



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2013/07/29
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/02/05
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2019/09/03
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/01/11
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2013/051825
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/015059

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** *H01M 8/10* (2016.01),
H01M 10/0565 (2010.01), *H01M 14/00* (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
AYME-PERROT, DAVID, FR;
CERCLIER, CAROLE, FR;
LE BIDEAU, JEAN, FR;
BUCHTOVA, NELA, FR;
GUYOMARD-LACK, AURELIE, FR;
GIRARD, PHILIPPE-FRANCK, FR

(73) **Propriétaires/Owners:**
HUTCHINSON, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR; ...

(54) **Titre :** IONOGEL MONOLITHIQUE A MATRICE BIO-POLYMERIQUE, ET SON PROCEDE DE FABRICATION.
(54) **Title:** MONOLITHIC IONOGEL WITH BIOPOLYMER MATRIX, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME.

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un ionogel monolithique à matrice de confinement organique d'au moins un liquide ionique, et son procédé de fabrication. Un ionogel selon l'invention comprend une matrice bio- polymérique de confinement à base du polysaccharide réticulé et un liquide ionique confiné dans un réseau formé par la matrice, et il est tel que le polysaccharide présente des ponts de réticulation siloxane, l'ionogel étant un gel chimique apte à constituer à lui seul un électrolyte solide autosupporté. Cet ionogel est obtenu par un procédé comprenant une silanisation du polysaccharide en solution aqueuse basique par un agent de silanisation, et une polycondensation du polysaccharide silanisé. Dans un premier mode, ce procédé comprend la préparation d'un hydrogel à base du polysaccharide silanisé et réticulé par voie sol-gel, puis des réactions d'échange de solvants d'hydrophobicités croissantes. Dans un second mode préférentiel, il comprend un mélangeage d'une première solution comprenant le liquide ionique en milieu acide et d'une seconde solution contenant le polysaccharide silanisé et non réticulé, de manière que sa réticulation ait lieu par ce mélangeage.

(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**UNIVERSITE DE NANTES, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
5 février 2015 (05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/015059 A1(51) Classification internationale des brevets :
H01M 8/10 (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)
H01M 10/0565 (2010.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051825(22) Date de dépôt international :
29 juillet 2013 (29.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposants : HUTCHINSON [FR/FR]; 2, Rue Balzac, F-75008 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). UNIVERSITE DE NANTES [FR/FR]; 1 Quai de Tourville, F-44000 Nantes (FR).

(72) Inventeurs : AYME-PERROT, David; 30 Rue des Etangs, F-68330 Huningue (FR). CERCLIER, Carole; 2 Rue De la Mongendrière, F-44240 La Chapelle Sur Erdre (FR). LE BIDEAU, Jean; 5 Avenue de l'Ile de Groix, F-44300 Nantes (FR). BUCHTOVA, Nela; 1 Rue Robert Surcouf, F-49100 Angers (FR). GUYOMARD-LACK, Aurélie; 4 Square de la Coriandre, F-49070 Beaucouze (FR). GIRARD, Philippe-Franck; 1 Ruelle des Marnières, F-78117 Chateaufort En Yvelines (FR).

(74) Mandataires : BOLINCHES, Michel et al.; Cabinet Ores, 36, Rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : MONOLITHIC IONOGEL WITH BIOPOLYMER MATRIX, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) Titre : IONOGEL MONOLITHIQUE A MATRICE BIO-POLYMERIQUE, ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract : The invention relates to a monolithic ionogel with an organic confinement matrix for at least one ionic liquid, and a method for manufacturing same. An ionogel according to the invention comprises a biopolymer confinement matrix with a cross-linked polysaccharide base and an ionic liquid confined in a network formed by the matrix, and it is such that the polysaccharide has siloxane cross-linking bridges, the ionogel being a chemical gel able to constitute a self-supported solid electrolyte by itself. This ionogel is obtained using a method comprising silanisation of the polysaccharide in a basic aqueous solution by a silanisation agent, and polycondensation of the silanised polysaccharide. In a first embodiment, this method comprises preparing a hydrogel with a polysaccharide base that is silanised and cross-linked by sol-gel, then exchange reactions of solvents with increasing hydrophobicities. In a second preferred embodiment, it comprises mixing a first solution comprising the ionic liquid in an acid medium and a second solution containing the silanised and non-cross-linked polysaccharide, such that its cross-linking takes place through that mixing.

(57) Abrégé : L'invention concerne un ionogel monolithique à matrice de confinement organique d'au moins un liquide ionique, et son procédé de fabrication. Un ionogel selon l'invention comprend une matrice bio- polymérique de confinement à base du polysaccharide réticulé et un liquide ionique confiné dans un réseau formé par la matrice, et il est tel que le polysaccharide présente des ponts de réticulation siloxane, l'ionogel étant un gel chimique apte à constituer à lui seul un électrolyte solide autosupporté. Cet ionogel est obtenu par un procédé comprenant une silanisation du polysaccharide en solution aqueuse basique par un agent de silanisation, et une polycondensation du polysaccharide silanisé. Dans un premier mode, ce procédé comprend la préparation d'un hydrogel à base du polysaccharide silanisé et réticulé par voie sol-gel, puis des réactions d'échange de solvants d'hydrophobicités croissantes. Dans un second mode préférentiel, il comprend un mélangeage d'une première solution comprenant le liquide ionique en milieu acide et d'une seconde solution contenant le polysaccharide silanisé et non réticulé, de manière que sa réticulation ait lieu par ce mélangeage.



WO 2015/015059 A1

IONOGEL MONOLITHIQUE A MATRICE BIO-POLYMERIQUE, ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

La présente invention concerne un ionogel monolithique à matrice organique de type bio-polymérique (i.e. un ionogel « biosourcé ») confinant au moins un liquide ionique, et un procédé de fabrication de cet ionogel incluant deux modes de mise en œuvre conduisant à deux ionogels distincts. L'invention s'applique de manière générale à des dispositifs utilisant des gels conducteurs ioniques, monolithiques, flexibles (notamment pour des dispositifs de stockage d'énergie tels que des accumulateurs, des piles, des cellules photovoltaïques), des membranes pour séparer des gaz ou des liquides, des membranes d'électrodialyse, des capteurs et une phase stationnaire en analyse chromatographique, à titre exemplatif et nullement limitatif.

