] M. Zanini *et al.*, “Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension,” *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 769–779, 2017, doi: 10.1007/s10570-016-1142-4.
- [194] Y. Noguchi, “Properties of phosphorylated cellulose nanofiber dispersions under various conditions,” *Cellulose*, vol. 27, no. 4, pp. 2029–2040, 2020, doi: 10.1007/s10570-019-02922-y.
- [195] J. Y. Park, C. W. Park, S. Y. Han, G. J. Kwon, N. H. Kim, and S. H. Lee, “Effects of pH on nanofibrillation of TEMPO-oxidized paper mulberry bast fibers,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 3, 2019, doi: 10.3390/polym11030414.
- [196] L. Mendoza, W. Batchelor, R. F. Tabor, and G. Garnier, “Gelation mechanism of cellulose nanofibre gels: A colloids and interfacial perspective,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 509, pp. 39–46, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.08.101.
- [197] R. Brandes, D. Belosinschi, F. Brouillette, and B. Chabot, “Journal of Environmental Chemical Engineering A new electrospun chitosan / phosphorylated nanocellulose biosorbent for the removal of cadmium ions from aqueous solutions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, p. 103477, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103477.
- [198] M. M. S. Yogendra Kumar, M. S. Abdul Galil, M. S. Suresha, M. A. Sathish, and G. Nagendrappa, “A simple spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juices, water and detergent samples,” *E-Journal Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 467–473, 2007, doi: 10.1155/2007/576560.
- [199] E. H. Ablouh, F. Brouillette, M. Taourirte, H. Sehaqui, M. El Achaby, and A. Belfkira, “A highly efficient chemical approach to producing green

- phosphorylated cellulosic macromolecules,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 39, pp. 24206–24216, 2021, doi: 10.1039/d1ra02713a.
- [200] B. A. Frost and E. Johan Foster, “Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals from spent coffee grounds via phosphoric acid hydrolysis,” *J. Renew. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 187–203, 2020, doi: 10.32604/jrm.2020.07940.
- [201] S. Boukind, E. H. Ablouh, M. EL Achaby, and H. Sehaqui, “Urea Effect on Cellulose Phosphorylation and Sustainable Valorization of Recycled Washing Filtrates,” *Waste and Biomass Valorization*, no. 0123456789, 2024, doi: 10.1007/s12649-023-02376-1.
- [202] Y. Chen *et al.*, “Anisotropic nanocellulose aerogels with ordered structures fabricated by directional freeze-drying for fast liquid transport,” *Cellulose*, vol. 26, no. 11, pp. 6653–6667, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02557-z.
- [203] R. R. Mallepally, I. Bernard, M. A. Marin, K. R. Ward, and M. A. Mchugh, “The Journal of Supercritical Fluids Superabsorbent alginate aerogels,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 79, pp. 202–208, 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2012.11.024.
- [204] B. M. Nogi, S. Iwamoto, and A. N. Nakagaito, “Optically Transparent Nanofiber Paper,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 16, pp. 1595–1598, 2009, doi: 10.1002/adma.200803174.
- [205] H. Sehaqui, M. Salajkov, and L. A. Berglund, “Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 8, pp. 1824–1832, 2010, doi: 10.1039/b927505c.
- [206] J. C. Barbosa *et al.*, “Journal of Colloid and Interface Science Enhanced ionic conductivity in poly (vinylidene fluoride) electrospun separator membranes blended with different ionic liquids for lithium ion batteries,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 582, pp. 376–386, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.08.046.
- [207] M. D. Singh *et al.*, “Ruthenium doping of NASICON electrolyte augments the performance of solid-state sodium-ion batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 489, no. February, p. 151330, 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151330.
- [208] M. P. Separator, “Supporting Information Understanding the Accelerated

