

### Études des phénomènes de mouillabilité et des cinétiques d'imprégnation des électrodes positives par l'électrolyte : application aux batteries Lithium-Ion

Elodie Lacassagne

### ► To cite this version:

Elodie Lacassagne. Études des phénomènes de mouillabilité et des cinétiques d'imprégnation des électrodes positives par l'électrolyte : application aux batteries Lithium-Ion. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10140 . tel-01128295

### HAL Id: tel-01128295 https://theses.hal.science/tel-01128295

Submitted on 9 Mar 2015  $\,$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





Année 2014

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON Délivrée par L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

### ECOLE DOCTORALE MATERIAUX DE LYON SPECIALITE : MATERIAUX INNOVANTS

### DIPLOME DE DOCTORAT (Arrêté du 7 août 2006)

### Soutenance prévue le 16 juillet 2014

par

. Mme LACASSAGNE Elodie (Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy)

## Etudes des phénomènes de mouillabilité et des cinétiques d'imprégnation des électrodes positives par l'électrolyte : Application aux batteries Lithium-Ion

Directeur de thèse : Pr CASSAGNAU Philippe Co-directeur de thèse : Dr AL AKHRASS Samer

### <u>JURY :</u>

M. AL AKHRASS Samer M CASSAGNAU Philippe M. CHAPEL Jean-Paul Mme ESPUCHE Eliane M. GROHENS Yves Docteur à l'Université de Lyon 1 Professeur à l'Université de Lyon 1 Docteur, Directeur de recherche CNRS Professeur à l'Université de Lyon 1 Professeur à l'Université de Bretagne Sud Co-directeur de thèse Directeur de thèse Rapporteur Examinateur Rapporteur Mme LAVAUD Céline

Docteur, Société SAFT

Examinateur

### **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

Président de l'Université						
Vice-président du Conseil d'Administration						
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire						
Vice-président du Conseil Scientifique						
Directeur Général des Services						

### M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADIDM. le Professeur Philippe LALLEM. le Professeur Germain GILLETM. Alain HELLEU

### **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE		
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON		
	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS		
Faculté d'Odontologie	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON		
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques			
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation			
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Wille. la Professeure A-Wi. SCHOTT		

### **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme Caroline FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. Georges TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. Jean-Claude PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

### Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'UMR 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) à Villeurbanne, dirigée par Monsieur Philippe Cassagnau, professeur à l'IMP.

Je tiens tout d'abord à remercier **Monsieur Philippe Cassagnau**, mon directeur de thèse, pour m'avoir confié ce projet de recherche au sein de son laboratoire. Je le remercie pour ses conseils tant sur le plan scientifique qu'humain, son humour et sa patience tout au long de ces trois années. Il a su se montrer présent aux moments les plus opportuns, et je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont ensuite à **Monsieur Samer Al Akhrass** qui a co-encadré ces travaux de thèse. Son optimisme, ses connaissances et sa bonne humeur ont été très appréciés durant ces travaux de recherche. Ce fut pour tous deux un travail inédit, et j'espère avoir été une première doctorante à la hauteur de ses attentes.

Je voudrais également remercier **Madame Cécile Tessier**, responsable du groupe de recherche sur les batteries Lithium-Ion chez SAFT, de m'avoir permis de travail sur ce projet et d'avoir accepté que je puisse travailler dans ses laboratoires plusieurs fois.

Je remercie de plus **Madame Céline Lavaud**, ingénieur de recherche chez SAFT, d'avoir suivi mes travaux de recherche pendant ces trois ans. Elle a su répondre aux questions que j'ai pu lui adresser avec toujours intérêt et enthousiasme. Ce fut un plaisir d'échanger avec elle sur de multiples sujets. Je la remercie de plus d'avoir accepté d'être présente dans mon jury.

Mes remerciements s'adressent ensuite à **Monsieur Jean-Paul Chapel**, Directeur de recherche CNRS au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux, et **Monsieur Yves Grohens**, professeur à l'Université de Bretagne Sud, qui ont eu l'amabilité d'accepter de rapporter cette thèse. Je remercie de plus **Madame Eliane Espuche**, professeur à l'Université de Lyon 1, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens par ailleurs à remercier tous **les collaborateurs industriels** du projet GREENELION pour les échanges que nous avons eu au cours des différents comités de pilotage du projet. Je remercie de plus **Mesdames Laure Hugonet et Emmanuelle Caraboeuf**, les coordinatrices administratives successives du projet, avec qui cela a toujours été un plaisir de collaborer.

Je remercie également toute l'équipe du département recherche Lithium-Ion de SAFT. **Florent Fisher**, ingénieur de recherche, a également été présent pour toute question relative au projet. Je remercie particulièrement **Olivier Falchetti** pour son aide et ses explications techniques lors de mes différents séjours bordelais. D'une manière plus générale je remercie l'ensemble des ingénieurs, techniciens et secrétaires de l'équipe qui m'ont toujours accueilli dans la bonne humeur et avec entraide. Ces déplacements ont toujours été très productifs et j'y revenais toujours avec beaucoup de plaisir et d'enthousiasme.

Au sein du laboratoire de l'IMP, je souhaiterais remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années. J'ai eu l'occasion de passer avec tous de bons moments et tous ont su se montrer présents pour répondre à mes questions ou demandes.

Je souhaite plus particulièrement remercier Flavien, Olivier, Pierre, Thierry, Ali, Agnès pour leurs conseils et leur aide technique. Je remercie de plus Sylvie et Nadia pour leur aide dès que j'ai pu avoir des questions administratives et Florian, tant pour ses compétences informatiques que pour sa bonne humeur.

J'adresse ensuite un immense merci à **Sofiane**. Travailler à ses côtés au sein du même projet a été un grand plaisir. Nous avons pu échanger sur de nombreux sujets, et il a toujours fait preuve de curiosité et d'enthousiasme pour les travaux de GREENELION. Outre ses qualités humaines, je le remercie pour son aide technique et les échantillons qu'il a pu me fournir.

Je remercie d'autre part tous les doctorants, post-docs et CDD, en commençant tout d'abord par les membres successifs de mon bureau, **Fabien**, **Benoît**, **Momo**, **Afef**, **Mélanie**, **Imen** et **Marine** qui a été présente du début à la fin. Sérieux, plaisanteries, questions scientifiques ou philosophiques ont rythmé ces trois années au 326.

Je remercie ensuite Perrine, Christophe, Mathieu, Florian, Mickaël, Johan, Adeline, Cyrille, Manue, Kévin, Aurélie, Adrien, Nico, Kevin KDP, Alice, Anthony, Aline, Denis, Edwin, Julie, Jihane, Samir, Pierre, Guillaume, Antoine, Fabien To., ..., pour les bons moments sérieux derrière la paillasse ou détendus autour d'une tasse de thé, aux pauses de midi, ou en soirée. Un merci tout particulier aux deux drôles de dames Amélie et Charlène ainsi qu'à Romy.

Je remercie de plus tous mes amis, dont les **ENSIC girls**, qui savent toujours se montrer présents, notamment pendant ces trois ans, même si beaucoup n'ont pas pu venir à la soutenance.

Enfin, je remercie ma famille, notamment **ma sœur Estelle et mes parents**, qui m'ont soutenu tout au long de cette thèse, et plus largement tout au long de mes longues études aux quatre coins de la France et même de l'Europe.

## Sommaire Général

Introduction générale13						
CHAPITRE I : Etude Bibliographique17						
1 Les Accumulateurs : Généralités 21						
1.1 Historique des batteries Lithium21						
1.2 Les batteries Lithium-Ion23						
1.2.1 Fonctionnement d'un accumulateur Li-Ion						
1.2.2 L'électrode négative25						
1.2.3 La cathode27						
1.2.3.1 La matière active28						
1.2.3.2 Le percolant						
1.2.3.3 Le liant						
1.2.4 L'électrolyte						
1.2.4.1 Electrolyte Liquide						
1.2.4.1.1 Solvants35						
1.2.4.1.2 Sels						
1.2.4.1.3 Additifs						
1.2.4.2 Electrolyte Solide – Batteries Lithium-Polymère						
2 Mouillabilité – Phénomènes en milieu poreux 38						
2.1 Le mouillage						
2.2 Hystérèse40						
2.3 Mouillage de surfaces texturées41						
2.3.1 Modèle de Wenzel41						
2.3.2 Modèle de Cassie-Baxter						
2.4 Mouillage dans un milieu poreux42						

	2.4.1	Loi du Jurin	43
	2.4.2	Washburn	44
	2.4	4.2.1 Application à un milieu poreux	45
3	La m	ouillabilité dans les Batteries Lithium-Ion	48
4	Conc	lusion	51
СН	APITRE	II : LES ELECTRODES POSITIVES EN VOIE SOLVANT	52
1	Fabri	ication d'une électrode	55
	1.1	Procédé décrit dans la littérature	55
	1.2	Protocole suivi	56
	1.3	La formulation référence choisie	58
	121	Composition	58
	1 2 2		50
2	Etud	es des propriétés des électrodes positives	63
2	2.4	Pressiétés de ses dusticité	00
	2.1	Proprietes de conductivite	63
	2.1.1	Matériel et méthodes	63
	2.1.2	Résultats	64
	2.2	Propriétés électrochimiques	66
	2.2.1	Matériel et Méthodes	66
	2.2.2	Résultats	67
	2.2	2.2.1 Influence du taux de liant	67
	2.2	2.2.2 Influence du taux de carbone	69
	2.3	Propriétés morphologiques	71
	2.3.1	Influence du liant	71
	2.3.2	Le carbone	74
	2.3.3	Autre matériau actif	76
	2.4	Propriétés de surface des électrodes	78

	2.4.1	М	atériels et Méthodes	
	2.4.1	1	Rugosité	78
	2.4.1	.2	Hystérèse d'angle de contact	
	242	In	, fluence du taux de liant	81
	2.4.2	In	fluence du taux de carbone	
3	Conclus	sior		
Chou:		5101		
Chapit	tre III :	Le	s phenomenes de mouillabilite et d'impregnation	8/
1 d'im	L'ascen prégnat	isio tion	n capillaire : Détermination de tailles de pores et	des cinétiques 91
1.1	1 M	até	riaux et méthodes	
1.2	2 Dé	éter	mination du rayon effectif des pores	94
1	1 7 1	Ch	voix du solvant parfaitoment mouillant	Q <i>1</i>
	1.2.1	Ci Ré		
	1 2 2	0 1	Influence du liant	۵۵ ۵۵
	1 2 2	⊥ 	Influence de la matière active	
	1.2.2	Z		
	1.2.2	2.3	Influence du percolant	
	1.2.2	2.4	Influence de la porosité	
1.3	3 Im	npré	gnation par l'électrolyte	102
	1.3.1	Dé	épôt d'électrolyte à la surface d'une électrode	103
	1.3.2	Ci	nétique d'imprégnation	
	1.3.2	2.1	Influence de la quantité de liant	
	1.3.2	2.2	Influence de la matière active	
	1.3.2	2.3	Influence du percolant	108
1.4	4 Co	oncl	usion	109
2	La ther	mo	porosimétrie	111
2.2	1 Le	pri	ncipe	

	2.2	Matériel et méthodes	113
	2.3	Résultats - Comparaison avec les valeurs de rayon obtenues par asce	ension
	capillai	ire	114
3	Con	clusion	118
Cha	pitre	IV : nouveau liant et imprégnation de cathodes élaborées pa	ar un
nou	veau j	procédé	121
1	Le li	iant HNBR en voie solvant	126
	1.1	Propriétés morphologiques	126
	1.2	Propriétés électrochimiques	130
	1.3	Ascension capillaire	131
	1.4	Thermoporosimétrie	134
	1.5	Conclusion	136
2	Elec	ctrodes voie sèche	137
	2.1	Le protocole de fabrication	137
	2.2	Les premiers essais	138
	2.2.2	1 Ascension capillaire avec l'hexadecane	138
	2.2.2	2 Ascension capillaire avec l'électrolyte	139
	2.2.3	3 Comparaison avec la voie solvant	140
	2.3	Conclusion	142
3	Nou	velles formulations	143
	3.1	L'additif	143
	3.1.2	1 Premiers essais	143
	3.1.2	2 Dernière composition	146
	3.2	L'agent réticulant	149
	3.2.2	1 Ascension de l'hexadecane	150
	3.2.2	2 Ascension de l'électrolyte	151

	3.3	Le	collecteur de courant	154
	3.3.	1	Ascension de l'hexadecane	154
	3.3.	2	Ascension de l'électrolyte	155
	3.4	Со	nclusions : Comparaison avec l'électrode de référence voie solvant	156
4	Con	clus	sion	159
Con	lusio	on G	Générale	.161
Bibli	ograj	phie	e	.167
Ann	exes .			.175

## **INTRODUCTION GENERALE**

### Introduction générale

Au cours des deux dernières décennies, le marché des batteries Lithium-Ion a connu un essor considérable. Aujourd'hui, cette technologie s'est imposée dans les domaines des applications portables, grâce à ses fortes valeurs d'énergie spécifique ainsi que sa fiabilité. Pour s'introduire durablement sur les marchés des applications industrielles et également des véhicules hybrides et électriques, beaucoup plus exigeants, la technologie Li-Ion doit pouvoir présenter des performances au moins équivalentes en termes d'énergie, de puissance et de coût à celles qu'elles présentent à l'heure actuelle, mais avec des exigences de durée de vie et de sécurité beaucoup plus élevées.

Afin de pouvoir améliorer ces différents points, il est important de connaître et comprendre les nombreux phénomènes qui entrent en jeu lors du fonctionnement d'une batterie Li-Ion. Celle-ci comprend trois éléments principaux : une cathode, une anode et un électrolyte. Suivant le type d'électrolyte (liquide, gel ou solide), un séparateur peut être utilisé. Cette technologie a évolué jusqu'à l'utilisation de nos jours d'un matériau dit d'insertion d'ions lithium au sein de la cathode, complété par un agent conducteur assurant le transfert des électrons au sein de l'électrode et un liant, généralement le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), permettant la cohésion entre les charges et l'adhésion sur le collecteur de courant en aluminium.

La question de l'impact vis-à-vis de l'environnement étant de plus en plus importante au sein de notre société, les industriels ont été amenés à reconsidérer les procédés actuels. C'est donc dans ce contexte que le projet FUI GREENELION a été lancé en 2011 par les sociétés SAFT, Hutchinson, IREIS, Rescoll et le laboratoire universitaire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Ce consortium a pour objectif de mettre au point un élément Li-Ion avec un procédé d'élaboration d'électrode très innovant et respectueux de l'environnement permettant d'augmenter la puissance et la durée de vie de l'accumulateur, sans diminuer sa densité d'énergie. C'est au sein de ce projet que s'inscrit ce sujet de thèse ; en effet, modifier le procédé de fabrication de l'électrode positive, la cathode, va forcément engendrer des modifications de comportement entre l'électrode et l'électrolyte. C'est pourquoi il est important de connaître les phénomènes impliqués dans ce contact, dans un premier temps avec des électrodes fabriquées suivant des procédés connus, afin de pouvoir par la suite étudier ces paramètres avec l'électrode de nouvelle génération.