Il est connu de longue date de fabriquer des gels par un procédé sol-gel d'hydrolyse et de condensation qui, à partir d'un précurseur moléculaire (appelé solution « vraie »), conduit à la formation d'une solution colloïdale (appelé « sol ») puis, par connexion des particules colloïdales, à la formation d'un squelette solide continu nommé gel.

D'autre part, les liquides ioniques sont formés par l'association de cations et d'anions et sont à l'état liquide à température proche de la température ambiante. Ils présentent des propriétés remarquables, telles qu'une volatilité nulle, une conductibilité ionique élevée ainsi que des propriétés catalytiques.

Il est notamment connu de confiner un liquide ionique dans une matrice de confinement formant un squelette solide continu, pour obtenir un ionogel, i.e. un gel confinant un liquide ionique qui préserve sa conductivité ionique. Le liquide ionique ainsi confiné reste par définition contenu dans la matrice, sans en couler ni s'en évaporer.

De tels ionogels sont notamment présentés dans le document de Brevet WO-A1-2005/007746, qui enseigne de former un ionogel

monolithique à matrice de confinement rigide de type minérale ou organominérale (i.e. essentiellement inorganique) par polycondensation d'un précurseur moléculaire sol-gel à groupe(s) hydrolysable(s), tel qu'un alkoxysilane, qui est préalablement mélangé au liquide ionique et qui forme cette matrice de confinement après polycondensation.

Le document de Brevet WO-A1-2010/092258 enseigne de fabriquer une électrode composite pour batterie au lithium, par coulage d'un ionogel sur une électrode composite poreuse, formant simultanément l'électrode composite imprégnée d'électrolyte et l'électrolyte séparateur à matrice rigide également minérale ou organominérale. Cet ionogel est obtenu par mélange d'un liquide ionique, d'un sel de lithium et de ce même précurseur sol-gel, tel qu'un alkoxysilane.

On a par ailleurs cherché dans le passé à synthétiser des ionogels à matrice de confinement bio-polymérique (i.e. à base d'un polymère organique issu de la biomasse, c'est-à-dire produit par un être vivant) tel qu'un polysaccharide, comme par exemple présenté dans l'article Interaction of Ionic Liquids with Polysaccharides, 8 – Synthesis of Cellulose Sulfates Suitable for Polyelectrolyte Complex Formation ; Gericke, M., Liebert, T., Heinze, T. *Macromol. Biosci.* **2009**, 9, 343-353. Un inconvénient majeur des ionogels obtenus dans cet article réside dans le fait qu'il s'agit exclusivement de gels physiques rigides (i.e. des gels à réticulation physique, i.e. à liaisons faibles qui sont réversibles et déformables sous contrainte en fonction des conditions physiques, telles que la température). Un autre inconvénient de ces ionogels connus à matrice bio-polymérique est que le liquide ionique confiné doit être hydrophile.

Un but de la présente invention est de proposer un ionogel à matrice bio-polymérique de confinement d'au moins un liquide ionique qui remédie notamment à ces inconvénients, et ce but est atteint en ce que la Demanderesse vient de découvrir que la réticulation chimique maîtrisée d'un polysaccharide par un agent de silanisation formant des ponts de réticulation siloxane Si-O-Si entre les chaînes polymériques du polysaccharide permet

d'une manière surprenante d'obtenir un ionogel monolithique, souple, stable même à des températures de l'ordre de 200° C et avec de hautes performances.

Un ionogel monolithique selon l'invention comprend ainsi une matrice bio-polymérique de confinement à base d'au moins un polysaccharide réticulé et au moins un liquide ionique confiné dans un réseau formé par ladite matrice, et cet ionogel est caractérisé en ce que ledit au moins un polysaccharide présente des ponts de réticulation siloxane, l'ionogel étant un gel chimique apte à constituer à lui seul un électrolyte solide autosupporté (cette caractéristique autosupportée étant due à la nature monolithique de l'ionogel).

On notera que ce gel chimique selon l'invention (i.e. à réticulation chimique et à liaisons fortes lui conférant une stabilité et des performances durables même à des températures de l'ordre de 200° C) peut avantageusement être formé d'un film autosupporté présentant une épaisseur moyenne égale ou supérieure à 10 μm (de préférence comprise entre 15 μm et 200 μm), et une conductivité ionique à 25° C égale ou supérieure à 0,7 mS.cm^{-1} .

On notera également qu'un ionogel selon l'invention forme un réseau hôte réticulé par les ponts siloxane, et que l'ionogel présente une grande souplesse qui a été vérifiée par des essais manuels de flexion.

On notera en outre que ledit au moins un liquide ionique utilisable dans cet ionogel de l'invention peut être indifféremment de type hydrophile ou hydrophobe, contrairement à l'article précité.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite matrice de confinement peut être dépourvue de tout précurseur moléculaire de type sol-gel dérivé du silane, tel qu'un alkoxysilane, contrairement aux ionogels des documents de Brevet précités.

A titre de polysaccharide, sont utilisables dans la présente invention tous les polysaccharides linéaires ou ramifiés connus, répondant notamment à la formule $-\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y-$ où y est généralement égal à x – 1.

De préférence, ledit au moins un polysaccharide est un dérivé cellulosique choisi dans le groupe constitué par l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxyéthyl méthylcellulose, l'hydroxypropyl cellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxypropyloxyméthoxycellulose et leurs mélanges. En variante, des polysaccharides autres que des dérivés cellulosiques sont utilisables.

Egalement à titre préférentiel, ledit au moins un polysaccharide présente des groupements aptes à former lesdits ponts de réticulation siloxane, comme par exemple présenté dans le document de Brevet WO-A1-97/05911 et dans l'article Synthesis and General Properties of Silated-Hydroxypropyl Methylcellulose in Prospect of Biomedical Use ; Bourges, X. Weiss, P. Daculsi, G. Legeay, G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, 99, 215-228.