- Sodium-Ion-Transport Mechanism of Interfacial,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 18, pp. 7850–7860, 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c01192.
- [209] AJC-13-1-15.pdf.
- [210] F. Fu, M. Xu, H. Wang, Y. Wang, H. Ge, and J. Zhou, “Supporting Information Improved Synthesis of Cellulose Carbamates with Minimum Urea Based on an Easy Scale up Method,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 7, pp. 1510–1517, 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00219.
- [211] Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot, “Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 106, no. 1, pp. 121–127, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.01.070.
- [212] H. Lamoudan, L. Abenghal, and F. Brouillette, “Improving the Mechanical Strength of Paper Sheets Made from Improving the Mechanical Strength of Paper Sheets Made from Phosphorylated Fibers Through the Use of Forming Agents,” *J. Nat. Fibers*, vol. 21, no. 1, 2024, doi: 10.1080/15440478.2024.2332705.
- [213] C. L. Luchese, J. B. Engel, and I. C. Tessaro, “A Review on the Mercerization of Natural Fibers: Parameters and Effects,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 41, no. 3, pp. 571–587, 2024, doi: 10.1007/s11814-024-00112-6.
- [214] M. Kayes, P. Amjad, F. Bilal, and Z. Lifang, “Phosphorylated cellulose nanofibrils : structure-morphology- rheology relationships,” *Cellulose*, vol. 28, no. 7, pp. 4105–4117, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03786-x.
- [215] K. Gao *et al.*, “Cellulose nanofiber-graphene all solid-state flexible supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 1, pp. 63–67, 2013, doi: 10.1039/c2ta00386d.
- [216] T. C. Maloney, “Network swelling of TEMPO-oxidized nanocellulose,” *Holzforschung*, vol. 69, no. 2, pp. 207–213, 2015, doi: 10.1515/hf-2014-0013.
- [217] A. Saha and P. Kumari, “Effect of alkaline treatment on physical, structural, mechanical and thermal properties of Bambusa tulda (Northeast Indian species) based sustainable green composites,” *Polym. Compos.*, no. December 2022, pp. 1–25, 2023, doi: 10.1002/pc.27256.

- [218] F. Ciuffarin *et al.*, “Interactions of cellulose cryogels and aerogels with water and oil: Structure-function relationships,” *Food Hydrocoll.*, vol. 140, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.foodhyd.2023.108631.
- [219] P. Barai, K. Higa, and V. Srinivasan, “electrolytes and prevention strategies †,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 31, pp. 20493–20505, 2017, doi: 10.1039/c7cp03304d.
- [220] A. Ortega, O. Yavas, F. Velasco-mallorqu, and J. Ram, “In Situ LSPR Sensing of Secreted Insulin in Organ-on-Chip,” *Biosensors*, vol. 11, no. 5, pp. 1–14, 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/bios11050138>.
- [221] X. Zhang, M. Liu, H. Wang, N. Yan, Z. Cai, and Y. Yu, “Ultralight , hydrophobic , anisotropic bamboo-derived cellulose nano fi brils aerogels with excellent shape recovery via freeze-casting,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 208, no. 8, pp. 232–240, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.12.073.
- [222] H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, M. F. Butler, S. P. Rannard, and A. I. Cooper, “Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 10, pp. 787–793, 2005, doi: 10.1038/nmat1487.
- [223] Q. Zhang, L. Li, and H. Wu, “Recent advances in cellulose based aerogels with various dimensions : design , functionalization , and applications,” *Cellulose*, vol. 32, no. 1, pp. 1–27, 2025, doi: 10.1007/s10570-024-06256-2.
- [224] S. A. Jose *et al.*, “A Comprehensive Review on Cellulose Nanofibers , Nanomaterials , and Composites: Manufacturing , Properties , and Applications,” *Nanomaterials*, vol. 15, no. 5, pp. 1–33, 2025, doi: 10.3390/nano15050394.
- [225] A. Isogai, “Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments,” *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 28, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1002/adma.202000630.
- [226] M. Yu, Y. Han, J. Li, and L. Wang, “One-step synthesis of sodium carboxymethyl cellulose-derived carbon aerogel/nickel oxide composites for energy storage,” *Chem. Eng. J.*, vol. 324, pp. 287–295, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.048.

