

# Avis de Soutenance

Madame Marie-Isabelle BRUNIE

## Matériaux

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

*Développement d'électrolytes solides polymères reprocessables par mélange réactif entre un thermoplastique et une phase vitrimère conductrice ionique*

dirigés par Monsieur Eric DROCKENMULLER

Soutenance prévue le **lundi 01 décembre 2025** à 14h00

Lieu : Université Lyon 1 bâtiment Irène Joliot Curie amphithéâtre des thèses 3 rue Enrico Fermi 69100  
Villeurbanne

### Composition du jury proposé

M. Eric DROCKENMULLER	Université Lyon 1	Directeur de thèse
M. Damien MONTARNAL	CNRS Lyon	Co-encadrant de thèse
Mme Eliane ESPUCHE	Université Lyon 1	Examinatrice
M. Agustin RIOS DE ANDA	Université Paris-Est Créteil	Examineur
Mme Fanny BONNET	CNRS Lille	Rapporteuse
M. Cédric PLESSE	CY Cergy Paris Université	Rapporteur
M. Renaud BOUCHET	INP Grenoble	Invité
M. Stéphane JEOL	SYENSQO Speciality Polymers Saint-Genis Laval	Invité

**Mots-clés :** polymère, électrolyte polymère solide, mélange réactif, vitrimère, conductivité ionique,

### Résumé :

Le développement de batteries avancées constitue un enjeu central pour répondre à l'évolution croissante des besoins énergétiques et pour atteindre des objectifs de durabilité environnementale. La demande en dispositifs de stockage plus efficaces, économiques et respectueux de l'environnement connaît en effet une croissance rapide. Les batteries lithium-ion dominent le marché du stockage d'énergie portable mais souffrent de limites liées à la sécurité, la durée de vie et la stabilité. Dans ce contexte, les batteries tout solide, et plus particulièrement les batteries lithium-métal, suscitent un grand intérêt car elles offrent l'opportunité de surmonter ces obstacles. Cette thèse explore le rôle central des électrolytes polymères pour surmonter les verrous des technologies tout solide. L'objectif est d'améliorer leur conductivité ionique et leur mise en forme à grande échelle, afin de proposer des électrolytes solides combinant sécurité, performance et viabilité économique. La stratégie de recherche repose sur le concept de mélange réactif, visant à concevoir un système électrolytique biphasique. Cette approche associe une matrice thermoplastique, garante de la résistance mécanique et de la processabilité, à une phase vitrimère, spécialement formulée pour créer un réseau conducteur d'ions avec l'ajout d'additifs appropriés. La première étape expérimentale de cette thèse s'attache à comprendre le comportement de mélanges vitrimère/

thermoplastique, qui avaient préalablement démontré la possibilité d'utiliser des procédés industriels tels que l'extrusion. Ici, le choix du thermoplastique s'oriente vers le PVDF, matériau déjà reconnu dans le domaine des batteries pour sa stabilité chimique et ses propriétés diélectriques. L'étude évalue l'impact de ce changement de phase thermoplastique sur la compatibilité, la morphologie et les propriétés des mélanges, avec une attention particulière portée à la formation de réseaux percolants. Le deuxième pan de la thèse se concentre exclusivement sur l'optimisation de la phase vitrimère, indépendamment de la matrice thermoplastique. Le travail explore de nouvelles compositions basées sur des monomères dérivés du PEG, comprenant des fonctions acide et époxy, en intégrant le sel LiTFSI pour assurer le transport ionique, ainsi qu'un triépoxy permettant de moduler la densité de réticulation. L'étude analyse l'influence de la densité de réticulation sur la conductivité ionique et met en évidence les compromis nécessaires entre robustesse mécanique, dynamique de réseau et performance électrochimique. Cette étape a permis de définir une formulation vitrimère de référence, conciliant bonne conductivité ( $\sim 1,0 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 60 °C) et intégrité mécanique. Le développement d'une nouvelle stratégie de synthèse d'électrolytes vitrimères basée sur les précédentes formulations fut nécessaire, conçue pour être compatible avec les procédés de mise en œuvre à haute température. Cette stratégie repose sur deux étapes : un excès initial d'époxydes suivi d'une pré-condensation, puis une polymérisation finale en présence de LiTFSI. Sur cette base, des électrolytes composites thermoplastique-vitrimère ont été mis au point via mélangeage réactif, intégrant la phase vitrimère optimisée et du polyéthylène. L'étude montre que la teneur en vitrimère et la morphologie du mélange, notamment l'orientation des domaines, jouent un rôle déterminant sur la conductivité ionique. Des traitements de post-synthèse, tels que l'orientation des domaines vitrimères ou leur gonflement contrôlé par du carbonate de propylène, ont permis d'établir des preuves de concept d'amélioration des électrolytes (jusqu'à  $\sigma = 4,4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 60 °C) et d'identifier les limites de processabilité liées aux fortes teneurs en vitrimère. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des mélanges PE/vitrimère, en particulier autour de 70–75 wt%, pour concilier performance électrochimique, stabilité mécanique et mise en œuvre à haut débit.