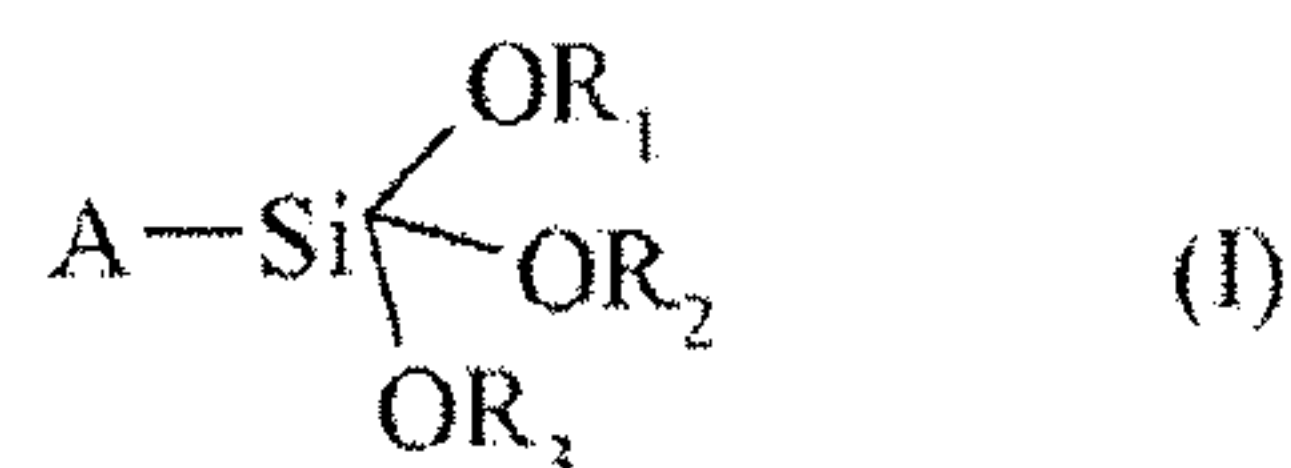
De préférence, ledit au moins un liquide ionique comprend :

- à titre de cation, un noyau qui comprend un atome d'azote et qui est choisi parmi les noyaux imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et pipéridinium, ce noyau étant de préférence substitué sur l'atome d'azote par un ou deux groupes alkyles de 1 à 8 atomes de carbone et sur les atomes de carbone par un ou plusieurs groupes alkyles de 1 à 30 atomes de carbone, et
- à titre d'anion, un halogénure, un anion perfluoré, un phosphonate, un dicyanamide ou un borate, ledit anion étant de préférence un bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

A titre encore plus préférentiel, ledit au moins un liquide ionique est choisi hydrophobe et comprend par exemple un cation à noyau pyrrolidinium et à anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

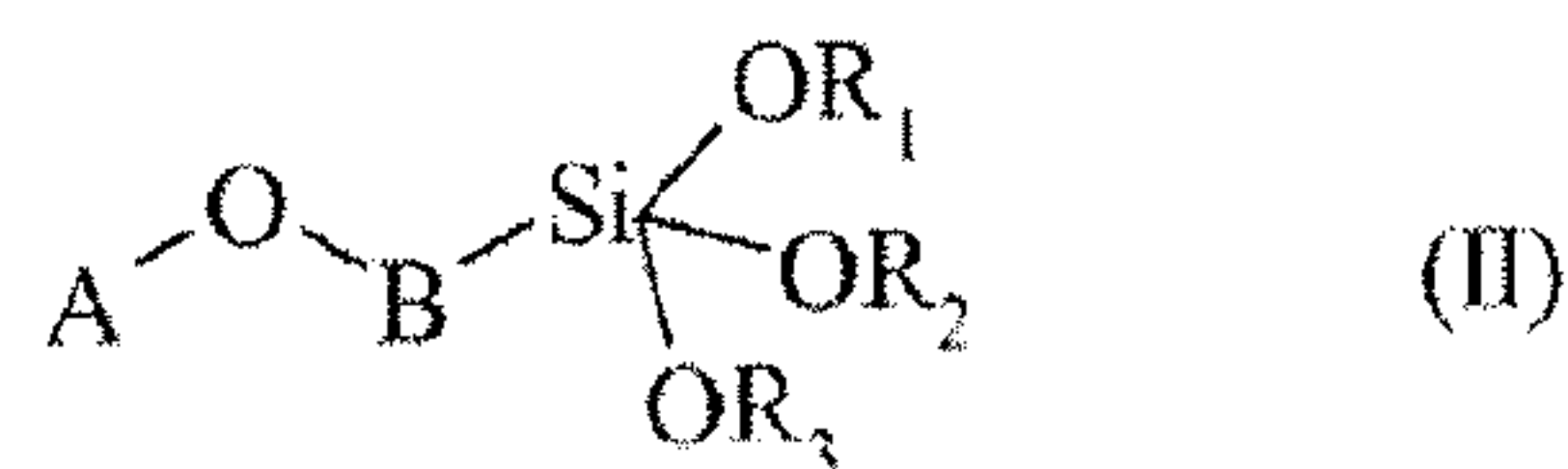
Selon une autre caractéristique générale de l'invention, ledit ionogel peut comprendre ledit au moins un polysaccharide préalablement silanisé par un agent de silanisation apte à former lesdits ponts de réticulation siloxane et de préférence choisi dans le groupe constitué par:

- a) les composés de formule (I)



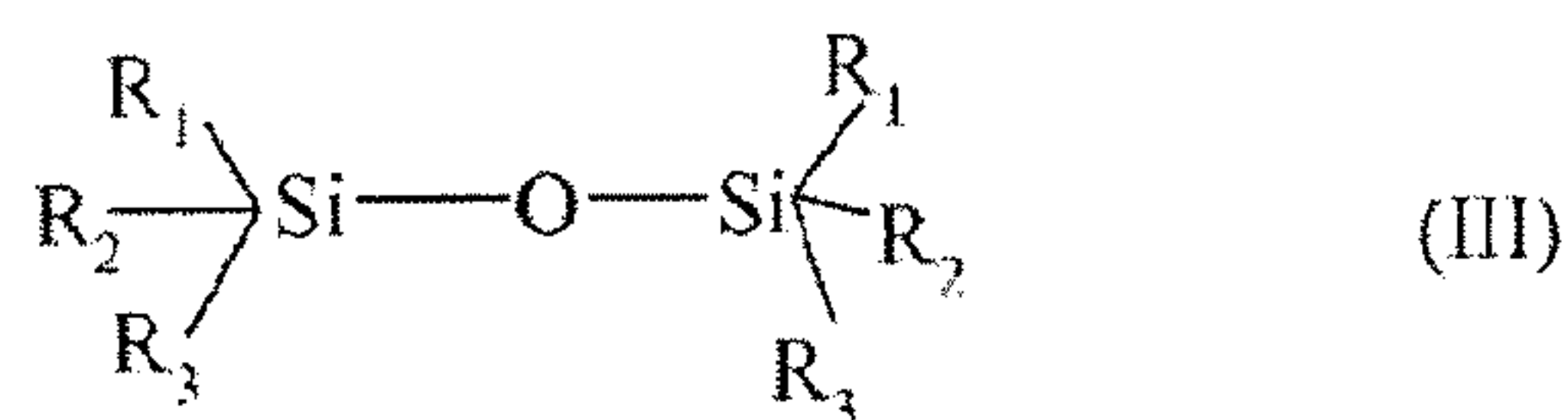
dans laquelle A représente un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ substitué ou non par une fonction époxyde et R₁, R₂ et R₃ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁-C₂₀ droit ou ramifié ou un métal alcalin,