- [227] A. Solehin, A. Sabar, S. Azhari, and N. A. Nasir, “Synthesis and Characterisation of Carbon Aerogel Derived from Carboxymethyl Cellulose as Hydrogen Storage Material Synthesis and Characterisation of Carbon Aerogel Derived from Carboxymethyl Cellulose as Hydrogen Storage Material,” *J. Phys. Sci.*, vol. 34, no. 2, pp. 13–27, 2023, doi: 10.21315/jps2023.34.2.2.
- [228] K. Nawaz, S. J. Schmidt, and A. M. Jacobi, “Adsorption and Desorption Isotherms Of Desiccants for Dehumidification Applications : Silica Aerogels and Silica Aerogel Coatings on Metal Foams,” *Int. Refrig. Air Cond. Conf. Sch. Mech. Eng.*, pp. 1–10, 2016, [Online]. Available: <https://docs.lib.purdue.edu/iracc/1600/>.
- [229] K. S. W. Sing and R. T. Williams, “Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 773–782, 2004, doi: 10.1260/0263617053499032.
- [230] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” vol. 87, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [231] A. Prakash, A. Bhatnagar, V. Shukla, V. Sekkar, and O. N. Srivastava, “ScienceDirect Hydrogen storage properties of carbon aerogel synthesized by ambient pressure drying using new catalyst triethylamine,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 55, pp. 30818–30827, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.145.
- [232] T. Budtova, “Mechanical properties of cellulose aerogels and cryogels †,” *Soft Matter*, vol. 15, no. 39, pp. 7901–7908, 2019, doi: 10.1039/c9sm01028a.
- [233] B. L. Ellis, P. Knauth, and T. Djenizian, “Three-Dimensional Self-Supported Metal Oxides for Advanced Energy Storage,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 21, pp. 3368–3397, 2014, doi: 10.1002/adma.201306126.
- [234] H. Sehaqui, M. Salajková, Q. Zhou, and L. A. Berglund, “Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose i nanofiber suspensions,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 8, pp. 1824–1832, 2010, doi: 10.1039/b927505c.

- [235] M. S. Toivonen, A. Kaskela, O. J. Rojas, E. I. Kauppinen, and O. Ikkala, “Ambient-Dried Cellulose Nanofibril Aerogel Membranes with High Tensile Strength and Their Use for Aerosol Collection and Templates for Transparent, Flexible Devices,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 42, pp. 6618–6626, 2015, doi: 10.1002/adfm.201502566.
- [236] M. Mehrabi, A. Reyhani, P. Parvin, and S. Z. Mortazavi, “ScienceDirect Surface structural alteration of multi-walled carbon nanotubes decorated by nickel nanoparticles based on laser ablation / chemical reduction methods to enhance hydrogen storage properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 7, pp. 3812–3823, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.122.
- [237] H. Zhang, X. An, L. Liu, Z. Lu, H. Liu, and Y. Ni, “Preparation of cellulose-based lithium ion battery membrane enhanced with alkali-treated polysulfonamide fibers and cellulose nanofibers,” *J. Memb. Sci.*, vol. 591, no. August, p. 117346, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117346.
- [238] E. Lei *et al.*, “N-doped cellulose-based carbon aerogels with a honeycomb-like structure for high-performance supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 38, no. February, p. 102414, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102414.
- [239] I. van der Veen and J. de Boer, “Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 10, pp. 1119–1153, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
- [240] S. Zhang, H. Chen, Y. Zhang, Y. meng Zhang, W. Kan, and M. Pan, “Flame retardancy of high-density polyethylene composites with P,N-doped cellulose fibrils,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 2, p. 336, 2020, doi: 10.3390/polym12020336.
- [241] M. Calabrese *et al.*, “Hydrogen Safety Challenges : A Comprehensive Review on,” *Energies*, vol. 17, no. 6, p. 1350, 2024, doi: 10.3390/en17061350.
- [242] L. Kumar and A. K. Sleiti, “A comprehensive review of hydrogen safety through a metadata analysis framework,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 214, no. February, p. 115509, 2025, doi: 10.1016/j.rser.2025.115509.
- [243] S. Sayadi and F. Brouillette, “Silylation of phosphorylated cellulosic fibers with