Pour répondre à cette problématique, les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit sont divisés en quatre parties. Ce projet étant réalisé en partenariat avec des industriels, les paramètres de procédés ainsi que les références des produits utilisés ne seront pas détaillés.

Le premier chapitre expose tout d'abord une étude bibliographique des accumulateurs Lithium-Ion, ainsi que des aspects de mouillabilités de systèmes poreux. L'état de l'art des phénomènes d'imprégnation d'électrode par l'électrolyte y est par la suite détaillé.

Le second chapitre détaille la fabrication d'électrodes suivant une voie connue utilisant un solvant, puis s'intéresse à l'étude de leurs propriétés, afin de connaître l'influence de la composition des électrodes sur les aspects conducteurs, électrochimiques et morphologiques.

Par la suite les chapitres III et IV détaillent l'étude des phénomènes d'imprégnation des électrodes positives par l'électrolyte. Dans un premier temps, la méthode de Washburn est développée et appliquée aux électrodes voie solvant afin de connaître l'impact de la composition. La méthode de thermoporosimétrie est également mise en place pour déterminer une taille moyenne de pores.

Enfin, l'imprégnation des électrodes fabriquées dans le cadre du projet GREENELION à l'aide du nouveau procédé dit « voie sèche » est caractérisée afin de savoir notamment si le fonctionnement de ces électrodes peut se rapprocher de la technologie actuelle.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## **Chapitre I : Sommaire**

1	Les	Accumulateurs : Généralités	21
	1.1	Historique des batteries Lithium	21
	1.2	Les batteries Lithium-Ion	23
	1.2.	1 Fonctionnement d'un accumulateur Li-Ion	23
	1.2.	2 L'électrode négative	25
	1.2.	3 La cathode	27
	1	.2.3.1 La matière active	28
	1	.2.3.2 Le percolant	30
	1	.2.3.3 Le liant	32
	1.2.	4 L'électrolyte	34
	1	.2.4.1 Electrolyte Liquide	35
		1.2.4.1.1 Solvants	35
		1.2.4.1.2 Sels	36
		1.2.4.1.3 Additifs	37
	1	.2.4.2 Electrolyte Solide – Batteries Lithium-Polymère	37
2	Μοι	uillabilité – Phénomènes en milieu poreux	38
	2.1	Le mouillage	39
	2.2	Hystérèse	40
	2.3	Mouillage de surfaces texturées	41
	2.3.	1 Modèle de Wenzel	41
	2.3.	2 Modèle de Cassie-Baxter	42
	2.4	Mouillage dans un milieu poreux	42
	2.4.	1 Loi du Jurin	43
	2.4.	2 Washburn	44
	2	.4.2.1 Application à un milieu poreux	45
		19	

3	La mouillabilité dans les Batteries Lithium-Ion	48
4	Conclusion	51

Les travaux de cette thèse s'intéressent aux aspects de mouillabilité et d'imprégnation que l'on retrouve dans les batteries Li-Ion, les électrodes qui les composent étant des matériaux poreux. Nous nous intéressons donc ici au contexte des batteries.

### **1** LES ACCUMULATEURS : GENERALITES

Un accumulateur a pour fonction de transformer l'énergie libérée par une réaction électrochimique en énergie électrique. Une réaction a lieu au niveau de chaque électrode de l'élément et conduit à la décharge du système. On distingue deux types d'accumulateurs : les piles (ou accumulateurs primaires) où la réaction électrochimique est irréversible, et les batteries (ou accumulateurs secondaires), dans le cas où la réaction est réversible, qui pourront alors être rechargées à l'aide d'un générateur extérieur et ainsi permettre de multiples cycles.

### **1.1** Historique des batteries Lithium

Les accumulateurs rechargeables utilisant du Lithium ont commencé à être développés à partir du début des années 1970 : du lithium métallique était utilisé à l'électrode négative tandis que l'électrode positive se basait sur un matériau libérant des ions Li<sup>+</sup>. Le développement de ces accumulateurs a été basé sur deux caractéristiques du Lithium. Le couple Li<sup>+</sup>/Li est le système le plus réducteur, avec un potentiel standard de - 3,045V /ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à 25°C, comme on peut le voir sur la Figure I-1. Le Lithium présente de plus l'avantage d'une masse volumique très faible (0,534 g.cm<sup>-3</sup>), qui permet d'avoir une capacité massique (3860 Ah.kg<sup>-1</sup>) plus élevée que celle d'autres matériaux d'anode en usage.



Figure I-1: Potentiel standard de quelques couples électrochimiques

Ces propriétés du Lithium permettent la fabrication d'accumulateurs à tension de fonctionnement élevée et à forte énergie massique et volumique. Ils comprennent historiquement une électrode positive formée par un oxyde métallique lithié (qui peut contenir par exemple Co, Al, Ni, Mn) et une électrode négative en Lithium métallique.

Cependant, le Lithium métallique présente un inconvénient majeur pour les systèmes rechargeables : lors de la recharge, le dépôt de métal se fait suivant une direction préférentielle, ce qui entraîne la formation de dendrites, ayant pour conséquence une durée de vie très limitée et surtout des problèmes de sécurité (risques d'explosion)[1, 2]. C'est donc afin d'améliorer ces propriétés que la technologie Lithium-Ion a été développée. Elle a pris son essor avec l'introduction du graphite en tant que matériau négatif en remplacement du lithium métallique (le potentiel du carbone étant proche de celui du Lithium). Le matériau positif choisi était lui un oxyde de métal lithié, LiMO<sub>2</sub>. La technologie Li-Ion s'est ainsi imposée dans certaines applications de batteries et dans les axes principaux de recherche[3].

22

Elle a été commercialisée pour la première fois par Sony Co. en 1991. Elle présente de nombreux avantages par rapport aux batteries développées antérieurement

- Tension moyenne de fonctionnement élevée (3,6-3,8 V)
- Énergie spécifique très élevée (>100 Wh/kg élément)
- Énergie volumique très élevée (> 500 Wh/l élément)
- Longue durée de vie en cyclage
- Autodécharge faible en stockage (5%)
- Excellent rendement coulombique (100%) et énergétique (> 95%)
- Fonctionnement possible à basse température (-40°C)

### 1.2 Les batteries Lithium-Ion

### 1.2.1 Fonctionnement d'un accumulateur Li-Ion

Le fonctionnement de ce type d'accumulateur est lié au déplacement de charges (les ions Lithium Li<sup>+</sup> et les électrons e<sup>-</sup>) entre une électrode positive (la cathode) et une électrode négative (l'anode). La présence d'un électrolyte permet le transport ionique. La Figure I- 2 illustre ce fonctionnement avec un oxyde de métal lithié utilisé à la cathode. Afin d'éviter un contact entre les deux électrodes, un séparateur en polyoléfine, permettant le passage des ions lors des réactions, est disposé entre les deux.



Figure I- 2 : Description du mode de fonctionnement d'une batterie Li-Ion avec un oxyde métallque lithié (M = Ni, Co, Al), en présence d'un électrolyte liquide

Initialement, l'accumulateur se trouve à l'état déchargé. Les ions de Lithium sont donc insérés dans l'électrode positive. Lorsque le processus de charge démarre, grâce à un courant électrique appliqué aux électrodes, les ions se désinsèrent de la cathode et migrent vers l'électrode négative, via l'électrolyte. Dans le même temps, des électrons sont libérés dans le circuit extérieur et circulent jusqu'à l'anode pour participer aux réactions de réduction. Lors du processus de décharge, les phénomènes ont lieu en sens inverse.

Différents types de matériaux peuvent être envisagés pour constituer les électrodes positives et négatives. La Figure I- 3 les répertorie en fonction de leur potentiel par rapport à Li<sup>+</sup>/Li. Ces matériaux ne peuvent fonctionner seuls. De façon classique, les électrodes sont en effet des composites où la matière active est sous forme de poudre mélangée à un percolant permettant d'avoir une conductivité, sans pour autant être impliqué dans les réactions électrochimiques. Un liant est également nécessaire afin de maintenir une cohésion entre ces deux matériaux ainsi qu'une adhésion sur le collecteur de courant.



### 1.2.2 L'électrode négative

Elle a pour fonction d'intercaler les ions Lithium de manière réversible à un potentiel proche de celui de Li<sup>+</sup>/Li.

Dans la technologie actuelle, la matière active constituant l'électrode négative est souvent du carbone graphite, dont les feuillets ont la particularité de pouvoir intercaler du Lithium de façon réversible sous la forme de LiC<sub>6</sub>, suivant la réaction suivante :

$$6C + x e^{-} + x Li^{+}$$
  $\xleftarrow{charge}_{décharge}$   $Li_xC_6$  (la valeur maximale de x est égale à 1.)

Les matériaux carbonés sont largement utilisés car leur potentiel chimique est proche de celui du lithium, et ils sont plus légers.

Le carbone graphite est le matériau que l'on trouve le plus couramment en électrode négative car il permet le stockage d'une quantité importante de lithium, est peu coûteux et sûr. Il présente une structure lamellaire, composée de feuillets parallèles, les graphènes. Ces derniers peuvent être empilés selon deux formes illustrées par la Figure I- 4 : la forme hexagonale est la plus courante étant thermodynamiquement plus stable que la seconde forme qui est rhomboédrique.



Figure I- 4 : Structures hexagonale (a) et rhomboédrique (b) du graphite [5]

Les forces de cohésion que l'on retrouve avec la phase hexagonale sont des liaisons de Van der Waals entre les feuillets de graphène, forces de faible intensité, alors que des fortes liaisons covalentes assurent la liaison entre les carbones d'un même feuillet de graphène.

Les ions  $Li^+$  s'intercalent entre deux feuillets de graphène suivant différent stades, tels que  $LiC_{24}$ ,  $LiC_{27}$  et  $LiC_{12}$ , selon des réactions de transition de phase de premier ordre [5, 6]. Ces stades d'intercalation, représentés dans la figure ci-dessous, interviennent dans un intervalle de potentiel entre 0V et 0.25V (par rapport au couple  $Li^+/Li$ ).



Figure I- 5 : Stades d'insertion du lithium dans l'électrode en graphite [7]

Il est à noter que lors de la première charge, une partie du lithium qui a migré vers l'électrode négative, ainsi que celui présent dans le sel, réagit avec l'électrolyte pour former une couche de passivation (il s'agit d'une réduction de l'électrolyte au potentiel de l'électrode négative). Cette couche, la Solid Electrolyte Interphase ou SEI, ne se forme qu'au cours de la première charge et est définitive. La présence de la SEI permet de limiter la dégradation de l'électrolyte lors des cycles suivants et ainsi stabiliser le fonctionnement de la batterie. Au-delà d'une certaine épaisseur, cette couche empêche la décomposition de l'électrolyte.

Classiquement l'anode est fabriquée suivant une voie solvant : le graphite est dispersé dans une solution contenant un liant ; cette solution est déposée sur le collecteur de courant en cuivre puis est séchée. Après calandrage, l'électrode négative est ainsi obtenue.

Le graphite est à l'heure actuelle le matériau anodique le plus répandu. Cependant, comme le montre la Figure I- 3, d'autres matériaux d'anode ont été développés. Le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) est un autre composé anodique d'insertion. Il est inférieur au graphite en termes de faible capacité et haut voltage, et doit de ce fait être utilisé dans des batteries à faible densité d'énergie. C'est un matériau qui reste cependant rapide et qui n'induit pas de phénomène de passivation comme c'est le cas avec le graphite et la SEI [1, 8]; ils présentent ainsi de bonne performances à basse température [9]. Par ailleurs, il existe également des matériaux qui fonctionnent selon des réactions de conversion (ou alliage). L'étain et le Silicium sont les éléments permettant un alliage réversible à haute capacité qui ont été au centre de ces recherches ces dernières années ; le silicium étant largement répandu, les efforts en recherche et développement ont principalement été réalisés dans cette direction.

#### 1.2.3 La cathode

L'électrode positive est constituée d'un matériau actif contenant du lithium et permettant l'insertion et l'extraction d'ions lithium de façon réversible. Du carbone percolant est ajouté afin de réaliser la conduction au sein de l'électrode. En effet, la matière active seule ne pourrait assurer le transfert des électrons pendant le fonctionnement de l'accumulateur.

D'autre part, un liant complète la composition : il permet la cohésion entre la matière active et le percolant mais aussi l'adhésion de la matière sur le collecteur de courant en aluminium. Lors du fonctionnement, ce collecteur de courant permet de récupérer les

électrons pour les délivrer aux connecteurs extérieurs lorsque la batterie est en charge ou inversement de les renvoyer vers le matériau lors de la décharge.



La Figure I- 6 schématise une électrode positive.

Figure I- 6 : Schéma d'une électrode positive

La fabrication d'une cathode présente des similitudes à la fabrication de l'anode. La matière active et le percolant sont introduits dans un solution de liant dissous dans de la N-méthyl-2-pyrrolidone. Cette solution est déposée sur le collecteur de courant en aluminium, puis l'ensemble est séché afin que le solvant soit évaporé. Ce procédé de fabrication sera explicité par la suite.

Ainsi, de par l'évaporation du solvant lors du séchage, la cathode obtenue est un milieu poreux qui va pouvoir être imprégné par l'électrolyte.

### 1.2.3.1 La matière active

De nombreux matériaux sont susceptibles d'entrer dans la composition d'une électrode positive. La réaction se produisant à l'électrode positive peut être écrite sous la forme générale suivante :



Cependant, la structure ne doit pas être modifiée au cours des processus de charge et décharge. Trois structures, dont des exemples sont donnés dans le Tableau I- 1 se détachent dans les différents matériaux utilisés pour la cathode :

- Structure lamellaire : ce sont des structures bi-dimensionnelles où les ions lithium vont venir s'intercaler entre les feuillets (ou couches). Ils sont du type LiMO<sub>2</sub> (avec M= Co, Ni), ou LiMnO<sub>3</sub>.
- Structure spinelle : dans cette structure tridimensionnelle, les ions Li<sup>+</sup> s'insèrent et s'extraient facilement ; LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou LiMn<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> sont des exemples de matériaux de type spinelle.
- Structure polyanionique : la famille des olivines LiMPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co) rentre dans cette catégorie. Le LiFePO<sub>4</sub> étant le matériau utilisé dans le cadre de ces travaux, il est présenté ici plus en détails.