b) les composés de formule (II)



dans laquelle A représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₀ substitué ou non par une fonction époxyde, B représente un groupe alkyle en C₁-C₂₀ et R₁, R₂ et R₃ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁-C₂₀ droit ou ramifié ou un métal alcalin,

c) les composés de formule (III)



dans laquelle R₁, R₂, R₃ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₀ substitué ou non par une fonction époxyde, et

d) le bis-glycidoxypropyltetraméthylidisilazane.

A titre encore plus préférentiel, ledit agent de silanisation est choisi parmi le (3-glycidoxypropyl)triméthoxysilane, le bis-glycidoxypropyltetraméthylidisilazane et le glycidoxypropyltriisopropoxysilane.

Avantageusement, ledit ionogel peut comprendre en outre des nanofibres inorganiques qui forment des liaisons covalentes avec lesdits

ponts de réticulation siloxane et qui sont de préférence des nanofibres de silice majoritairement anisotropes et mésoporeuses pouvant présenter un facteur de forme proche de 10. Dans ce cas, ledit ionogel forme un nanocomposite qui peut avantageusement présenter une conductivité ionique
5 à 25° C comprise entre 1,5 mS.cm⁻¹ et 5 mS.cm⁻¹.

De manière générale, un procédé selon l'invention de fabrication d'un ionogel tel que défini ci-dessus comprend essentiellement une silanisation dudit au moins un polysaccharide en solution aqueuse basique
10 par un agent de silanisation, et une polycondensation du polysaccharide silanisé.

De préférence, ledit au moins un liquide ionique est hydrophobe, ledit agent de silanisation étant tel que défini ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé
15 de fabrication d'un ionogel tel que défini dans la présente description, caractérisé en ce qu'il comprend :

- (i) une silanisation dudit au moins un polysaccharide en solution aqueuse basique par un agent de silanisation pour l'obtention d'un polysaccharide silanisé ; et
- 20 (ii) une polycondensation du polysaccharide silanisé obtenu à l'étape (i).

Plus précisément, un ionogel selon l'invention peut être fabriqué selon deux procédés distincts, conformément aux deux modes de réalisation présentés ci-après.

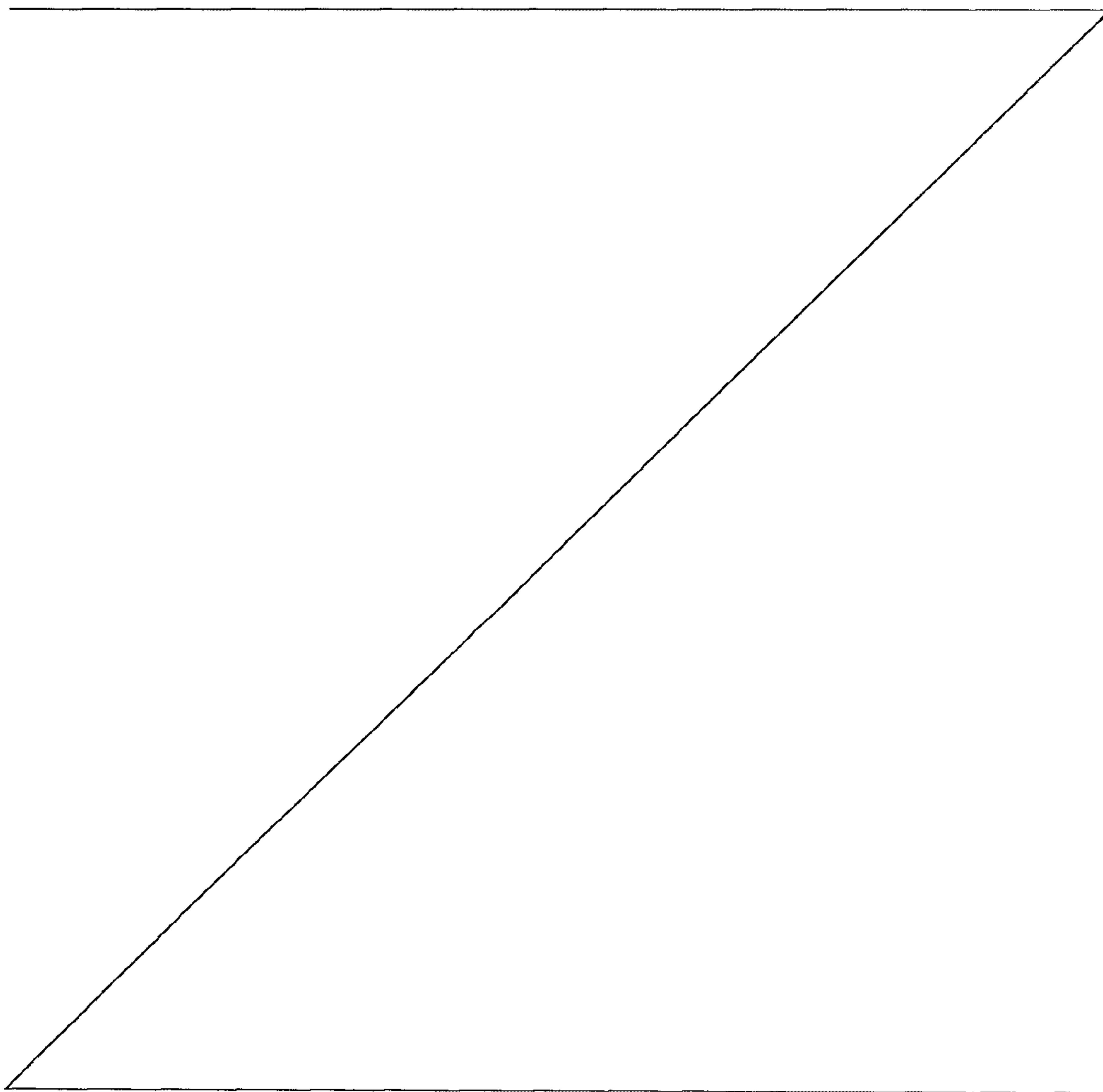
25 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ce procédé comprend:

- la préparation d'un hydrogel à base dudit au moins un polysaccharide silanisé et réticulé par voie sol-gel par polycondensation en milieu aqueux (étant précisé que dans l'hydrogel, le polysaccharide confine de
30 l'eau), puis

- des réactions successives d'échange de solvants d'hydrophobicités croissantes.

- On notera que l'hydrogel peut être coulé ou enduit sur un
- 5 support sous forme d'un film mince, avec des épaisseurs variables pour le film pouvant être supérieures ou égales à 100 μm (de tels hydrogels sont notamment présentés dans le document de brevet précité WO-A1-97/05911 qui enseigne de former un hydrogel à matrice de confinement de type polysaccharide silanisé par polycondensation).

10



Lesdites réactions d'échange de solvants d'hydrophobicités croissantes peuvent comprendre :

- un premier échange de solvants échangeant un solvant aqueux contenant ledit au moins un polysaccharide silanisé et réticulé par voie sol-gel, par un premier solvant non aqueux à base d'un liquide ionique hydrophile, par exemple le 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate,
- au moins un échange intermédiaire de solvants échangeant ledit premier solvant non aqueux par un solvant intermédiaire non aqueux moins hydrophile, par exemple à base d'acétonitrile, et
- un dernier échange de solvants échangeant ledit solvant intermédiaire non aqueux par ledit au moins un liquide ionique hydrophobe.

Selon un second mode préférentiel de réalisation de l'invention qui présente notamment l'avantage d'impliquer un temps de préparation plus court et une fraction massique supérieure de liquide ionique confiné en comparaison dudit premier mode, le procédé comprend un mélangeage direct d'une première solution comprenant ledit au moins un liquide ionique en milieu acide et d'une seconde solution à base dudit au moins un polysaccharide silanisé et non réticulé en milieu basique aqueux, de manière que la réticulation dudit au moins un polysaccharide via lesdits ponts siloxane ait lieu par ce mélangeage via la polycondensation du polysaccharide en milieu liquide ionique.

Avantageusement, ces deux modes de réalisation peuvent comprendre en outre l'ajout de nanofibres inorganiques, de préférence des nanofibres de silice majoritairement anisotropes et mésoporeuses pouvant présenter un facteur de forme proche de 10, qui forment des liaisons covalentes avec lesdits ponts de réticulation siloxane dudit au moins un polysaccharide, pour que l'ionogel présente une conductivité ionique à 25° C comprise entre 1,5 mS.cm⁻¹ et 5 mS.cm⁻¹.

D'autres caractéristiques, avantages et détails de la présente invention ressortiront à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples de préparation d'ionogels selon le premier mode de réalisation de l'invention :

On a réticulé par voie chimique de l'hydroxypropyl méthylcellulose (produite par la société Colorcon sous le nom Methocel^{MC} E4M, et de viscosité égale à 4000 cP à 25° C avec une fraction massique de 2 % dans de l'eau) préalablement silanisée au moyen d'un agent de silanisation constitué de (3-glycidoxypropyl)triméthoxysilane (en abrégé « GPTMS »), produit par la société Sigma-Aldrich) selon le protocole décrit dans le document de Brevet précité WO-A1-97/05911. Le produit HPMC silanisé et réticulé obtenu constitue l'hydrogel de départ (appelé H1 ci-après) destiné à former la matrice de confinement.

On a ajouté à l'hydrogel H1 de départ (contenant 2 % en poids du HPMC silanisé et réticulé par des ponts Si-O-Si et 98 % d'une solution aqueuse), lors de sa préparation, des nanofibres de silice anisotropes et mésoporeuses présentant un facteur de forme proche de 10, selon deux fractions massiques de ces nanofibres égales à 1 % et à 4 % pour l'obtention de deux autres hydrogels de départ H2 et H3, respectivement.

On a ensuite soumis chaque hydrogel H1, H2, H3 à un même procédé d'échange de solvants comprenant les étapes suivantes :

a) on a échangé la solution aqueuse de H1, H2, H3 contre un liquide ionique hydrophile constitué de 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate (en abrégé MMIm MePhos) par immersion de H1, H2, H3 dans deux bains successifs de ce liquide ionique pendant 24 heures, respectivement pour l'obtention d'ionogels intermédiaires I1, I2, I3 ;

b) après un séchage de 24 heures à 50° C sous atmosphère ambiante, on a échangé ce liquide ionique MMIm MePhos contre de

l'acétonitrile en plaçant ces ionogels intermédiaires I1, I2, I3 dans un appareillage Soxhlet pendant 24 heures ; puis

c) immédiatement après cet échange, on a placé les échantillons obtenus pendant 24 heures dans deux bains successifs contenant un liquide ionique hydrophobe, puis on les a séchés pendant 24 heures à 50° C sous atmosphère ambiante, pour l'obtention de trois ionogels finaux I1', I2', I3' selon l'invention.

On a utilisé à titre de liquide ionique hydrophobe à confiner le N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (en abrégé Pyr13 TFSI).

Ces ionogels hydrophobes I1', I2', I3' de l'invention (issus des hydrogels H1, H2, H3 comprenant respectivement des fractions massiques de nanofibres de silice de 0 %, 1% et 4 %) présentaient tous trois une structure autosupportée, homogène et souple (la souplesse ayant été caractérisée par des tests de flexion manuelle). Le tableau 1 ci-après détaille à chaque stade du procédé d'échange de solvants les fractions massiques des quatre liquides (i.e. eau, MMIm MePhos, acétonitrile et Pyr13 TFSI) dans la totalité matrice + liquide ayant conduit aux ionogels I1', I2', I3', et la perte de volume totale entre chaque ionogel I1', I2', I3' et chaque hydrogel initial H1, H2, H3.