- an aminosilane,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 343, no. May, p. 122500, 2024, doi: 10.1016/j.carbpol.2024.122500.
- [244] C. B. Schimper *et al.*, “Aerogels from cellulose phosphates of low degree of substitution: A TBAF·H₂O/DMSO based approach,” *Molecules*, vol. 25, no. 7, p. 1695, 2020, doi: 10.3390/molecules25071695.
- [245] B. Hossain, A. Hussain, U. Kawsar, M. Syed, and S. Shah, “Synthetic Polymer Separators for Next- - Generation Supercapacitors : Recent Progress and Future Direction,” *J. Polym. Sci.*, vol. 63, no. 22, pp. 4786–4816, 2025, doi: 10.1002/pol.20250424.
- [246] D. Ihm, J. Noh, and J. Kim, “Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery,” *J. Power Sources*, vol. 109, no. 2, pp. 388–393, 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00097-6.
- [247] Q. Sabrina, R. Ratri, A. Hardiansyah, and T. Lestariningsih, “cellulose as solid polymer electrolyte for lithium- ion battery applications,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 37, pp. 22929–22936, 2021, doi: 10.1039/d1ra03480d.
- [248] Q. Fu *et al.*, “Mechanically Reinforced PVdF/PMMA/SiO₂ Composite Membrane and Its Electrochemical Properties as a Separator in Lithium-Ion Batteries,” *Energy Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 144–152, 2018, doi: 10.1002/ente.201700347.
- [249] C. Luo *et al.*, “A universal natural hydroxy propyl methyl cellulose polymer additive for modifying lignocellulose-based gel polymer electrolytes and stabilizing lithium metal anodes,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 250, no. January, p. 123174, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123174.
- [250] C. Liu, Z. Shao, J. Wang, C. Lu, and Z. Wang, “Eco-friendly polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber–Li⁺ composite separator for high- performance lithium-ion batteries Chuanting,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97912–97920, 2016, doi: 10.1039/c6ra18471e.
- [251] A. Li *et al.*, “A Review on Lithium-Ion Battery Separators towards Enhanced Safety Performances and Modelling Approaches,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11,

- no. 11, pp. 3194–3200, 2021, doi: 10.1039/C8EE00875B.
- [252] X. Huang, “Separator technologies for lithium-ion batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 4, pp. 649–662, 2011, doi: 10.1007/s10008-010-1264-9.
- [253] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. Tarascon, “Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 16, pp. 2930–2946, 2008, doi: 10.1002/anie.200702505.
- [254] Y. Wang, “Separator Wettability Enhanced by Electrolyte Additive to Boost the Electrochemical Performance of Lithium Metal Batteries,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–3, 2021, doi: 10.1007/s40820-021-00731-2.
- [255] W. Xie, W. Liu, Y. Dang, A. Tang, T. Deng, and W. Qiu, “Investigation on electrolyte-immersed properties of lithium-ion battery cellulose separator through multi-scale method,” *J. Power Sources*, vol. 417, no. October 2018, pp. 150–158, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.002.
- [256] S. K. Sapra, M. Das, M. W. Raja, J. Chang, and R. S. Dhaka, “Flexible trilayer cellulosic paper separators engineered with the BaTiO₃ ferroelectric fillers for,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 13, no. 3, pp. 1996–2009, 2025, doi: 10.1039/d4ta06863g.
- [257] A. Arya and A. L. Sharma, “Structural , Microstructural and Electrochemical Properties of Dispersed Type Polymer Nanocomposite Films,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 4, pp. 1–23, 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aa9f69.
- [258] J. I. Lopez, H. Zhi, S. Yang, J. Ma, and J. Tang, “Cellulose ionic conductors for sustainable ion transport in next - generation electrochemical devices,” *J. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 25–43, 2026, doi: 10.1557/s43578-025-01722-4.
- [259] Y. Shao, H. Gudla, D. Brandell, and C. Zhang, “Transference Number in Polymer Electrolytes: Mind the Reference- Frame Gap,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 17, pp. 7583–7587, 2022, doi: 10.1021/jacs.2c02389.
- [260] K. Xu, “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, 2004, doi: 10.1021/cr030203g.

- [261] Z. Zhang *et al.*, “Cellulose-based material in lithium-sulfur batteries : A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 255, no. November 2020, p. 117469, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117469.
- [262] D. Lv *et al.*, “Pure cellulose lithium-ion battery separator with tunable pore size and improved working stability by cellulose nanofibrils,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 251, no. April 2020, p. 116975, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116975.
- [263] F. G. Torres and G. E. De-la-torre, “Polysaccharide-based triboelectric nanogenerators : A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 251, no. September 2020, p. 117055, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117055.
- [264] C. Jin, J. Nai, O. Sheng, and H. Yuan, “Environmental Science Biomass-based materials for green lithium,” *Energy Environ. Sci. TA - TT -*, vol. 14, no. 3, pp. 1326–1379, 2021, doi: 10.1039/d0ee02848g.
- [265] M. F. (Marie F. Lagadec, R. (Raphael) Zahn, S. (Simon) Müller, and V. (Vanessa) Wood, “Topological and network analysis of lithium ion battery components: the importance of pore space connectivity for cell operation,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 11, pp. 3194–3200, 2018, doi: 10.1039/c8ee00875b.
- [266] H. Chen, Z. Wang, Y. Feng, S. Cai, H. Gao, and Z. Wei, “Cellulose-based separators for lithium batteries : Source , preparation and performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 471, no. March, p. 144593, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.144593.
- [267] Y. Rong, L. Fang, Z. Shi, C. Xiong, and Q. Yang, “International Journal of Biological Macromolecules High-performance cellulose aerogel membrane for lithium-ion battery separator,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 303, no. November 2024, p. 140535, 2025, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2025.140535.
- [268] T. Zhang, L. Zhang, F. Wang, Y. Wang, T. Zhang, and F. Ran, “Woven fabric-based separators with low tortuosity for sodium-ion batteries,” *Nanoscale TA - TT -*, vol. 16, no. 10, pp. 5323–5333, 2024, doi: 10.1039/d3nr06536g.
- [269] Q. Xu *et al.*, “Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 3935, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1038/srep03935.