Matériau	Capacité propre	Densité	Densité volumique En.	Sécurité	Coût
	(mAh.g⁻¹)	(g.cm)	(mAh.cm⁻³)		
LiCoO <sub>2</sub>	160	5,05	808	Moyen	Élevé
LiNiO <sub>2</sub>	220	4,80	1056	Pauvre	Moyen
LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	180	4,85	873	Moyen	Moyen
LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	200	4,8	960	Moyen	Moyen
LiMn <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	160	4,70	752	Bon	Faible
LiMn <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	200	4,7		Bon	Faible
LiMn <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	200	4,7			
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	110	4,20	462	Bon	Faible
$Li_{1,06}Mg_{0,06}Mn_{,1,88}O_2$	100	4,20	420	Bon	Faible
LiFePO <sub>4</sub>	160	3,70	592	Bon	Faible

Tableau I-1: Propriétés de matériaux actifs pour cathode (batteries Li-Ion) [5]

Les travaux de Padhi *et al.* [10] ont été les premiers à introduire le LiFePO<sub>4</sub> (ou LFP) comme matériau cathodique pour des batteries de nouvelle génération. Malgré de faibles performances observées au début de son développement, dues à des propriétés de transport intrinsèques faibles, des avancées ont été réalisées jusqu'à obtenir un matériau sous forme de nanoparticules recouvertes de carbone, minimisant les inconvénients de sa structure olivine [11, 12]. La structure du LFP présentée en Figure I- 7 est plus sûre que les structures lamellaires ou spinelles qui peuvent transformer ou relâcher de l'oxygène. En effet, les liaisons fortes P-O préviennent l'explosion de la batterie, et ce même dans le cas d'une batterie lithium [13].

Grâce à un faible coût, une structure stable et sûre, le matériau LFP s'est rapidement imposé parmi les matériaux d'électrode positive importants. Il s'agit du matériau de référence utilisé dans ces travaux.



Figure I-7: Schéma de la strusture olivine du LiFePO<sub>4</sub> [13]

Par ailleurs, de récentes études montrent que la combinaison de deux matériaux actifs peut être utilisée pour améliorer les performances. [14, 15]. Par exemple, l'addition de matériaux lamellaires au LiFePO<sub>4</sub> [16, 17] permet l'amélioration de la rétention de la capacité durant le cyclage ainsi que les performances à haut courant de décharge.

### 1.2.3.2 Le percolant

Comme cela a été dit précédemment, la matière active ne permet pas le transport des électrons vers le collecteur de courant et inversement au cours du fonctionnement de l'accumulateur. Or la cathode doit être électriquement conductrice : l'ajout d'un agent conducteur permet de résoudre ce problème. Classiquement, du carbone (noir de carbone, noté C) est utilisé. Cependant, il doit être ajouté de façon à améliorer la conductivité électrique sans pour autant faire baisser les performances de la batterie. Un paramètre majeur dans le choix du noir de carbone est la taille des particules (variant d'un fabricant à l'autre), qui peut jouer un rôle important dans les performances de la batterie [18, 19]. La Figure I- 8 présente l'influence de quelques noirs de carbone sur l'évolution de la capacité des cathodes.



Figure I- 8 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles selon l'agent conducteur utilisé pour des électrodes utilisant en LiCoO<sub>2</sub> , suivant la formulation LiCoO<sub>2</sub>/C/PVDF binder (8 :1 :1, ratio massique) [19]

La surface spécifique et donc la dispersion de l'agent conducteur au sein de la cathode est très importante. Une dispersion plus uniforme permet d'éviter une polarisation excessive et ainsi d'obtenir une capacité réversible supérieure [20].

Par ailleurs, d'autres types d'agents conducteurs peuvent être utilisés comme les nanotubes de carbone ou les nanofeuillets de graphène. Ces derniers composés présentent de très bons résultats comme le montre la Figure I- 9 [21]. Cependant, le graphène n'est pas encore produit à une échelle suffisamment large pour envisager son utilisation au niveau industriel dans les batteries.



Figure I- 9 : Profil de la première charge-décharge à 0,1C avec LiFePO<sub>4</sub> et trois types d'agents conducteurs (CB = noir de carbone, CNTs = nanotubes de carbones et GNs = nanofeuillets de graphène [21]

### 1.2.3.3 Le liant

Le liant est utilisé pour assurer une cohésion entre les particules de la matière active et le percolant mais aussi pour assurer une bonne adhésion vis-à-vis du collecteur en aluminium. Outre ces propriétés d'adhérence, le liant doit présenter une bonne tenue mécanique afin d'obtenir une électrode flexible, une bonne conductivité ionique et électrique afin que le transport des ions Li<sup>+</sup> et des électrons soit possible. Il doit de plus être stable vis-à-vis de l'électrolyte afin d'éviter un gonflement qui provoquerait une perte de cohésion et donc une dépercolation.

Différents polymères peuvent jouer la fonction de liant comme le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) ou encore un PVDF copolymérisé avec l'hexafluoropropylène (HFP). La Figure I- 10 rassemble les résultats de capacité en décharge suivant différentes natures de liant.



Figure I- 10 : Influence de la nature du liant sur la capacité en décharge [22, 23]

Le liant de l'électrode positive le plus répandu à l'heure actuelle est un PVDF (poly (fluorure de vinylidène)), illustré en Figure I- 11.



Figure I- 11 : Structure du poly (fluorure de vinylidène)

Les propriétés physico-chimiques du PVDF font qu'il est largement utilisé dans la protection des surfaces métalliques.

Il a été choisi comme liant dans les électrodes positives pour plusieurs raisons :

- les propriétés cristallines du PVDF, polymère semi-cristallin, lui assurent une bonne résistance mécanique [24]
- le PVDF est stable entre 0 et 5 volts (par rapport à une électrode de Lithium)
- il est facilement soluble dans le NMP. Lorsqu'une solution de PVDF est mélangée avec la matière active et le carbone, on obtient une solution visqueuse homogène (encre) qui peut être enduite sur un collecteur en aluminium
- une petite quantité de PVDF est suffisante pour enrober les particules de matière active et assurer leur cohésion

Afin d'améliorer les propriétés adhésives du PVDF, les fournisseurs proposent

également des homopolymères présentant une fonction polaire fonctionnalisée, représentés

Figure I- 12. Les fonctions polaires utilisées sont par exemple l'anhydride maléique [25]. Ces groupes polaires ont pour objectif d'améliorer la cohésion entre le liant et la matière active ainsi que l'adhésion sur le collecteur en aluminium.



Figure I-12: Représentation d'un PVDF greffé

Il est important que le PVDF soit introduit en quantité faible car il a une faible conductivité ionique [26]. En effet, comme illustré en Figure I- 13, plus la quantité de liant est élevée, plus la capacité en décharge diminue rapidement, car l'électrode est polarisée du fait des propriétés isolantes du PVDF.



Figure I- 13 : Capacité en décharge de batterie (normalisée par rapport à 0.1C) en fonction de la quantité de liant [26]

### 1.2.4 L'électrolyte

L'électrolyte permet la conduction des ions au sein de la batterie. Il peut être utilisé selon différentes formes : liquide, en gel ou polymère. Lorsqu'il est liquide, il est réalisé par l'association d'un mélange de solvants organiques (carbonates, esters) et d'un sel. Il existe différents électrolytes selon les conditions d'utilisation des batteries (température). Quelle que soit la forme utilisée, l'électrolyte devra être stable électrochimiquement entre 0 et 5V (par rapport à Li<sup>+</sup>/Li) et thermiquement ; il devra présenter une conductivité ionique suffisante (au moins supérieure à 10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup>). De plus, il doit bien entendu être compatible avec tous les constituants de la batterie.

### 1.2.4.1 Electrolyte Liquide

Les électrodes étant des matériaux composites poreux, lorsqu'un électrolyte liquide est utilisé, ce dernier doit imprégner les électrodes afin de faciliter le transport ionique entre les interfaces. Il imprègne également le séparateur en polyoléfine isolant les électrodes.

### 1.2.4.1.1 Solvants

Dans les accumulateurs Li-Ion, les électrolytes liquides sont constitués d'un sel de lithium dissous dans un solvant aprotique,  $LiC_6$  étant instable en présence de proton mobile, (pouvant de ce fait réduire les ions H<sup>+</sup> en hydrogène). Il doit de plus présenter une constante diélectrique élevée afin de favoriser la dissolution du sel de lithium et donc optimiser la conduction ionique.

Les alkylcarbonates ont été introduits il y a environ vingt ans comme les solvants correspondant le mieux aux attentes des batteries Li-Ion [27]. A l'heure actuelle, ce sont toujours les solvants les plus répandus. Ils sont répertoriés dans le Tableau I- 2. Pour présenter les propriétés citées précédemment, le solvant utilisé doit avoir une constante diélectrique importante et une faible viscosité. C'est le cas des esters cycliques propylène carbonate (PC) et éthylène carbonate (EC) dont la constante diélectrique vaut respectivement 64,92 et 89,78. Cependant, cette propriété s'accompagne d'une viscosité élevée. C'est la raison pour laquelle un mélange de solvant est utilisé : d'une part des solvants présentant un fort moment dipolaire et d'autre part des solvants à faible viscosité tel que le diméthyl carbonate (DMC) ou encore le diéthyl carbonate (DEC).
Solvant	Structure	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>fus</sub> (°C)	T <sub>éb</sub> (°C)	η (mPa.s) (25°C)	ε <sub>r</sub> (25°C )	μ (D)	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )
Ethylène Carbonate EC		88	364	248	1,90 (40°c)	89,78	4,61	1,321
Propylène Carbonate PC		102	-48,8	242	2,53	64,92	4,81	1,200
Diméthyl Carbonate DMC		90	4,6	91	0,59 (20°C)	3,107	0,76	1,063
Diéthyl Carbonate DEC		118	-74,3	126	0,75	2,805	0,96	0,969
Ethyl méthyl Carbonate EMC		104	-53	110	0,65	2,958	0,89	1,006

Tableau I- 2 : Propriétés des alkylcarbonates utilisés à 25°C [28]

Par ailleurs, de récents travaux présentent l'utilisation de nouveaux solvants ou mélange de solvants. Des publications relatives aux liquides ioniques existent particulièrement [1, 29, 30]. Ceux-ci présentent comme avantages une large gamme de stabilité électrochimique ainsi qu'une bonne sécurité. Cependant leur relative faible mouillabilité, de mauvaises performances thermiques ainsi que leur prix élevé sont encore des problèmes à résoudre avant qu'ils puissent devenir des électrolytes compétitifs dans le secteur des batteries Li-lon.

# 1.2.4.1.2 Sels

Pour être choisi, le sel de lithium doit présenter une bonne solubilité et être stable thermiquement. Les sels ayant un anion volumineux sont généralement utilisés car la solvatation de l'ion lithium est grande. Différents sels de lithium peuvent être utilisés, cependant l'hexafluorophosphate de lithium, LiPF<sub>6</sub>, est le plus courant. Il est choisi pour sa forte conductivité ionique, sa stabilité électrochimique étendue et il présente de plus une faible toxicité. Il faut toutefois tenir compte du fait qu'il est sensible à l'humidité, l'anion  $PF_6^-$  ayant tendance à se dissocier et conduire à la formation d'acide fluorhydrique en présence d'eau [31].

# 1.2.4.1.3 Additifs

Il peut être opportun d'utiliser des additifs afin d'améliorer les performances des batteries, mais aussi leur sécurité.

Comme il a été vu précédemment, une couche de passivation (SEI) se forme au niveau du carbone de l'anode ; cette couche influence les performances de la batterie, par exemple en ce qui concerne la capacité réversible. L'utilisation du vinylène carbonate (VC), représenté en Figure I- 14 contribue à la formation de la couche de passivation et surtout à sa stabilité [32].



Figure I- 14: Représentation du vinylène carbonate

Cela n'a pas été le cas dans cette étude, mais des additifs peuvent également être utilisés en tant qu'agent mouillant. En effet, les solvants de type alkylcarbonates ont de bonnes propriétés mouillantes vis-à-vis des électrodes (qui sont des surfaces hydrophiles), mais beaucoup moins intéressantes vis-à-vis des surfaces hydrophobes comme les séparateurs en polyoléfine ou les anodes à base de matériaux carbonés. Le méthyl phényl carbonate (MPC) permet de réduire l'angle de contact du PC sur une électrode en graphite, grâce à l'affinité du groupe phényl pour le graphite [5, 33].

#### 1.2.4.2 Electrolyte Solide – Batteries Lithium-Polymère

Dans le cas des batteries dites « lithium-polymère », l'électrolyte doit avoir des qualités spécifiques à ce type d'utilisation : outre un bon transport des ions, il doit avoir des

qualités adhésives sur les matériaux positifs et négatifs et doit également être mécaniquement stable car il intervient dans la structure de l'accumulateur en tant que séparateur.

L'électrolyte polymère consiste en un complexe avec un sel de lithium de type LiX dissous dans un polymère de masse molaire élevée qui dispose de groupes de coordination avec l'ion lithium, afin de dissoudre facilement le sel [34]. Le premier polymère à avoir été utilisé et le plus largement répandu aujourd'hui est le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) [35].

Cependant, afin que ce matériau présente une conductivité ionique suffisante et donc permettre la mobilité des ions, il faut se placer en phase amorphe [36], soit au-delà de 70°C où la conductivité est alors de 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>, permettant une mobilité des chaînes suffisante. Les accumulateurs utilisant cette technologie ne peuvent fonctionner que pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère.

Outre l'électrolyte sec, une technique associant une membrane polymère et un solvant aprotique liquide a également été développée : il s'agit des électrolytes gels. Deux types existent selon que la membrane polymère est soluble ou non dans le liquide. Dans le premier cas, le polymère est dissous dans l'électrolyte liquide, puis refroidi, permettant ainsi d'obtenir un électrolyte gélifié présentant une conductivité ionique semblable à celle du liquide.

Dans le second cas, le polymère joue le rôle d'un support : la membrane poreuse grâce à l'ajout d'un plastifiant (qui a été éliminé) peut piéger le solvant aprotique. Un exemple de ce type d'électrolytes, dits plastifiants, consiste en l'ajout d'une solution PC/EC contenant un sel LiX dans une membrane de PVDF [37]. D'autre part, le poly(oxyde d'éthylène), le poly(acrylonitrile), le poly(méthylacrylate) ou le poly(fluorure de vinylidène- hexafluorore de propylène) PVDF-HFP, peuvent être utilisés en tant que matrices [38].

# 2 MOUILLABILITE – PHENOMENES EN MILIEU POREUX

Cette étude porte sur les phénomènes de mouillabilité et d'imprégnation qui entrent en jeu au sein d'une batterie Lithium-Ion. Cette seconde partie décrit de façon générale les phénomènes de mouillage, en s'intéressant aux surfaces lisses et non homogènes ainsi qu'au mouillage de milieux poreux.

#### 2.1 Le mouillage

La mouillabilité permet de caractériser la façon dont un liquide se comporte sur une surface solide. Grandeur très intéressante à étudier dans la nature avec des espèces végétales telle que le lotus ou animales avec les insectes surnommés patineuses, elle est également très importante pour de nombreuses applications industrielles, comme la peinture, les textiles ou l'automobile par exemple. Le paramètre la caractérisant est l'angle de contact  $\theta$  du liquide sur le solide. Il est observé au point triple où l'on retrouve la surface, le liquide et la vapeur (souvent de l'air), lieu où trois forces interfaciales sont exercées : les tensions solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ , représentées en Figure l-15.