Tableau 1 :

Echantillons	eau	MMIm MePhos	acétonitrile	Pyr13 TFSI	Perte de volume
H1, I1, I1'	98 %	95 %	83 %	69 %	95 %
H2, I2, I2'	98 %	95 %	85 %	83 %	93 %
H3, I3, I3'	98 %	94 %	85 %	90 %	30 %

Ces résultats montrent que la perte de volume est minimisée par l'ajout des nanofibres de silice, qui interagissent par greffage avec les

ponts de réticulation Si-O-Si. De plus, la fraction massique du Pyr13 TFSI dans l'ionogel I1' dépourvu de nanofibres (69 %) est moindre que la même fraction massique dans les ionogels I2', I3' contenant ces nanofibres (cette fraction de Pyr13 TFSI est maximale dans l'ionogel I3' contenant le plus de nanofibres), ce qui montre la bonne affinité des nanofibres avec un liquide ionique hydrophobe tel que le Pyr13 TFSI.

De plus, des analyses « FTIR » de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (« Fourier Transform Infrared Spectroscopy ») donnant les spectres respectifs de MMIm MePhos, de Pyr13 TFSI et des ionogels I1', I2', I3' ont montré que ces derniers contiennent à l'intérieur de leur matrice le liquide ionique hydrophobe Pyr13 TFSI à l'état pur. En d'autres termes, l'échange de solvant a été total pour aboutir aux ionogels I1', I2', I3'.

On a par ailleurs réalisé des analyses de thermogravimétrie (ATG) consistant à mesurer en fonction de la température la perte de masse des échantillons d'ionogels I1', I2', I3', du bio-polymère HPMC silanisé et de l'hydrogel H1 de départ. Ces analyses ATG ont montré que la dégradation du seul polymère HPMC silanisé a lieu à une température de 210° C, alors que cette dégradation se produit à une température plus élevée (240° C) à l'état réticulé dans l'hydrogel H1. Suite à l'échange d'eau par le liquide ionique Pyr13 TFSI, on améliore la stabilité thermique de l'HPMC silanisé et réticulé dans l'ionogel, qui reste stable jusqu'à 260° C, le seuil de dégradation (au-dessus de 400° C) de ce liquide ionique une fois confiné étant conservé.

Le tableau 2 ci-après donne les conductivités ioniques mesurées à 20° C par Spectroscopie d'Impédance Complexe pour les trois ionogels I1', I2', I3' de l'invention, en comparaison de celle du liquide ionique Pyr13 TFSI (suite à un séchage sous vide à 50° C pendant 24 heures).

Tableau 2 :

	Pyr13 TFSI	I1'	I2'	I3'
σ (mS.cm ⁻¹)	2,8	0,7	1,5	4,5

Ces résultats montrent que la conductivité ionique de $0,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ qui caractérise l'ionogel I1' dépourvu de nanofibres de silice est comparable ou même supérieure aux conductivités ioniques d'ionogels connus à base de polysaccharides. De plus, l'ajout de ces nanofibres de silice permet d'augmenter considérablement cette conductivité, comme le montre notamment la conductivité ionique de $4,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ qui est obtenue avec 4 % de ces nanofibres et qui est supérieure à celle du liquide ionique non confiné, même à des températures supérieures à 20°C atteignant 90°C .

Exemples de préparation d'ionogels selon le second mode de réalisation de l'invention :

On a silanisé par voie chimique la même hydroxypropyl méthylcellulose que pour le premier mode précité au moyen du même agent de silanisation « GPTMS », et l'on a utilisé à titre de liquide ionique à confiner le même liquide que pour ce premier mode (Pyr13 TFSI).

On a tout d'abord préparé des solutions 1 et 2 comme suit :

- solutions 1 : on a mélangé différentes quantités de nanofibres de silice variant de 0 à 80 mg (identiques à celles du premier mode) à 1 mL d'acétonitrile et à 1,7 mL d'acide formique, puis on a placé la solution obtenue dans un bain à ultrasons pendant 1 heure. On y a ensuite ajouté le liquide ionique Pyr13 TFSI suivant différentes quantités variant de 0,47 g à 1 g, pour l'obtention d'une série de différentes solutions 1 ;
- solution 2 : on a préparé cette unique solution 2 formant le gel en introduisant 3 g du polymère HPMC silanisé et non réticulé dans un flacon fermé contenant 97 mL de solution aqueuse de NaOH ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), et en procédant à une agitation pendant 48 heures à température ambiante. On a ensuite procédé à une dialyse de la solution obtenue à température ambiante, une première fois contre 1,9 L de solution de soude ($0,09 \text{ mol.L}^{-1}$)

pendant 20 heures, puis une seconde fois contre 2 L de cette solution de soude ($0,09 \text{ mol.L}^{-1}$) pendant 1 heure et 30 minutes.

On a ensuite procédé à un mélangeage de chaque solution 1 avec 0,5 mL de la solution 2 par échange de seringues, mélangeage qui a eu pour effet de réticuler le HPMC silanisé.

On a façonné chaque mélange ainsi obtenu soit par coulage dans un moule, soit par enduction à une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ sur un substrat de dépôt de type lame de verre ou feuille de PET (par exemple du Mylar®).

On a procédé à la gélification de chaque mélange, puis à une évaporation des solvants pendant une durée allant de 1 jour à 3 jours.

Que les ionogels ainsi obtenus soient coulés ou enduits, leur conductivité ionique (mesurée à 25°C par spectroscopie d'impédance) était de l'ordre de $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$ à $5,0 \text{ mS.cm}^{-1}$, à l'instar des conductivités relativement élevées obtenus par le premier mode précité.

Dans le cas préférentiel des ionogels coulés dans un moule, ceux-ci présentaient des épaisseurs moyennes, mesurées à l'aide d'un dispositif « Palmer » pour cette gamme d'épaisseurs, comprises entre $100 \mu\text{m}$ et $900 \mu\text{m}$.