- [270] X. Xue, L. Feng, Q. Ren, C. Tran, and S. Eisenberg, “Interpenetrated Structures for Enhancing Ion Diffusion Kinetics in Electrochemical Energy Storage Devices,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–11, 2024, doi: 10.1007/s40820-024-01472-8.
- [271] J. Ma, S. S. Zheng, Y. Fu, X. Wang, J. Qin, and Z. Wu, “The status and challenging perspectives of 3D- printed micro-batteries,” *Chem. Sci.*, vol. 15, no. 15, pp. 5451–5481, 2024, doi: 10.1039/d3sc06999k.
- [272] W. Sun, Q. M. Li, P. Xiao, and P. Carbone, “Evaluation of methods for the determination of tortuosity of Li-ion battery separators Wei Sun,” *J. Energy Storage*, vol. 97, no. Part B, pp. 1–30, 2024, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112940>.
- [273] M. F. (Marie F. Lagadec, R. (Raphael) Zahn, S. (Simon) Müller, and V. (Vanessa) Wood, “Topological and network analysis of lithium ion battery components: the importance of pore space connectivity for cell operation,” *Energy Environ. Sci. TA - TT -*, vol. 11, no. 11, pp. 3194–3200, 2018, doi: 10.1039/c8ee00875b.
- [274] H. Zhang, X. Wang, and Y. Liang, “Preparation and characterization of a lithium-ion battery separator from cellulose nanofibers,” *Elsevier Ltd*, vol. 1, no. 2, pp. 1–16, 2015, doi: 10.1016/j.heliyon.2015.e00032.
- [275] L. Wang, Z. Zhang, F. Xu, J. Luo, and C. Yi, “3D-printed honeycomb lithium-silicon alloy anodes for stabilized interface in sulfide all-solid-state batteries,” *eTransportation*, vol. 26, no. September, p. 100476, 2025, doi: 10.1016/j.etrans.2025.100476.
- [276] J. Gou, W. Liu, A. Tang, and H. Xie, “A phosphorylated nanocellulose/hydroxypropyl methylcellulose composite matrix: A biodegradable, flame-retardant and self-standing gel polymer electrolyte towards eco-friendly and high safety lithium ion batteries,” *Eur. Polym. J.*, vol. 158, no. June, p. 110703, 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110703.
- [277] M. Z. Ansari, S. N. Banitaba, S. Khademolqorani, I. Kamika, and V. V Jadhav, “Overlooked Promising Green Features of Electrospun Cellulose- Based Fibers in Lithium-Ion Batteries,” 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c05068.

- [278] H. Zhu *et al.*, “Wood-Derived Materials for Green Electronics , Biological Devices , and Energy Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 16, pp. 9305–9374, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00225.
- [279] Y. Zhao, C. Peng, Z. Yang, Z. Liu, H. Y. Khong, and S. Benjakul, “Mechanically Strong and Flame-Retardant Cellulose-Based Aerogel Prepared via Phosphorylation-Coupled Ca²⁺ Coordination,” *Gels*, vol. 11, no. 6, pp. 1–15, 2025, doi: 10.3390/gels11060408.
- [280] J. Hassoun *et al.*, “An advanced lithium-ion battery based on a graphene nanoflakes ink anode and a lithium iron phosphate cathode,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 4901–4906, 2014, doi: 10.1021/nl502429m.