Figure I- 15 : Illustration des forces appliquées au point triple – Angle de contact

Ainsi, en supposant une surface plane et lisse, la variation d'énergie mise en jeu par le déplacement infinitésimal dx est donnée par :

$$dE = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})Ldx + \gamma_{LV}cos\theta Ldx$$
 EqI-1

Où L est l'extension latérale de la ligne.

En se plaçant à l'équilibre et considérant une variation d'énergie nulle, Young a développé en 1805 le modèle suivant :

$$cos\theta = rac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$
 Eq I - 2

# 2.2 Hystérèse

Une surface ne pouvant être considérée comme parfaite, il est difficile de déterminer avec certitude l'état d'équilibre d'un angle de contact. Ainsi, deux angles de contact sont mesurés afin de s'approcher de cette valeur : un angle d'avancée  $\theta_a$ , mesuré en augmentant la taille de volume, et un angle de retrait  $\theta_r$ , qui est obtenu après une diminution du volume de la goutte (ou une évaporation d'une partie du liquide). La différence entre ces deux angles correspond à l'hystérèse d'angle de contact. Cette valeur d'hystérèse non nulle correspond à des hétérogénéités de la surface qui peuvent induire que des traces du liquide restent lors du recul de la ligne de contact.

Les angles d'avancée et de recul encadrent un angle de contact d'équilibre que l'on obtiendrait avec une surface totalement homogène à l'équilibre. Ces deux angles sont illustrés avec la Figure I- 16 où les angles ont été mesurés juste après le dépôt puis après évaporation.



Figure I- 16 : Gouttes d'eau sur une surface – a) angle à l'avancée b) angle de retrait, après évaporation du liquide (la ligne horizontale correspond à la ligne de base)

Le phénomène d'hystérèse est intéressant dans le cas des plans inclinés. En effet, lorsqu'un liquide s'ancre sur une surface (par exemple des gouttes de pluie sur un pare brise), son angle à gauche et son angle à droite sont en réalité des angles d'avancée et de recul. Cependant la goutte étant soumise à la gravité, elle peut commencer à se déformer et ce jusqu'à ce que les angles d'avancée et de recul soient égaux. C'est seulement ensuite qu'elle ruisselle sur la surface [39].

Intuitivement, il est facile de supposer que l'hystérèse d'angle de contact augmente avec une rugosité plus importante lorsque le liquide épouse la surface. Cependant, pour des rugosités très élevées impliquant que le liquide ne repose que sur les sommets de la surface, l'hystérèse sera diminuée car l'on peut considérer qu'il y aura moins de points d'ancrage. [40]

# 2.3 Mouillage de surfaces texturées

Le mouillage d'une surface texturée est différent du mouillage d'une surface plane, considéré avec l'équation d'Young. Le mouillage peut s'effectuer suivant deux modèles : l'un développé par Wenzel et l'autre par Cassie et Baxter.

# 2.3.1 Modèle de Wenzel

Selon l'approche de Wenzel, une goutte de liquide va totalement mouiller toutes les cavités d'une surface rugueuse, caractérisée par sa rugosité r, rapport de l'aire mouillée totale sur l'aire apparente de la surface en contact avec la goutte. L'angle de contact apparent  $\theta^*$  est alors différent de l'angle à l'équilibre  $\theta$ .





Si l'on considère un déplacement le long de la ligne de contact, le bilan d'énergie de surface peut alors s'écrire :

$$dE^* = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})Ldx + \gamma_{LV}cos\theta^*Ldx$$
 Eqi-3

A l'équilibre, E est minimum, ce qui permet de déduire en utilisant l'équation d'Young, la relation de Wenzel [41] :

$$cos\theta^* = r \cos\theta$$
 Eq. - 4

Le facteur r est par définition supérieur à l'unité. Le caractère hydrophobe d'une surface est donc augmenté par la rugosité. Par ailleurs, si une surface est hydrophile, ce caractère sera augmenté avec l'augmentation de sa rugosité.

#### 2.3.2 Modèle de Cassie-Baxter

L'approche de Cassie-Baxter consiste à considérer qu'une gouttelette de liquide est posée au sommet des protubérances d'une surface et ne mouille pas les cavités de la surface. Le liquide est donc à la fois posé sur la surface et sur de l'air qui se retrouve piégé [42]. Dans ce cas le liquide est alors en contact avec une fraction  $\Phi_s$  de surface et une fraction  $\Phi_{air}$  d'air. En supposant que la surface peut être assimilée à des créneaux, la somme des deux fractions  $\Phi_s$  et  $\Phi_{air}$  sera alors égale à 1.



Figure I- 18 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface mixte

Si l'on considère à nouveau un déplacement élémentaire de la ligne de contact, la variation d'énergie s'écrit :

$$dE^* = \Phi_S(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + (1 - \Phi_S)\gamma_{LV}dx + \gamma_{LV}\cos\theta^*dx \qquad \text{EqI-5}$$

On obtient à l'équilibre la relation de Cassie-Baxter [43] :

$$\cos\theta^* = \Phi_{\rm S}(\cos\theta + 1) - 1 \qquad \qquad {\rm Eq\,I-6}$$

#### 2.4 Mouillage dans un milieu poreux

Lorsque l'on s'intéresse à un matériau poreux (fibreux ou granulaire) et à sa mouillabilité, on observe qu'en contact avec un réservoir de liquide mouillant, ce dernier va monter dans l'échantillon par capillarité. Il imbibe ainsi le matériau. Pour faciliter la compréhension de ce phénomène, il est usuel de modéliser l'échantillon par une série de tubes capillaires dont le rayon correspond à une taille caractéristique de pore présent dans le matériau.

#### 2.4.1 Loi du Jurin

Lorsqu'un petit tube, un capillaire, de rayon R est mis en contact avec un liquide mouillant, ce dernier va s'élever dans le tube jusqu'à une certaine hauteur, comme le montre la Figure I- 19 qui illustre l'expérience de Jurin (1712). Les forces capillaires deviennent grandes devant les forces de gravité lorsque le rayon du tube est inférieur à la longueur capillaire [44].



Figure I- 19 : Expérience de Jurin

Le liquide s'élève dans le tube lorsque sa tension de surface  $\gamma_{sv}$  est supérieure à celle du tube mouillé  $\gamma_{sL}$ . Cette montée se produit jusqu'à ce que les forces s'équilibrent dans la colonne [42].

Ainsi, si l'on fait le bilan des forces à l'équilibre, en considérant que la force capillaire s'écrit comme la différence des tensions de surface par rapport à l'air et au liquide par unité de longueur, l'équation obtenue est :

$$2\pi R(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \pi R^2 h \rho g$$
 Eq1-7

Ainsi, en utilisant l'équation ci-dessus et l'équation d'Young, la hauteur d'équilibre s'écrit :

$$h = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{\rho gR}$$
 Eq I-8

43

où  $\gamma_{L}$  correspond à la tension de surface du liquide,  $\rho$  sa masse volumique et  $\theta$  l'angle de contact sur la paroi du tube [45-47]. Il faut toutefois noter que cette loi ne reste valable que pour les tubes présentant un rayon petit devant la longueur capillaire qui correspond à  $\sqrt{\frac{\gamma_{L}}{\rho g}}$ . Ainsi, la hauteur imprégnée sera d'autant plus grande que le rayon sera petit.

#### 2.4.2 Washburn

Comme cela a été vu précédemment, la loi de Jurin rend compte de l'aspect statique d'une ascension capillaire. Cependant, il peut être intéressant de prendre en compte le paramètre temporel en s'intéressant à l'aspect dynamique. Cela a été étudié par Washburn. Ce dernier s'est intéressé à l'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire de rayon r. L'extrémité A du tube est placée à un moment t en contact avec un liquide tandis qu'il est supposé que l'autre extrémité peut être en contact avec l'atmosphère ou non, comme cela est décrit dans la Figure I- 20. Il s'est intéressé à la distance à partir de laquelle l'écoulement est de type Poiseuille.



Figure I- 20 : Expérience de Washburn - Ecoulement de liquide dans un tube capillaire [48]

Ainsi, Washburn en a déduit l'équation suivante [48] :

$$\Delta P = \frac{8\eta Vh}{r^2} \ avec \ V = \frac{dh}{dt}$$

où  $\Delta P$  représente la différence de pression,  $\eta$  la viscosité du liquide, V la vitesse moyenne, h la hauteur de pénétration du liquide à l'instant t et r le rayon du capillaire.

La différence de pression est équilibrée par la différence de (dé)pression de Laplace et hydrostatique, ce qui donne :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos\theta}{r} - \Delta \rho g h$$
 Eq I - 10

où  $\gamma_{lv}$  est la tension superficielle du liquide et  $\theta$  l'angle de contact du liquide sur le tube capillaire

#### 2.4.2.1 Application à un milieu poreux

L'équation de Washburn peut s'appliquer à une électrode poreuse en modifiant l'équation selon les conditions traitées. On assimile alors le milieu poreux à un ensemble de tubes capillaires de différents rayons et on prend en compte un rayon moyen [48-50]. C'est Washburn qui fut le premier à utiliser cette hypothèse :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta h} \left( \frac{2\gamma_{lv} \cos\theta}{r} - \Delta\rho g h \right)$$
 Eq. 11

où *h* est la hauteur de pénétration du liquide au temps t, *r* est le rayon du capillaire,  $\gamma_{l\nu}$  est la tension de surface liquide-vapeur,  $\theta$  est l'angle de contact aux trois phases,  $\Delta \rho$  est la différence de densité entre le liquide et la phase gazeuse, et  $\eta$  est la viscosité.

Cependant, dans le cas d'une électrode poreuse, l'irrégularité des pores doit être prise en compte, et le rayon de capillarité est donc remplacé par le rayon effectif  $\overline{r_{eff}}$ . L'équation précédente devient ainsi :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\overline{r_{eff}}^2}{8\eta h} \left( \frac{2\gamma_{lv} \cos\theta}{\overline{r_{eff}}} - \Delta\rho gh \right)$$
 Eq. 12

Cette équation peut être réduite si l'on néglige la gravité :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\overline{r_{eff}} \,\gamma_{lv} \cos\theta}{4\eta h}$$
 Eq. 1.3

Si l'on suppose qu'à t=0, la hauteur est nulle h=0, alors, on peut intégrer l'équation précédente et obtenir l'équation suivante :

$$h = k\sqrt{t} \operatorname{avec} k = \sqrt{\frac{\overline{r_{eff}} \gamma_{lv} \cos\theta}{2\eta}}$$
 Eq I - 14

Selon l'équation précédente, plus le facteur k est grand, plus le liquide pénétrera rapidement dans le milieu poreux.

Par ailleurs, on peut définir la hauteur h en fonction de la surface de l'électrode  $A_e$ , de la porosité P de l'électrode et de l'augmentation de masse de l'électrode mesurée, comme le montre l'équation suivante :

$$h = \frac{1}{\rho A_e P} \Delta m$$
 Eq I - 15

En combinant les deux équations précédentes, on obtient :

$$\frac{\Delta m}{\rho} = K\sqrt{t} \quad avec \ K = \sqrt{\frac{\overline{r_{eff}} \ \gamma_{lv} cos\theta}{2\eta}} A_e P$$
 Eq. 16

Cependant, l'équation de Washburn permet de déterminer une valeur équivalente de *r cos* $\theta$  (en supposant que les propriétés du liquide sont connues). Le principal désavantage de cette méthode est que le rayon équivalent et l'angle de contact équivalent ne peuvent pas être déterminés indépendamment. En effet, une solution proposée pour contourner cet inconvénient est d'utiliser un liquide de référence, parfaitement mouillant, ce qui permettrait d'obtenir la valeur du rayon équivalent en supposant que  $\theta = \theta$ . On pourrait ensuite utiliser le rayon pour déterminer l'angle de contact avec le liquide auquel on s'intéresse. Cependant, cette méthode se base sur deux hypothèses : la première est que le liquide de référence forme un angle de contact nul et la seconde est qu'il est supposé de façon implicite que le rayon équivalent est indépendant du liquide utilisé. Ces deux hypothèses amènent finalement à des résultats potentiellement erronés [51, 52]. On sait également que la taille des particules n'influence pas les angles de contact [53]. Ainsi, une fois la taille des pores déterminée à l'aide d'un liquide parfaitement mouillant ( $\theta$  =0), on pourra alors déterminer l'angle de contact formé par un autre liquide dans les pores.

Bico et Quéré ont montré que pour un milieu poreux, assimiler la hauteur d'imprégnation observée à l'augmentation de la masse de liquide dans l'échantillon ne correspond pas tout à fait à la réalité [54]. La Figure I- 21 illustre cette différence dans le cas de l'imprégnation d'un papier (Whatman n°4) par une huile silicone.





Ce phénomène est justifié par le fait qu'il existe en réalité des pores de taille différente : les pores les plus grands sont remplis plus lentement alors que le front de liquide continue l'ascension. Ainsi, le suivi de l'augmentation de la masse de liquide permet d'obtenir le palier final correspondant au cas où tous les pores sont entièrement remplis.

# **3** LA MOUILLABILITE DANS LES BATTERIES LITHIUM-ION

L'électrode positive présente une porosité, qui va entraîner la pénétration de l'électrolyte et une propagation dans les pores. Ce mouillage de l'électrode permet un bon contact entre l'électrolyte et l'électrode et ainsi le transport de charges est bien effectué.

Peu d'études ont été réalisées sur les aspects de mouillabilité dans les batteries Lithium-Ion. En effet, comme cela a été dit précédemment, l'électrolyte liquide est considéré comme un liquide parfaitement mouillant et de ce fait, il est considéré que le mouillage et l'imprégnation des électrodes (positive ou négative) est un phénomène total. Seule l'influence de la composition de l'électrolyte sur le mouillage a été étudiée.

Lundbald en 1997 [49] a été le premier à s'intéresser aux phénomènes d'imprégnation d'électrodes dans le cadre des piles à combustibles. Il a pour cela utilisé une technique comparable à la méthode de Wilhelmy qui consiste à mettre une électrode en contact avec un réservoir de liquide et mesurer l'augmentation de masse de l'échantillon grâce à une micro balance à laquelle est accrochée l'échantillon. Cette technique est réalisée à l'aide d'un tensiomètre et schématisée en Figure I- 22.



Figure I- 22 : Schéma du montage expérimental utilisé par Lundbald [49]

Grâce à l'équation Eq I - 7, il a pu accéder aux vitesses de pénétration dans les électrodes en LiCoO<sub>2</sub>.

Wu est le premier en 2004 à appliquer cette technique aux batteries lithium-ion à la fois à la cathode (contenant du  $LiCoO_2$ ) et à l'anode (à base de microbilles de mesocarbone, MCMB) [50]. La Figure I- 23 montre l'évolution du volume d'électrolyte, relié à la masse par

la relation Eq I - 15, en fonction de la racine du temps. Après une montée très rapide correspondant à la formation du ménisque, l'ascension du liquide dans l'électrode négative se fait linéairement, justifiant l'utilisation de l'équation de Washburn.