Dans le cas d'ionogels déposés en films minces, ceux-ci présentaient des épaisseurs variables, mesurées par profilométrie mécanique pour cette gamme d'épaisseurs, comprises entre $10 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$.

REVENDEICATIONS

1. Ionogel monolithique comprenant une matrice bio-polymérique de confinement à base d'au moins un polysaccharide réticulé et
5 au moins un liquide ionique confiné dans un réseau formé par ladite matrice, dans lequel ledit au moins un polysaccharide présente des ponts de réticulation siloxane, l'ionogel étant un gel chimique apte à constituer à lui seul un électrolyte solide autosupporté.
- 10 2. Ionogel selon la revendication 1, dans lequel ledit ionogel présente une épaisseur moyenne égale ou supérieure à 10 μm et une conductivité ionique à 25°C égale ou supérieure à 0,7 mS.cm^{-1} .
3. Ionogel selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite
15 matrice de confinement est dépourvue de tout précurseur moléculaire de type sol-gel dérivé du silane.
4. Ionogel selon la revendication 3, dans lequel ladite matrice de confinement est dépourvue d'un alkoxysilane comme précurseur de type sol-gel dérivé du silane.
- 20 5. Ionogel selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit au moins un polysaccharide est un dérivé cellulosique.
6. Ionogel selon la revendication 5, dans lequel le dérivé
25 cellulosique est choisi dans le groupe constitué par l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxyéthyl méthylcellulose, l'hydroxypropyl cellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxypropyloxyméthoxycellulose et leurs mélanges.
7. Ionogel selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
30 dans lequel ledit au moins un liquide ionique comprend :

- à titre de cation, un noyau qui comprend un atome d'azote et qui est choisi dans le groupe constitué par les noyaux imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et pipéridinium, et

5 - à titre d'anion, un halogénure, un anion perfluoré, un phosphonate, un dicyanamide ou un borate.

8. Ionogel selon la revendication 7, dans lequel le noyau est substitué sur l'atome d'azote par un ou deux groupes alkyles de 1 à 8 atomes de carbone et sur les atomes de carbone par un ou plusieurs groupes alkyles
10 de 1 à 30 atomes de carbone.

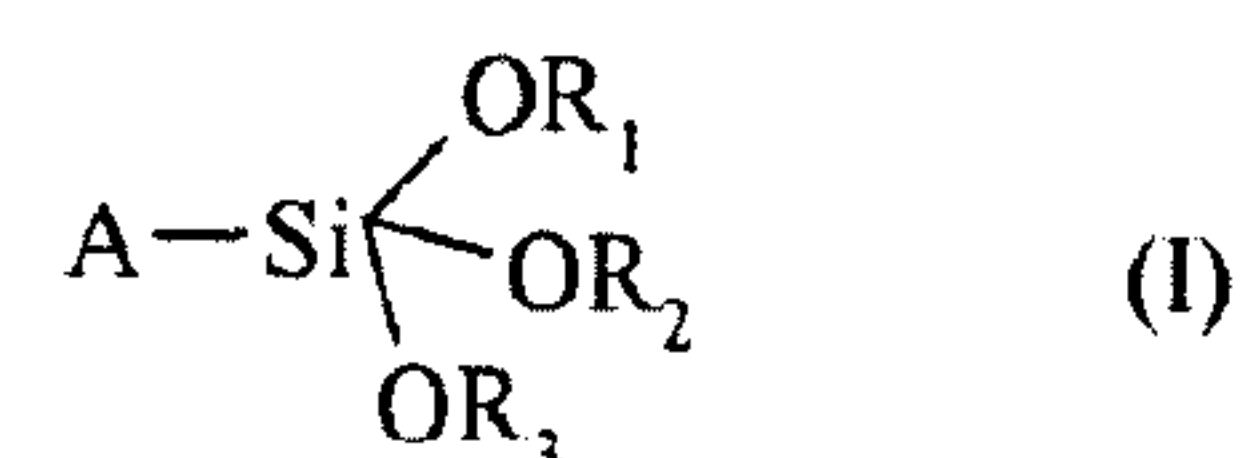
9. Ionogel selon la revendication 7 ou 8, dans lequel l'anion est un bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

15 10. Ionogel selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit au moins un liquide ionique est hydrophobe.

11. Ionogel selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel ledit ionogel comprend ledit au moins un polysaccharide
20 préalablement silanisé par un agent de silanisation qui est apte à former lesdits ponts de réticulation siloxane.

12. Ionogel selon la revendication 11, dans lequel l'agent de silanisation est choisi dans le groupe constitué par:

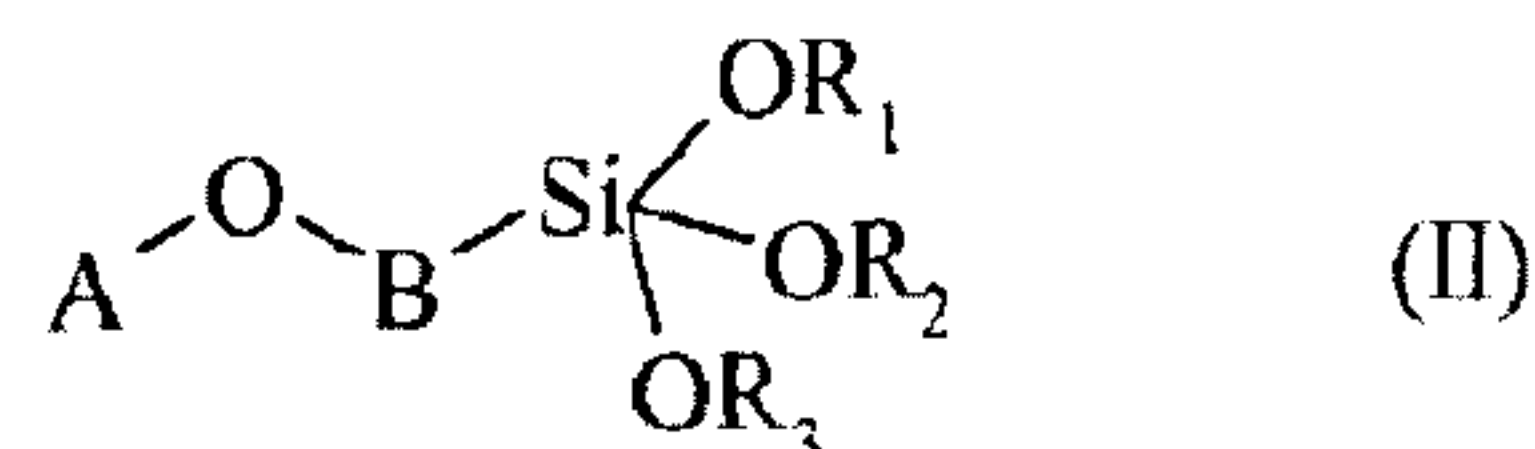
25 a) les composés de formule (I)



dans laquelle A représente un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ substitué ou non par une fonction époxyde et R₁, R₂ et R₃ représentent