Figure I- 23 : Evolution du volume d'électrolyte en fonction de la racine du temps dans le cas de l'anode (MCMB) [50]

Cette étude montre l'influence importante de la nature des solvants et de la concentration du sel de lithium composant l'électrolyte. La nature du sel n'a pas d'importance cruciale contrairement à sa concentration comme on le voit en Figure I- 24. La vitesse de pénétration de l'électrolyte dans la cathode diminue lorsque la concentration en sel augmente. D'après le graphe a de la Figure I-24, la viscosité de l'électrolyte a donc un impact sur l'imprégnation des électrodes.



Figure I- 24 : Influence de la concentration en sel sur a) la viscosité de l'électrolyte et b) Vitesse de pénétration de l'électrolyte dans la cathode (LiCoO2) - [50]

Enfin, une récente étude s'est intéressée à l'influence des liquides ioniques sur le mouillage [55]. La substitution du liquide ionique par le carbonate de propylène diminue fortement le temps de mouillage jusqu'à une concentration de 50%. Au-delà, la vitesse de mouillage diminue plus faiblement.



Figure I- 25 : Influence du pourcentage de propylène carbonate (PC) dans l'électrolyte (à base du liquide ionique PYR<sub>14</sub>TFSI et du sel LiTFSI) sur le temps de mouillage de l'électrode (88%LiFePO4/ 6%C/ 6%PVDF) [55]

# **4 CONCLUSION**

Dans cette étude bibliographique, nous avons décrit le principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-Ion, les mécanismes mis en jeu ainsi que le rôle de chaque consituant. Nous avons ensuite abordé les concepts fondamentaux de la mouillabilité et de l'imprégnation d'un liquide dans un milieu rugueux, voire poreux. Ceci nous aide à présenter le contexte expérimental et théorique dans lequel s'inscrit notre étude, pour mieux en souligner la spécificité. Enfin, nous avons résumé les travaux antérieurs en lien avec ces travaux.

D'après ce que l'on a vu, les aspects de mouillabilité des électrodes positives et négatives n'ont pas encore été étudiés de façon exhaustive, ces phénomènes étant très souvent considérés comme complets sans vérification. De nombreux paramètres restent à évaluer pour comprendre la mouillabilité et l'imprégnation des électrodes, notamment positives, par un électrolyte liquide. La cathode d'une batterie lithium-ion présente une porosité qui permet le fonctionnement de la batterie. Il est donc intéressant de comprendre les phénomènes de mouillabilité mis en jeu au sein de milieux poreux. Certaines méthodes développées pour étudier un milieu poreux peuvent s'appliquer aux cathodes. Grâce à la méthode de Washburn, les aspects de mouillabilité ont commencé à être étudiés, notamment du point de vue de l'influence de la composition de l'électrolyte sur ces phénomènes. Cependant, il faut encore approfondir de nombreux points pour compléter notre compréhension de ces phénomènes de mouillabilité et d'imprégnation. Ainsi, dans cette étude, nous nous intéresserons à l'influence de la formulation de l'électrode sur le comportement de l'imprégnation, du point de vue de la composition mais également du procédé de fabrication.

# CHAPITRE II : LES ELECTRODES POSITIVES EN VOIE SOLVANT

# **Chapitre II : Sommaire**

1	Fab	rica	tion d'une électrode 5!	5
	1.1	Pro	océdé décrit dans la littérature55	5
	1.2	Pro	otocole suivi	5
	1.3	La	formulation référence choisie58	3
	1.3.	1	Composition	3
	1.3.	2	Porosité60	)
2	Etuc	des	des propriétés des électrodes positives63	3
	2.1	Pro	opriétés de conductivité63	3
	2.1.	1	Matériel et méthodes63	3
	2.1.	2	Résultats64	1
	2.2	Pro	opriétés électrochimiques66	5
	2.2.	1	Matériel et Méthodes	5
	2.2.	2	Résultats	7
	2.	.2.2	.1 Influence du taux de liant	7
	2.	.2.2	.2 Influence du taux de carbone	)
	2.3	Pro	opriétés morphologiques72	L
	2.3.	1	Influence du liant	L
	2.3.	2	Le carbone	1
	2.3.	3	Autre matériau actif	5
	2.4	Pro	opriétés de surface des électrodes78	3
	2.4.	1	Matériels et Méthodes	3
	2.	.4.1	.1 Rugosité	3
	2.	.4.1	.2 Hystérèse d'angle de contact	3
	2.4.	2	Influence du taux de liant82	L
	2.4.	3	Influence du taux de carbone	2
			53	

3	Conclusion	83
---	------------	----

Une électrode positive doit présenter un ensemble de propriétés spécifiques afin d'optimiser le fonctionnement de la batterie Lithium-Ion. Elle doit présenter un bon comportement électrochimique et pour ce faire elle nécessite de bonnes conductivités électrique, assurée notamment grâce au percolant, et également ionique, permise grâce au contact entre la matière active et l'électrolyte. Il faut également s'assurer que la cohésion et l'adhésion obtenues grâce au liant sont correctes.

# **1 FABRICATION D'UNE ELECTRODE**

L'élaboration d'une cathode pour les batteries Lithium-Ion est à l'heure actuelle un procédé bien connu. Au cours de ce projet, nous nous sommes intéressés à l'influence de la composition sur les phénomènes de mouillabilité et d'imprégnation.

# 1.1 Procédé décrit dans la littérature

Comme cela a été décrit au cours du chapitre précédent, une électrode positive est constituée d'un matériau actif, d'un noir de carbone, permettant d'assurer la conduction au sein de l'électrode, d'un liant qui va permettre la cohésion entre les constituants précédents et l'adhésion sur le collecteur de courant en aluminium, le dernier composant de l'électrode.

De façon générale, matériau actif (MA), percolant et liant sont dispersés pour former une « encre ». Cette solution est déposée sur les deux faces du collecteur de courant. L'électrode est ensuite séchée puis pressée (ou calandrée) pour obtenir l'épaisseur souhaitée [56, 57]. Ce procédé de type industriel est décrit en Figure II - 1.



Figure II - 1 : Exemple de procédé industriel de fabrication d'électrode positive [56]

## **1.2** Protocole suivi

Les électrodes ont été réalisées au sein du département Recherche du partenaire SAFT. Nous avons choisi un protocole d'élaboration suivant leurs conseils. Comme cela a été dit plus tôt, plusieurs étapes sont à considérer.

#### 1) La préparation de l'encre

L'ajout des constituants est important pour réaliser l'encre. Tout d'abord, le liant PVDF est ajouté au solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Cette dissolution se fait sous agitation pour former un gel. Les charges sont ensuite introduites l'une après l'autre afin d'obtenir une dispersion, appelée encre.

Une fois la suspension réalisée, l'encre est déposée dans un dessiccateur pendant 5 minutes afin d'enlever le maximum d'air qui a pu être introduit dans l'encre au cours du mélange.

#### 2) L'enduction

Le collecteur d'aluminium, découpé dans la taille désirée et nettoyé à l'éthanol, est placé sur une table à enduction de type « doctor blade » munie de petits orifices qui permettent, par aspiration, de bien maintenir le collecteur sur la table. L'encre est ensuite étalée sur le collecteur à l'aide d'une règle micrométrique, dont la hauteur a été déterminée selon la formulation choisie. Pour ce faire, il faut tenir compte de la porosité et du grammage choisi, mais aussi du taux de matière sèche présent dans l'encre.

# 3) Séchage

L'électrode est séchée dans une étuve afin d'évaporer le solvant. Le temps de séchage dépend de la composition : plus la hauteur d'enduction est importante, plus le temps de séchage sera grand. Le temps peut varier de 20 minutes à 1 heure. C'est cette étape qui permet d'obtenir une porosité : en s'évaporant, le solvant laisse des espaces poreux dans la matière enduite et crée ainsi une porosité.

Contrairement au procédé industriel où le collecteur de courant peut être enduit des deux côtés simultanément, dans le cas du procédé choisi, les étapes d'enduction et séchage ne peuvent être réalisées que pour une face à la fois. Ainsi dans le cas où l'on souhaite avoir des électrodes « double-face », ces deux étapes sont répétées pour la seconde face. Bien entendu, il faut tenir compte de la nouvelle épaisseur pour régler la hauteur de la réglette.

# 4) Calandrage

Cette dernière étape permet d'obtenir une porosité bien précise. L'épaisseur désirée est fixée sur la calandreuse et des passages successifs entre deux rouleaux permettent d'ajuster l'épaisseur de l'électrode. Il s'agit d'une étape très importante, car elle va en partie définir les futures propriétés de l'électrode.

Toutes ces étapes sont répertoriées avec la Figure II - 2.



Figure II - 2 : Réalisation d'une électrode positive

# 1.3 La formulation référence choisie

#### 1.3.1 Composition

L'approche quant au choix de la composition suit toujours les mêmes critères permettant d'accéder à l'électrode optimale : le taux de matière active doit être le plus élevé possible afin d'obtenir les meilleures performances électrochimiques possibles. Le percolant et le liant doivent être ajoutés dans les quantités les plus faibles possibles, tout en permettant d'avoir une bonne conductivité au sein de l'électrode grâce au percolant, et de bonnes adhésion et cohésion grâce au liant.

Si l'on s'intéresse aux compositions rencontrées dans la littérature, dont quelques exemples sont donnés dans le Tableau II - 1, les taux de matière active vont de 80 à 96%. Il faut cependant noter que dans le cas des compositions industrielles, ce taux est maximisé avec par exemple des cathodes comprenant 2% de percolant et 2% de liant [57].

Tableau II - 1 : Exemple de formulation d'électrode positive pour batterie Lithium-Ion

Matière active	% de MA	% de percolant	% de liant	Références
			/	

(MA)			PVDF	
LiFePO <sub>4</sub>	96	1	3	[58]
LiFePO <sub>4</sub>	80	10	10	[59]
LiFePO <sub>4</sub>	79 à 92	2 à 15	6	[60]
LiFePO <sub>4</sub>	80	10	10	[61]
LiFePO <sub>4</sub>	~80	~10	~10	[62]
NMC	96	2	2	[57]
NCA	90	6	4	[63]
Non indiqué	90	5	5	[23]

Ces données nous ont permis de choisir une formulation dite de référence, en accord avec le partenaire SAFT. Il s'agit de **89% de matériau actif LiFePO**<sub>4</sub>, **6% de percolant et 5% de liant**. Afin d'étudier l'influence de la composition sur les propriétés de mouillabilité par l'électrolyte, différentes formulations ont été réalisées, en ne tenant pas toujours compte d'une optimisation du point de vue électrochimique. Ainsi, le Tableau II - 2 répertorie les compositions des électrodes réalisées. Les taux sont exprimés en pourcentage massique.

Les formulations ont été réalisées de telle sorte que lorsque l'on modifie le taux massique de l'un des trois composants, le rapport entre les taux des deux autres constituants reste constant. Ainsi on peut étudier l'influence d'un paramètre à la fois.

Formulation	% de MA	% de Percolant	% de liant
REFERENCE	89	6	5
<b>10% PVDF</b>	84,3	5,7	10
20% PVDF	75	5,1	20
10 % Carbone	85,2	10	4,8
15% Carbone	80,5	15	4,6
80% LFP	80	9,1	10,9
Autre MA (NCA)	89	6	5
Autre liant (PVDF 2)	89	6	5
Autre liant (PVDF 3)	89	6	5

Les matériaux utilisés au cours de ce projet ont été fournis par les partenaires. Le C/LiFePO<sub>4</sub> a été choisi comme matériau actif de référence pour ces travaux ; il sera noté par

la suite LFP ou LiFePO₄. Le noir de carbone jouant le rôle de percolant est le C65 ; il s'agit du noir de carbone choisi pour les différentes études de ce projet. Le liant utilisé est un mélange d'un PVDF homopolymère et d'un autre PVDF, homopolymère fonctionnalisé. Le liant noté PVDF 2 dans le Tableau II - 2 correspond à l'homopolymère simple utilisé dans le liant. Le PVDF 3 est un autre homopolymère, de masse molaire inférieure. Il a de plus été décidé de rester dans une gamme de grammage moyenne entre 8 et 12 mg/cm<sup>2</sup>/face.

D'autre part, certaines compositions sont éloignées des compositions standards et nécessiteraient que les paramètres du procédé de fabrication soient optimisés afin d'obtenir des encres présentant un bon état de dispersion des différents constituants. Cependant, nous n'avons pas pu optimiser ces paramètres et certaines électrodes présentent des défauts de fabrication qui ont pu influencer certaines propriétés.

#### 1.3.2 Porosité

Grâce à l'évaporation du solvant lors de l'étape de séchage, une porosité est créée. Ce paramètre est important car la porosité va permettre à l'électrolyte d'avoir le plus de contact possible avec la matière active et pas seulement avec la surface de l'électrode.

Le taux de porosité doit être contrôlé comme le montre la Figure II - 3. Lorsque la porosité est trop faible, le matériau actif devient moins accessible ce qui diminue son contact avec l'électrolyte ; le transfert des ions Li<sup>+</sup> se fait alors plus difficilement. A contrario, lorsque la porosité devient trop importante, c'est la conductivité électrique qui commence à diminuer : le contact entre les charges de carbone et matière active n'est plus optimisé.



Figure II - 3 : Simulation de l'influence de la porosité sur les conductivités ionique et électrique d'une cathode (NMC (LiNiMnCoO<sub>2</sub>) utilisé comme matériau actif) [64]

Ce taux, que l'on note P, est exprimé ci-dessous. Il correspond à la différence entre le volume réel et le volume théorique déduit de la composition et des densités de chacun des constituants.

$$P = \frac{V_{r\acute{e}el} - V_{th\acute{e}orique}}{V_{r\acute{e}el}} \times 100$$

Où

 $V_{r\acute{e}el} = Surface \ enduite \times \acute{e}paisseur \ mesur\acute{e}e$  Eq II - 2

Au cours de cette étude, le taux de porosité visé a été fixé à 40% pour toutes les formulations, en accord avec SAFT. Cependant, au cours de la fabrication, il s'est avéré difficile d'atteindre ce taux précisément pour certaines formulations. Ainsi, selon les électrodes, le taux de porosité est compris entre 42 et 55%. Pour une même électrode, la porosité est comprise dans un intervalle, indiqué dans le Tableau III - 3, qui peut être expliqué par le fait que l'électrode est divisée en plusieurs parties pour effectuer le calandrage (la largeur de calandrage maximale étant plus faible que la largeur d'électrode). Ainsi, si lors de l'enduction la couche déposée n'est pas totalement uniforme sur la surface, alors, les échantillons à calandrer peuvent déjà présenter de légères variations d'épaisseur lors du découpage de l'électrode, ce qui donne au final des porosités qui varient un peu (de même que le grammage).

Formulation	Porosité (%)	Grammage (g/cm²/face)
REFERENCE	43-52	9,5-11
<b>10% PVDF</b>	48-52	9,6-10,7
20% PVDF	45-46	11,7-12,5
10 % Carbone	52-54	11,3-12,1
15% Carbone	52-55	12,8-13,3
80% LFP	46-50	10,9-11,4
Autre MA (NCA)	50-55	11
Autre liant (PVDF 2)	52-54	9,4-8,8
Autre liant (PVDF 3)	50-52	9,5-10

#### Tableau II - 3 : Intervalle de porosité et de grammage des électrodes réalisées

# **2** ETUDES DES PROPRIETES DES ELECTRODES POSITIVES

Afin d'avoir une vision globale des électrodes réalisées, différentes propriétés ont été étudiées avant de s'intéresser aux phénomènes de mouillabilité. De plus, certaines de ces propriétés peuvent avoir une influence sur les propriétés de mouillabilité.

# 2.1 Propriétés de conductivité

#### 2.1.1 Matériel et méthodes

La conductivité des électrodes a été étudiée en mesurant la résistance ohmique d'une électrode à l'aide d'une unité de source et de mesure Keithley 237. Le principe de la mesure consiste à placer l'échantillon entre deux électrodes, à faire varier la tension entre celles-ci de 1 à 5V et à mesurer l'intensité du courant traversant l'échantillon. La Figure II - 4 illustre le schéma du montage utilisé. Les mesures de conductivité électrique sont réalisées par spectrométrie diélectrique sur des échantillons de 20 mm de diamètre.

D'après le partenaire du projet SAFT, une électrode usuelle réalisée par voie solvant doit avoir une résistance électrique comprise entre 0,3 et 0,6  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>.µm<sup>-1</sup>.



Figure II - 4 : Schéma du montage de mesure de conductivité d'une électrode positive

#### 2.1.2 Résultats

La Figure II - 5 présente les valeurs de résistivité électrique pour chaque électrode. On peut tout d'abord constater que l'électrode référence présente une valeur de résistivité importante, de l'ordre de 1,06  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>.µm<sup>-1</sup>, comme indiqué dans le Tableau II - 4. Cette valeur est supérieure à l'intervalle envisagé par SAFT. Cela peut être expliqué par un pourcentage de porosité plus important que ce que l'on attendait (puisque l'on se situe vers 50%, contre 40% attendu). En effet, comme la Figure II - 3 l'a montré, plus la porosité est élevée, plus la conductivité électrique sera faible. Il faut également tenir compte du délai important entre la fabrication de l'électrode de référence et la mesure de résistivité (elle a été réalisée plus d'un an avant les autres formulations). Les propriétés de l'électrode ont pu être altérées par le temps, cependant, cette altération est difficile à quantifier.



Figure II - 5 : Résistivité électrique pour différentes électrodes

Si l'on s'intéresse à l'influence du taux de liant, on remarque qu'en augmentant ce taux, la résistivité présente une valeur beaucoup plus faible que pour l'électrode de référence, et du même ordre de grandeur que l'on soit à 10 ou 20% de PVDF. Pour un taux important de liant , il apparaît que l'impact sur la conductivité est identique. La valeur de la résistivité est faible et inférieure à l'intervalle préconisé : en effet la résistivité est inférieure à  $0,2 \ \Omega.cm^2.\mu m^{-1}$ , ce qui montre une très bonne conductivité électrique. On peut en conclure que le liant présent en plus grande quantité permet un contact important entre les particules d'agent percolant, sans pour autant les isoler les unes des autres. Cette isolation pourrait toutefois apparaître en ajoutant encore plus de liant.

L'augmentation du taux de carbone permet d'obtenir des valeurs de résistivité dans l'intervalle conseillé. Cela montre que la conductivité électrique est améliorée par rapport à la référence, ce à quoi l'on pouvait s'attendre en ajoutant plus d'agent conducteur.

Enfin, lorsque l'on abaisse le taux de matière active en gardant le rapport Carbone/liant constant, on observe une baisse de la résistivité. Dans ce cas-là, les taux du carbone et du liant sont augmentés, cumulant les deux effets observés précédemment avec d'un côté 10% de PVDF et de l'autre 10% de carbone. Cependant, ce sont les performances électrochimiques qui pourraient être altérées car il y a moins de LFP présent pour l'échange d'ions, diminuant de ce fait la capacité de l'électrode.

	Conductivité (S/m)	Résistivité (Ohm.cm2.µm-1)
89/6/5	9,47x 10-3	1,06
89/6/5	1,83 x 10-2	0,55
10% PVDF	5,42 x 10-2	0,18
20% PVDF	6,17 x 10-2	0,16
10% C	3,02 x 10-2	0,33
15% C	3,13 x 10-2	0,32
80% MA	6,48 x 10-2	0,02

Tableau II - 4 : Récapitulatif des valeurs de conductivité et résistivité électriques

# 2.2 Propriétés électrochimiques

#### 2.2.1 Matériel et Méthodes

Afin d'étudier les performances électrochimiques d'une électrode positive, cette dernière est montée dans un demi-accumulateur en utilisant comme électrode négative du lithium métallique. Ainsi, les valeurs de potentiel sont données par rapport au couple Li<sup>+</sup>/Li. Utiliser du lithium métal permet d'étudier le comportement de la cathode seule, sans l'influence d'une électrode négative en graphite.

Les demi-accumulateurs sont montés en environnement inerte dans une boîte à gants (sous atmosphère d'argon), en utilisant une électrode simple face et sont remplis d'électrolyte liquide comprenant plusieurs carbonates et un sel dissous. Il s'agit de l'électrolyte utilisé tout au long du projet. Le montage est illustré en Figure II - 6. Pour chaque formulation, trois demi-piles ont été réalisées et testées (pour la reproductibilité).



Figure II - 6 : Illustration de l'assemblage d'une pile bouton

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux performances électrochimiques initiales des cathodes, en utilisant un cycleur MPG-2 de BIO-LOGIC. On regarde l'évolution de la tension nominale en fonction de la capacité massique pendant un cycle de charge et décharge. Les régimes de cyclage utilisés sont assez lents. Deux cycles ont été réalisés : C/20 (soit 20 heures de charges et 20 heures de décharges) à 60°C, puis un cycle à C/5, à température ambiante. Une intensité de courant déterminée est imposée et les mesures sont réalisées entre 2,5 et 3,65V. Les données sont traitées avec le logiciel EC-Lab<sup>®</sup>.

#### 2.2.2 Résultats

Seules les performances électrochimiques initiales de certaines formulations ont pu être testées. Nous avons donc comparé les différents résultats avec les observations faites grâce à l'électrode de composition référence. Il est à noter que cette dernière a été testée électrochimiquement un temps conséquent après sa réalisation. Ainsi, les résultats sont analysés en supposant qu'il n'y a pas eu d'altération du fonctionnement au cours du temps.

#### 2.2.2.1 Influence du taux de liant

Si l'on s'intéresse d'abord à l'influence du taux de liant lors du cycle lent à C/20, en Figure II - 7, on observe des comportements similaires. Les valeurs importantes sont spécifiées dans le Tableau II - 5. La polarisation, différence entre la tension en charge et en décharge, est un peu plus faible avec 10% de liant dans la composition. Cependant, les capacités en décharge sont très proches (150,2 mA h/g pour 5% et 148,9 mA h/g à 10%).



Figure II - 7 : Influence du taux de liant sur le cycle (C/20 60°C de 2,5 à 3,65V)

Les résultats obtenus lors de la charge/décharge à C/5 montrent des différences plus importantes. Que ce soit à 5 ou 10% en liant, la polarisation a augmenté par rapport à C/20, mais de façon plus importante pour l'électrode de référence pour laquelle la valeur a triplé. Cette forte augmentation observée avec la référence rejoint l'hypothèse d'une altération de l'électrode par le temps envisagée lors de la caractérisation des propriétés conductrices.

Tableau II - 5 : Resultats des performances initiales en fonction du taux de liant					
		Référence	10% PVDF		
C/20	ddp (V)	0,11	0,07		
(60°C, 2,5V à 3,65V)	capa max (mAh/g)	150,2	148,9		
C/5	ddp (V)	0,33	0,16		
(T <sub>a</sub> , 2,5V à 3,65V)	capa max (mAh/g)	128,0	147,1		

history U. F. Décultate des nonformenes initiales en fanction du terru de lieut

D'autre part, la capacité en décharge diminue également lorsque le régime de cyclage augmente. Ces résultats sont en accord avec la Figure II - 8, qui montre que la capacité en décharge pour une électrode contenant du PVDF diminue lorsque la vitesse de décharge augmente. Cependant, cette diminution est beaucoup plus faible pour l'électrode contenant 10% de liant. Avec ce taux de liant, il apparaît donc que l'électrode présente un bon comportement électrochimique initial. Celui-ci est moins influencé par la vitesse de charge que pour l'électrode référence à 5% de liant, si l'on s'en tient aux résultats obtenus sans tenir compte de la possible altération par le temps.



Figure II - 8 : Courbes de charge et décharge d'électrode utilisant du LiFePO<sub>4</sub> et un liant PVDF [61]

Les deux électrodes à 5 et 10% de liant ont donc un comportement proche et similaire à ce que l'on peut trouver dans la réalité.

#### 2.2.2.2 Influence du taux de carbone

L'influence du taux de carbone présent dans les électrodes a été étudiée. Lors du cyclage lent à C/20, représenté en Figure II - 9, on constate que les comportements électrochimiques sont très similaires. La polarisation est identique (0,11 V et 0,12V), cependant, la capacité en décharge, précisée dans le Tableau II - 6, est un peu plus élevée lorsque l'électrode comprend plus de carbone. Il semble, même si plus de matériau actif est contenu dans la référence, que les performances électrochimiques sont meilleures avec plus

de percolant. Cela peut être dû au fait que la conductivité soit meilleure, permettant ainsi un meilleur échange électrique.



Figure II - 9 : Influence du taux de carbone sur le cycle (C/20 60°C de 2,5 à 3,65V)

Puis dans les deux cas, lors du cycle charge/décharge à C/5, les capacités en décharge sont diminuées, mais de façon plus importante dans le cas de l'électrode à 10% en percolant. Les valeurs obtenues pour les deux électrodes restent cependant proches. On observe une différence entre les valeurs de polarisation. Cette dernière devient plus importante avec l'électrode comportant plus de carbone.

		Référence	Carbone
C/20	ddp (V)	0,11	0,12
(60°C, 2,5V à 3,65V)	capa max (mAh/g)	150,2	157,5
C/5	ddp (V)	0,33	0,41
(Ta, 2,5V à 3,65V)	capa max (mAh/g)	128,0	125,5

Tableau II - 6	: Résultats	des performances	initiales en	fonction du	taux de carbone
----------------	-------------	------------------	--------------	-------------	-----------------

On peut donc supposer que lorsque la vitesse du cycle de charge/décharge augmente, le fait d'avoir plus d'agent conducteur est une des raisons qui peut faire diminuer plus rapidement les performances électrochimiques de la batterie. Cela est renforcé par le fait que plus une polarisation sera importante, plus le rendement énergétique va avoir tendance à diminuer.

#### 2.3 Propriétés morphologiques

La morphologie des électrodes fabriquées a été caractérisée par microscopie électronique à balayage, en utilisant un microscope FEI Quanta 250. L'un des composants de l'électrode étant un noir de carbone électriquement conducteur, aucune métallisation n'a été nécessaire. L'analyse a été faite sous un vide de l'ordre de 10<sup>-5</sup> Torr. La tension d'accélération des électrons a été fixée à 10kV et la distance de travail choisie était de 10mm. Les images ont été réalisées avec un grossissement x24000.

La modification de la composition d'une électrode peut entraîner des modifications dans sa structure morphologique et ainsi modifier la forme de la porosité, et ce malgré des taux de porosité similaires. Il est donc important de vérifier la présence de tels changements, car ceux-ci peuvent avoir une influence sur d'autres propriétés, dont la mouillabilité.

#### 2.3.1 Influence du liant

Nous avons d'abord regardé si la modification du taux de liant PVDF pouvait engendrer une différence de morphologie. La Figure II - 10 ne montre pas de différence entre les formulations. Que l'électrode contienne 5% ou 20% de liant, le cliché ne montre pas d'enrobage plus important ni des agglomérats dans lesquels le polymère isolerait les charges. Le carbone est quant à lui bien dispersé au sein des charges lamellaires de LiFePO<sub>4</sub> qui sont de taille plus grande (le d<sub>50</sub> fourni par le fournisseur étant compris entre 0,5 et 1µm).
On observe pour les trois formulations qu'une porosité est présente : en effet on note la présence d'espaces entre les charges liées par le polymère. C'est dans ces pores que l'électrolyte va pouvoir mouiller et imprégner l'électrode. L'observation des images montre que les pores ne présentent pas de forme caractéristique ; il s'agit seulement d'espaces poreux de taille différente entre les différentes charges.





Figure II - 10 : Cliché MEB d'électrode (vue de face) - Composition de type LFP/C/PVDF (a) 89/6/5, (b) 84,3/5,7/10 et (c) 75/5,1/20

De même, en comparant la Figure II - 10-a et la Figure II - 11, aucune différence n'est observée suivant la nature du liant utilisé pour la composition 89-6-5. Les deux liants étant assez proches, cette conclusion était attendue.



Figure II - 11 : Cliché MEB d'une électrode avec le liant PVDF 2 (composition 89/6/5

#### 2.3.2 Le carbone

Nous nous sommes également intéressés à l'influence du taux de carbone sur la morphologie des électrodes. La comparaison des images MEB de la Figure II - 12 ne montre pas de différence entre les électrodes présentant les taux de 6% et 10%. On peut noter que dans le cas de l'électrode à 15% de carbone, les particules de carbone s'observent plus facilement car en plus grand nombre. Cependant, la morphologie n'est pas pour autant modifiée.



Figure II - 12 : Images MEB d'électrodes (vue de face) - Composition de type LFP/C/PVDF (a) 89/6/5, (b) 85,2/10,4,8 et (c) 80,5/15/4,6

#### 2.3.3 Autre matériau actif

Enfin, lors de cette étude morphologique, nous avons étudié les images MEB d'électrodes utilisant des matières actives différentes : le LiFePO<sub>4</sub>, dans le cas de notre électrode de référence, et le NCA (LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>) dans l'autre cas. La Figure II - 13 nous permet de comparer ces images. Ici, de nombreuses différences apparaissent.



Figure II - 13 : Cliché MEB d'électrodes de formulation (a) LFP/C/PVDF 89/6/5 et (b)NCA/C/PVDF 89/6/5 (vue de face)

Alors que dans le cas de LiFePO<sub>4</sub>, on observe de nombreuses particules de type olivine, avec l'électrode de NCA, les particules de matière active, de forme sphérique, sont bien plus grandes, comme cela est confirmé par le diamètre d<sub>50</sub> indiqué dans le Tableau II - 7. Ainsi, alors que dans le cas de l'électrode avec LFP, on ne distingue pas le carbone dispersé au milieu des charges de matière active, on le remarque plus facilement avec l'électrode de NCA, avec des particules de NCA liées à des particules de carbone. La surface

spécifique du NCA étant beaucoup plus faible que celle du LFP, le contact entre le matériau actif et le percolant n'est pas aussi important.