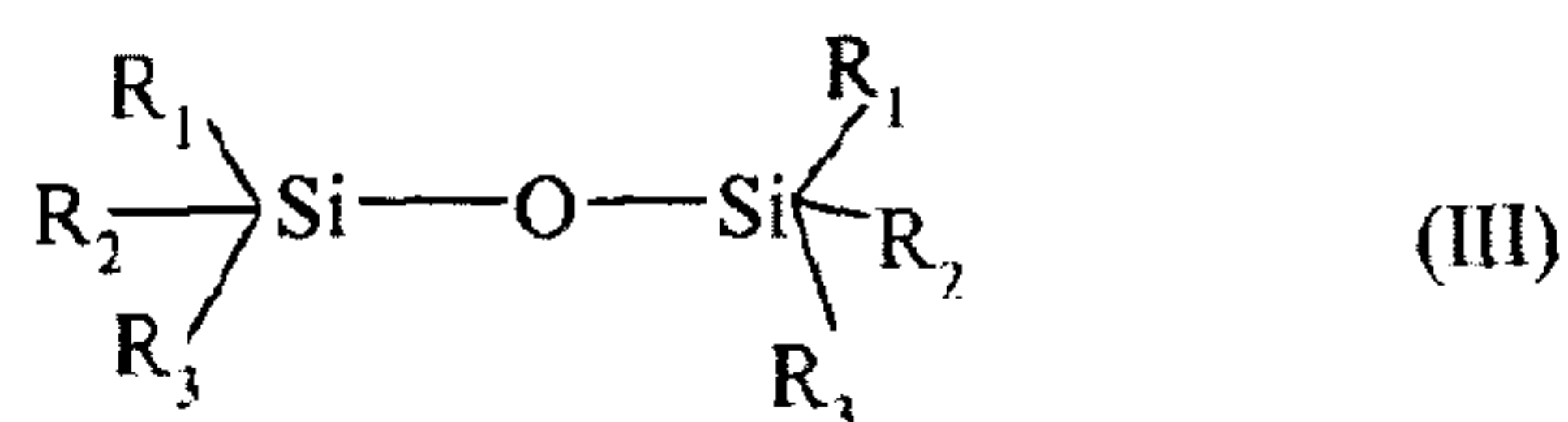
chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁-C₂₀ droit ou ramifié ou un métal alcalin,

b) les composés de formule (II)



5 dans laquelle A représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₀ substitué ou non par une fonction époxyde, B représente un groupe alkyle en C₁-C₂₀ et R₁, R₂ et R₃ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁-C₂₀ droit ou ramifié ou un métal alcalin,

10 c) les composés de formule (III)



dans laquelle R₁, R₂, R₃ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₀ substitué ou non par une fonction époxyde, et

15 d) le bis-glycidoxypropyltetraméthylidisilazane.

13. Ionogel selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ledit ionogel comprend en outre des nanofibres inorganiques qui forment des liaisons covalentes avec lesdits ponts de réticulation siloxane.

20

14. Ionogel selon la revendication 13, dans lequel les nanofibres inorganiques sont des nanofibres de silice majoritairement anisotropes et mésoporeuses.

25

15. Ionogel selon la revendication 13 ou 14, dans lequel ledit ionogel présente une conductivité ionique à 25°C comprise entre 1,5 mS.cm⁻¹ et 5 mS.cm⁻¹.

16. Procédé de fabrication d'un ionogel tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, comprenant :

(i) une silanisation dudit au moins un polysaccharide en solution aqueuse basique par un agent de silanisation pour l'obtention d'un polysaccharide silanisé ; et

(ii) une polycondensation du polysaccharide silanisé obtenu à l'étape (i).

17. Procédé selon la revendication 16, comprenant la préparation d'un hydrogel à base dudit au moins un polysaccharide silanisé et réticulé par voie sol-gel par polycondensation en milieu aqueux, puis des réactions successives d'échange de solvants d'hydrophobicités croissantes, comprenant :

- un premier échange de solvants échangeant un solvant aqueux contenant ledit au moins un polysaccharide silanisé et réticulé par voie sol-gel, par un premier solvant non aqueux à base d'un liquide ionique hydrophile,

- au moins un échange intermédiaire de solvants échangeant ledit premier solvant non aqueux par un solvant intermédiaire non aqueux moins hydrophile, par exemple à base d'acétonitrile, et

- un dernier échange de solvants échangeant ledit solvant intermédiaire non aqueux par ledit au moins un liquide ionique hydrophobe.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le premier solvant non aqueux à base d'un liquide ionique hydrophile est le 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate.

19. Procédé selon la revendication 18, comprenant un mélangeage direct d'une première solution comprenant ledit au moins un liquide ionique en milieu acide et d'une seconde solution contenant ledit au moins un polysaccharide silanisé et non réticulé en milieu basique aqueux, de

manière que la réticulation dudit au moins un polysaccharide via lesdits ponts siloxane ait lieu par ce mélangeage via la polycondensation du polysaccharide en milieu liquide ionique.

5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, comprenant en outre l'ajout de nanofibres inorganiques qui forment des liaisons covalentes avec lesdits ponts de réticulation siloxane dudit au moins un polysaccharide, pour que ledit ionogel présente une conductivité ionique à 25°C comprise entre 1,5 mS.cm⁻¹ et 5 mS.cm⁻¹.

10

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel les nanofibres inorganiques sont des nanofibres de silice majoritairement anisotropes et mésoporeuses.