	LiFePO <sub>4</sub>	NCA	Références
d <sub>50</sub> (μm)	0,5	6	Fournisseurs
Surface spécifique (m²/g)	12	0,5	SAFT

#### 2.4 Propriétés de surface des électrodes

#### 2.4.1 Matériels et Méthodes

#### 2.4.1.1 Rugosité

La rugosité a été mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektakt 150 de Veeco. En utilisant un stylet de 12,5  $\mu$ m avec une force de 2mg, et sous une résolution de 1000  $\mu$ m de longueur pendant 20 s, le paramètre R<sub>a</sub> a été mesuré. Il s'agit de la moyenne arithmétique des distances entre les pics et creux successifs qui composent la surface de l'électrode. Le mesure a été répétée cinq fois pour chaque échantillon afin d'obtenir une moyenne de la valeur de rugosité R<sub>a</sub>.

#### 2.4.1.2 Hystérèse d'angle de contact

Nous nous sommes également intéressés aux hystérèses d'angles de contact de l'eau sur la surface des électrodes. Pour déterminer cette dernière, l'appareil de mesure d'angle de contact Easydrop Standard de Krüss a été utilisé ainsi que le logiciel associé.

Une goutte d'eau distillée de 1µL est déposée sur la surface de l'électrode et l'angle au point critique est mesuré ; il s'agit de l'angle  $\theta_a$ , ou angle d'avancée. Après 5 minutes, l'angle au même point est à nouveau mesuré, il s'agit de l'angle  $\theta_r$ , ou angle de recul. L'hystérèse correspond à la différence entre ces deux angles, comme indiqué par l'équation II-3. Ce phénomène était évoqué dans le paragraphe 2.2 du chapitre I.

$$hystérèse = \theta_a - \theta_r$$
 Eq II - 3

Le liquide utilisé ici, l'eau, n'a pas une affinité très importante avec l'électrode. Il n'imprègne donc que faiblement le système poreux de l'électrode. On s'affranchit donc de ce paramètre dans cette étude. Les angles sont mesurés sur les images des gouttes déposées sur la surface, comme cela est illustré en Figure II - 14.



## Figure II - 14 : Angle de contact de l'eau sur l'électrode de référence. (a) angle d'avancée et (b) angle de recul (5min après)

Il est intéressant de comparer les résultats des deux types de mesures car l'hystérèse d'angle de contact met en avant les hétérogénéités d'une surface. Ainsi, la différence entre les deux angles d'avancée et de recul sera plus importante avec une hétérogénéité plus importante [40].

#### 2.4.2 Influence du taux de liant

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence du taux de liant sur la surface des électrodes. La Figure II - 15 montre que la rugosité R<sub>a</sub> est beaucoup plus importante lorsque l'on a un taux de 20% de liant PVDF dans la composition de l'électrode. Ce phénomène peut être attribué à la réalisation de l'électrode. En effet, comme indiqué au cours du paragraphe 1.3, dans le cas de certaines formulations, les paramètres de fabrication n'ont pas pu être adaptés : c'est le cas pour la formulation à 20% de liant. Le taux de PVDF est très important et l'électrode présente une flexibilité beaucoup moins importante que pour les autres compositions. De ce fait, l'étape de calandrage a été plus difficile à réaliser et des ruptures ont pu se créer lors de cette étape. Les résultats obtenus mettent donc en évidence ces hétérogénéités de surface.



Figure II - 15 : Influence du taux de liant sur la rugosité R<sub>a</sub>

Si l'on s'intéresse aux autres électrodes, lorsque l'on passe de 5 à 10% massique en liant, la rugosité diminue. On peut expliquer ceci par le fait que le liant, présent en plus grande quantité va enrober de façon plus importante les différentes particules de carbone et matière active. Lors du calandrage, moins de particules sont isolées à la surface et cela augmente donc le « lissage » de la surface.

Ces observations sont renforcées par les résultats obtenus lors de la détermination de l'hystérèse d'angle de contact, présentés en Figure II - 16. En effet, on observe une différence plus faible entre les angles d'avancée et de retrait avec une électrode à 10% de liant qu'avec 5%.



Figure II - 16 : Influence du taux de liant sur l'hystérèse d'angle de contact

On peut donc en conclure qu'ajouter du liant dans la composition permet une surface moins hétérogène, cependant à partir d'une quantité élevée, le comportement mécanique de l'électrode peut changer et devenir plus fragile, ce qui aurait une influence sur le procédé de fabrication. En effet, cela pourrait peut-être avoir un impact lors de l'assemblage de la batterie, l'électrode devant être suffisamment flexible pour être enroulée.

#### 2.4.3 Influence du taux de carbone

Le taux de carbone introduit dans les électrodes a également une incidence sur la surface de ces dernières. On remarque des influences similaires sur la rugosité en Figure II - 17 et sur l'hystérèse d'angle de contact, en Figure II - 18. Dans les deux cas, les valeurs diminuent lorsque le taux de carbone augmente. On peut l'expliquer par la taille des particules. En effet, le carbone présente des particules de faible taille avec une surface spécifique de 62 m<sup>2</sup>/g contre 12 m<sup>2</sup>/g dans le cas du LiFePO<sub>4</sub>. Ainsi, lorsque la porosité est fixée lors du calandrage, il est possible que la distance interparticulaire diminue lorsqu'on augmente la surface spécifique des composants. Les images MEB de la Figure II - 12 au paragraphe 2.3.2 montrent une présence plus visible à 15% de carbone, avec des particules

proches les unes des autres, ce qui justifie une distance interparticulaire plus petite. C'est pour cela qu'à la surface, ces interstices forment des hétérogénéités plus faibles et abaissent donc la rugosité.



Figure II - 17 : Influence du carbone sur la rugosité



Figure II - 18 : Influence du taux de carbone sur l'hystérèse

#### **3** CONCLUSION

Les électrodes ont été réalisées, comme nous l'avons vu, suivant un mode opératoire classique utilisant une voie solvant. Cependant, s'agissant d'électrodes de compositions éloignées des formulations classiques, tous les paramètres du cahier des charges n'ont pas toujours été respectés (comme le taux de porosité plus élevé). Afin d'avoir différentes informations sur l'impact de la composition choisie sur le comportement de l'électrode, nous avons étudié différentes propriétés avant de nous intéresser aux phénomènes de mouillabilité mis en jeu avec l'utilisation de l'électrolyte. Nous avons surtout pu observer l'influence des taux de liant et carbone sur des propriétés influençant le comportement des électrodes.

Nous avons constaté que l'augmentation du taux de liant abaissait la résistivité de l'électrode par rapport à la formulation de référence 89/6/5, ce qui semble indiquer que l'augmentation du taux de liant (jusqu'à 10 ou 20%) permet une bonne cohésion entre les différentes particules et ainsi améliore le contact de l'agent conducteur puisque la résistivité est de l'ordre de 0,18 Ohm.cm<sup>2</sup>.µm<sup>-1</sup>. Toutefois, du point de vue des performances électrochimiques, l'ajout du PVDF jusqu'à 10% ne modifie pas le comportement de l'électrode lors d'un cycle de charge/décharge lent, avec une capacité en décharge de l'ordre de 150 mAh/g, correspondant aux valeurs trouvées dans la littérature. Concernant les propriétés de surface d'une électrode comportant plus de liant, même si aucune différence n'est observée du point de vue de la morphologie, on a pu remarquer que moins d'hétérogénéités sont présentes car le liant a tendance à englober les particules et « lisser » la surface. Cependant, avec plus de liant, le phénomène est inversé car le fort taux de PVDF impacte le comportement mécanique de l'électrode et donc l'étape de calandrage.

L'influence du taux de carbone sur les propriétés de l'électrode nous montre qu'ajouter de l'agent conducteur permet logiquement une augmentation de la conductivité, avec une résistivité dans l'intervalle conseillé, cependant à 10% en carbone le comportement électrochimique est rapidement modifié puisqu'en deux cycles, la capacité de décharge est diminuée plus rapidement qu'avec 6% de percolant. L'aspect morphologique de l'électrode est faiblement modifié à 10%, mais on observe avec 15% de carbone les particules d'agent conducteur beaucoup plus facilement. Le fait d'ajouter des particules de taille beaucoup plus faible et donc avec une surface spécifique plus importante diminue la rugosité des électrodes, car des interstices plus petits sont formés entre les particules collées entre elles par le liant. On observe bien des espaces plus petits avec les images MEB. On peut donc s'attendre à des tailles de pores plus faibles dans le cas des électrodes comportant plus de carbone.

Les résultats obtenus sont cependant à considérer avec prudence. En effet, les essais réalisés notamment avec l'électrode de référence, ont été effectués plusieurs mois après sa fabrication. Il est donc possible que le temps ait altéré ses performances. Nous pouvons conclure qu'afin d'optimiser le comportement des électrodes, un compromis entre les différentes propriétés étudiées est nécessaire. Nous pouvons maintenant nous intéresser aux phénomènes de mouillabilité qui ont lieu au sein de ces électrodes positives lorsqu'elles sont mises en contact avec l'électrolyte liquide, afin de connaître l'influence de la composition sur cet aspect des électrodes.

# CHAPITRE III : LES PHENOMENES DE MOUILLABILITE ET D'IMPREGNATION

## **Chapitre III : Sommaire**

1 ď	Ľ impi	'ascer régna	nsion tion .	capillaire :	Détermination	de	tailles	de	pores	et o	des	cinétiques 91
	1.1	M	latéria	aux et métho	des							91
	1.2	De	éterm	ination du ra	ayon effectif des	pore	S					94
	1	.2.1	Cho	ix du solvant	parfaitement m	ouilla	ant					94
	1	.2.2	Rés	ultats avec l'	hexadecane							98
		1.2.2	2.1 I	nfluence du	liant							98
		1.2.2	2.2 I	nfluence de	la matière active							
		1.2.2	2.3 I	nfluence du	percolant							100
		1.2.2	2.4 I	nfluence de	a porosité							
	1.3	In	nprég	nation par l'é	électrolyte							102
	1	.3.1	Dép	ôt d'électrol	yte à la surface d	'une	électro	de				103
	1	.3.2	Ciné	étique d'impi	égnation							
		1.3.2	2.1 I	nfluence de	la quantité de lia	nt						
		1.3.2	2.2 I	nfluence de	a matière active							
		1.3.2	2.3 I	nfluence du	percolant							
	1.4	Co	onclus	sion								109
2	La	a ther	mop	orosimétrie .			•••••		•••••		•••••	111
	2.1	Le	e prino	cipe								111
	2.2	М	latérie	el et méthod	es							
	2.3	Ré	ésulta	ts - Compai	raison avec les	vale	urs de	rayoı	n obte	nues	par	ascension
	capi	illaire	•••••									
3	С	onclu	sion.									118

### 1 L'ASCENSION CAPILLAIRE : DETERMINATION DE TAILLES DE PORES ET DES CINETIQUES D'IMPREGNATION

#### 1.1 Matériaux et méthodes

Le principe de l'ascension capillaire développée par Washburn [48] a été détaillé dans la partie bibliographique où des études appliquant cette méthode aux batteries lithium-ion ont été récapitulées. L'hypothèse qui permet de transposer l'équation de Washburn à un milieu poreux est que les pores sont assimilés à un ensemble de tubes capillaires de rayon moyen effectif  $r_{eff}$ . Nos travaux se basent également sur cette simplification afin d'évaluer la mouillabilité et les cinétiques d'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte.

Pour évaluer l'ascension capillaire dans un milieu poreux comme les cathodes, l'échantillon est utilisé comme une lame de Wilhelmy. La Figure III - 1 illustre l'utilisation d'une lame en platine de Wilhelmy qui permet la détermination de la tension de surface d'un liquide : la lame est mise au contact du liquide afin qu'un ménisque se forme sur la lame.



Figure III - 1 : Schéma du principe de la méthode de mesure à l'aide de la lame de Wilhelmy [65]

Dans le cas de nos travaux, le liquide mis au contact de l'électrode va alors diffuser au sein de l'échantillon. Washburn décrit cette diffusion à l'aide de l'équation rappelée cidessous, adaptée à un milieu poreux :

$$h = k\sqrt{t} \text{ avec } k = \sqrt{\frac{\overline{r_{eff}} \gamma_{lv} \cos\theta}{2\eta}}$$
 Eq III - 1

- où *h* : hauteur de pénétration du liquide au temps *t* 
  - $\overline{r_{eff}}$  : rayon du capillaire
  - $\gamma_{lv}$ : tension de surface liquide-vapeur
  - $\theta$ : angle de contact aux trois phases
  - $\eta$  : viscosité du liquide

Dans le cadre de nos travaux, un tensiomètre Krüss K100 est utilisé. Il est doté d'une microbalance qui a une sensibilité de 10<sup>-7</sup>g. Un échantillon de taille 1,5 x 2 cm est relié à cette balance comme indiqué dans la Figure III - 2. L'électrode est alignée au-dessus de la surface du liquide, puis le tensiomètre descend l'échantillon au contact du liquide; l'immersion est stoppée lorsque le seuil de 0,005 g est atteint. On observe alors un léger ménisque à la base de l'électrode. Pour suivre l'imprégnation par le liquide, le tensiomètre mesure l'augmentation de la masse de l'échantillon. L'essai est réalisé sous atmosphère à température ambiante.



Figure III - 2 : Image de l'installation du tensiomètre Krüss K100

Ainsi, il faut relier la hauteur d'imprégnation h à l'augmentation de masse de l'électrode mesurée par le tensiomètre, afin de l'introduire dans l'équation de Washburn :

$$h = \frac{1}{\rho A_e P} \Delta m \qquad \qquad \text{Eq III - 2}$$

où  $\Delta m$ : augmentation de la masse dans l'échantillon

- ho: densité du liquide qui imprègne l'échantillon
- A<sub>e</sub> : surface de l'électrode

P : taux de porosité de l'électrode

On obtient ainsi l'équation suivante :

$$\frac{\Delta m}{\rho} = K\sqrt{t} \quad avec \ K = \sqrt{\frac{\overline{r_{eff}} \ \gamma_{lv} cos\theta}{2\eta}} A_e P \qquad \text{Eq III-3}$$

Outre les paramètres propres au liquide d'ascension ou à l'électrode, cette équation présente deux inconnues : le rayon  $\overline{r_{eff}}$  et l'angle de contact  $\theta$  du liquide par rapport à l'électrode.

Pour caractériser les pores, et obtenir la taille moyenne du rayon, indépendamment de l'utilisation de l'électrolyte, il faut donc pouvoir s'affranchir de la valeur de l'angle de contact. Pour ce faire, il faut utiliser un liquide dit « parfaitement mouillant ». Ainsi, l'angle de contact sera nul, et on pourra obtenir la valeur du rayon grâce à la manipulation donnant le coefficient directeur de la variation de masse en fonction de la racine du temps.

Dans un second temps, l'étude de l'ascension de l'électrolyte dans la cathode nous donnera des informations sur la cinétique d'ascension. Ainsi, il sera intéressant d'observer si la composition des électrodes a une influence sur cette cinétique.

#### **1.2** Détermination du rayon effectif des pores

#### 1.2.1 Choix du solvant parfaitement mouillant

Un solvant dit « parfaitement mouillant » présente un angle de contact nul sur une surface donnée. De façon générale, pour mouiller un substrat (avec un angle de contact inférieur à 90°), le liquide doit avoir une tension de surface inférieure à celle du substrat : dans le cadre de nos travaux, le liquide choisi doit donc avoir la tension de surface la plus faible possible. L'ascension capillaire a été réalisée avec quatre liquides présentant cette caractéristique ; leurs propriétés physiques sont rappelées dans le Tableau III - 1 ci-dessous.

	Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	Viscosité η (mPa.s) (à 20°C)	Tension de surface γ (mN/m) (à 20°C)
Méthanol	0,79	0,551	22,7
Ethanol	0,79	1,095	22,1
Cyclohexane	0,78	0,94	24,9
Hexadecane	0,77	3,34	27,4

Tableau III - 1 : Propriétés physiques des liquides testés

Pour choisir le liquide parfaitement mouillant, les essais ont été réalisés en utilisant une électrode de contenant 89% de matière active LiFePO<sub>4</sub>, 6% de noir de carbone C65 et 5% de liant PVDF 3 avec une porosité moyenne de 52%. Des échantillons rectangulaires de taille 1,5 x 2 cm ont été utilisés, en mettant en contact la partie la plus longue avec le liquide.

Afin de tester la capacité d'ascension des liquides au sein de l'électrode, un essai de cinq minutes a été réalisé avec chaque liquide, les résultats présentés dans la littérature montrant un temps de quelques minutes [50]. L'essai a été répété 3 fois pour chaque liquide, avec un échantillon unique à chaque fois. La Figure III - 3 représente, pour les différents liquides testés, l'augmentation du volume de liquide dans l'échantillon en fonction de la racine du temps. Le volume est représenté plutôt que la prise de masse afin de comparer le comportement des liquides, car le volume des pores est fixe pour les échantillons.

On constate que pour le méthanol, l'éthanol et le cyclohexane, le volume de liquide augmente faiblement et de façon non linéaire, il semble même que les courbes tendent vers un palier. L'hexadecane présente au contraire des résultats très intéressants : après les premiers points qui correspondent à la fin de la formation du ménisque, la prise de masse (et donc de volume) évolue de façon linéaire par rapport à la racine du temps, tendant à confirmer le modèle de Washburn. On peut également remarquer que la diffusion n'est pas finie à l'arrêt de l'essai, il faudrait donc le prolonger pour observer l'ascension totale.



Figure III - 3 : Augmentation du volume de liquide dans les pores en fonction de la racine du temps

L'observation visuelle de l'échantillon à la fin de l'essai de diffusion est également importante. En effet, cela permet de voir si le liquide est bien au sein de l'échantillon et si ce dernier a bien été mouillé sur la totalité de la hauteur.

Il est apparu à l'observation des essais avec l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane, que le front de liquide n'est pas monté au-delà du ménisque, ce qui confirme les remarques précédentes. Le problème principal rencontré avec ces trois liquides est en fait leur volatilité : ces liquides ont tendance à s'évaporer facilement, ce qui perturbe la montée au sein de l'électrode. C'est pourquoi il est intéressant de tester l'hexadecane, qui lui est un liquide peu volatile. Les échantillons utilisés avec l'hexadecane montrent un front du liquide ayant plus avancé que pour les autres liquides. Cette observation semble confirmer que

l'hexadecane peut être utilisé comme liquide parfaitement mouillant et rejoint la constatation précédente que l'ascension n'était pas totale.

Toutefois, afin de s'assurer de cette propriété d'angle de contact nul, le dépôt de gouttes d'hexadecane a été réalisé à la surface d'un échantillon d'électrode ; l'expérience a été répétée 6 fois. La Figure III - 4 représente ce dépôt de goutte. On constate un étalement complet du liquide, un léger angle est visible, cependant il n'est pas mesurable par le logiciel car trop faible (le logiciel ne détecte pas les angles inférieurs à 7°). Ce test confirme que l'hexadecane peut être utilisé comme liquide parfaitement mouillant.



Figure III - 4 : Dépôt d'hexadecane à la surface d'une électrode

La courbe d'hexadecane de la Figure III - 3 montre que l'ascension du liquide au sein de l'échantillon n'était pas totale à la fin de l'essai. Il faut donc augmenter la durée d'ascension afin de savoir si l'hexadecane diffuse bien dans tout l'échantillon. Un essai de trois heures a été réalisé, dont le suivi de la masse en fonction de la racine du temps a été représenté en Figure III - 5. A nouveau on constate tout d'abord la formation du ménisque, puis la prise de masse se fait linéairement. Enfin, au bout d'un certain temps un palier est atteint. La partie linéaire de l'ascension valide tout d'abord le modèle de Washburn, le coefficient directeur de la droite représente le coefficient d'imprégnation pK décrit en Eq III - 3. Le palier montre ensuite que la diffusion apparaît comme totale, ce que l'observation visuelle indique également, l'échantillon étant complètement imprégné de liquide.



Figure III - 5 : Augmentation de la masse d'hexadecane dans l'électrode en fonction de la racine du temps (formulation89/6/5 avec PVDF3 homopolymère)

Afin de s'assurer que l'hexadecane diffuse au sein de l'électrode sans modifier la structure morphologique de l'échantillon, ce qui pourrait interférer dans les résultats de détermination des rayons de pores, des clichés MEB (Figure III - 6) ont été réalisés avant et après l'imprégnation par l'hexadecane. L'échantillon utilisé pour l'essai est séché à 80° sous vide statique pendant une nuit afin d'éliminer le liquide.

La comparaison des deux clichés ne montre pas de différence : l'hexadecane n'a donc aucun impact sur la morphologie de l'électrode, son utilisation en diffusion n'altère pas l'électrode. Ainsi, l'hexadecane peut être utilisé comme liquide parfaitement mouillant, car sa diffusion suit le modèle de Washburn et le front de liquide atteint l'extrémité du liquide, sans induire de modification morphologique.



Figure III - 6 : Images MEB de l'électrode de référence avant (a) et après (b) imprégnation par l'hexadecane

#### 1.2.2 Résultats avec l'hexadecane

Trois essais au minimum ont été réalisés pour chaque formulation. Le coefficient de direction est déterminé entre la fin de la formation du ménisque et le début du plateau. La Figure III - 7 présente l'évolution de la masse en fonction de la racine du temps pour l'électrode de référence 89/6/5. La courbe présente la même forme que lors de la recherche du liquide parfaitement mouillant. On peut donc en déduire la valeur du coefficient directeur, et donc la valeur du rayon effectif. Les graphiques représentant les ascensions capillaires pour les autres formulations sont présentés en Annexe I.



Figure III - 7 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode de référence en fonction de la racine du temps

Le coefficient directeur obtenu donne un rayon effectif des pores de 18 nm. Cela correspond donc au rayon moyen des tubes capillaires que l'on utilise pour modéliser les électrodes, pour l'électrode de référence.

#### 1.2.2.1 Influence du liant

Tout d'abord, on peut s'intéresser à l'influence du liant dans la formulation sur la taille du rayon effectif r<sub>eff</sub>. La Figure III - 8 présente les valeurs des rayons effectifs des pores pour différentes compositions en liant. On constate qu'en augmentant la quantité de liant, la taille effective des pores diminue, passant de 18 nm à 11 nm. Le rapport entre les quantités de matière active et de percolant reste constant. D'après ce résultat, augmenter la quantité de liant fait diminuer la taille effective des rayons. Le liant étant plus présent pour enrober les charges, il laisse des espaces poreux de taille plus faible.

Si l'on s'intéresse à l'influence de la nature du liant, on constate en comparant les rayons des électrodes comprenant le PVDF référence et le PVDF 2 ou le PVDF 3 que les résultats sont très proches, avec un intervalle de quatre nanomètres pour les rayons effectifs. Il apparaît donc que l'utilisation de différents PVDF n'a aucun impact sur la taille des pores. Cependant, l'écart-type des valeurs est important avec le liant PVDF 3. Ayant une masse molaire inférieure, il se peut que le liant ait des chaînes moins longues qui vont moins englober les charges, laissant des espaces vides différents qu'avec des chaînes plus longues.



Figure III - 8 : Influence du liant dans la composition sur la taille des pores

Il est à noter que bien que l'on ait étudié les propriétés de l'électrode contenant 20% de liant dans le chapitre précédent, aucune valeur de taille de pore ne peut être indiquée ici. En effet, comme cela avait été indiqué, cette électrode présente un comportement mécanique différent du fait de la quantité importante de liant : l'électrode étant plus fragile, l'ascension capillaire en son sein ne suit pas de modèle précis et n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre.

#### 1.2.2.2 Influence de la matière active

Le taux de matière active a également un impact sur la taille des rayons, comme indiqué en Figure III - 9. Diminuer le taux de LiFePO<sub>4</sub> au sein de l'électrode fait augmenter la taille des pores. Ce résultat est surprenant car on aurait pu s'attendre à une diminution de la taille des pores en diminuant la quantité des charges de taille plus importante. De plus, le taux de liant augmentant également (les compositions sont rappelées dans le tableau II – 2), le comportement mis en évidence précédemment justifierait cette tendance. On peut

envisager une combinaison de paramètres amenant à ce résultat d'augmentation de la taille des rayons.

On peut noter d'autre part, que l'utilisation d'une matière active différente modifie également la taille des rayons, ce qui était tout à fait attendu, car les matières actives utilisées présentent des tailles et des formes différentes, comme nous l'avons vu avec la Figure II – 13 et le Tableau II – 7. Le NCA étant une charge plus grande que le LFP, les espaces interstitiels sont par conséquent plus grands.



Figure III - 9 : Influence de la nature de la matière active dans la composition des électrodes sur la taille des pores

#### 1.2.2.3 Influence du percolant

Enfin, le taux de carbone modifie également la taille des pores, d'après la Figure III -10 : plus la quantité de percolant est importante, plus la taille des rayons augmente, alors que l'on aurait pu s'attendre à la tendance inverse sachant que le nombre de charges de plus petite taille est augmenté. Plusieurs paramètres sont à considérer. Le rapport matière active/PVDF reste constant pour les trois formulations, cependant les taux de PVDF varient faiblement (5%, 4,8% et 4,6%). En augmentant le taux de percolant, le taux de matière active diminue, et on retrouve une tendance comparable à celle indiquée au paragraphe 1.2.2.2 cidessus. Il est également possible que ces résultats soient dus à une mauvaise dispersion des charges de percolant. En effet, le volume de percolant devient important avec des taux de 10% et 15%, il est alors plus difficile d'observer si la dispersion est optimale ou non.



Figure III - 10 : Influence du percolant dans la composition sur la taille des pores

Il faut par ailleurs rappeler que les taux de porosité ne sont pas les mêmes d'une électrode à l'autre, comme cela est indiqué dans le Tableau II - 3 du chapitre II. De ce fait, ce paramètre peut également entrer en jeu pour expliquer cette tendance. En effet, le taux de porosité des électrodes contenant plus de carbone est plus élevé en moyenne que celui de l'électrode de référence, avec une porosité moyenne entre 52% et 54% pour les électrodes à 10% et 15% en carbone respectivement contre 48% pour l'électrode de référence.

#### 1.2.2.4 Influence de la porosité

Il est donc intéressant d'étudier l'influence du taux de porosité des électrodes sur la taille des rayons effectifs. Pour ce faire d'autres électrodes ont été utilisées, car les formulations réalisées précédemment ne permettent pas d'étudier l'influence de ce paramètre indépendamment d'autres. Aussi, le partenaire SAFT a fourni des électrodes avec une porosité contrôlée. La constitution est différente des précédentes : le matériau actif utilisé est du NMC (LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>), les conclusions ne sont donc pas forcément applicables au comportement des électrodes avec LFP, cependant la tendance dégagée permet d'obtenir un ordre d'idée. Les propriétés des électrodes sont récapitulées dans le Tableau III - 2, où l'on trouve les porosités visées par le partenaire et les porosités mesurées avant l'essai.

Grammage mg/cm <sup>2</sup>	Porosité Souhaitée SAFT	Porosité mesurée localement (%)
16,8	30%	33,1%
16,9	33%	33,3%
16,8	35%	36,4%
17,4	40%	38,3%

Tableau III - 2 : Récapitulatif des électrodes à porosité variable

La Figure III - 11 répertorie les valeurs des rayons obtenues lors de l'ascension capillaire de l'hexadecane au sein des échantillons. A 30% et 33%, les valeurs des rayons sont très proches, cependant d'après le Tableau III - 2, les électrodes présentent la même porosité mesurée (33,1% et 33,3%), ce qui explique ces valeurs proches. Ensuite, on constate que lorsque la porosité de l'échantillon augmente, la taille des rayons effectifs déterminés augmente également avec une valeur de rayon de 15 nm pour 40% de porosité (38,3% mesurée). On peut donc en conclure que les tailles des rayons effectifs des pores augmentent avec l'augmentation du taux de porosité.



Figure III - 11 : Valeurs des rayons effectifs en fonction du taux de porosité

#### 1.3 Imprégnation par l'électrolyte

L'électrolyte utilisé est un mélange complexe de carbonate contenant un sel de lithium. Nous avons assimilé les propriétés physiques de l'éthylcarbonate (densité et viscosité) aux valeurs de l'électrolyte. La tension de surface a été mesurée à l'aide du tensiomètre Krüss par la méthode de la lame en platine de Wilhelmy. Les valeurs sont indiquées dans le Tableau III - 3 suivant :

Densité ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	Viscosité η (mPa.s)	Tension de surface γ (mN.m <sup>-</sup> <sup>1</sup> )
1,27 [50]	0,748 [50]	33,14

Tableau III - 3 : Propriétés physiques utilisées pour la description de l'électrolyte

#### 1.3.1 Dépôt d'électrolyte à la surface d'une électrode

L'électrolyte a été déposé à la surface d'une électrode afin d'observer son comportement. La Figure III - 12 montre que l'électrolyte s'étale complètement à la surface de l'électrode, le logiciel utilisé n'a pas suffisamment de précision pour mesurer l'angle de contact car celui-ci est trop faible. L'électrolyte est donc un liquide très mouillant, que l'on peut également qualifier de parfaitement mouillant. Il faut également tenir compte du fait que le faible angle de contact constaté est aussi dû au fait que le liquide s'introduit dans les pores de l'échantillon.



Figure III - 12 : Dépôt d'électrolyte à la surface de l'électrode de référence

#### 1.3.2 Cinétique d'imprégnation

Dans le cas de l'utilisation de l'électrolyte, l'essai est de 3 heures, cependant nous sommes contraints de réaliser la diffusion sous air. Or l'électrolyte ne doit pas rentrer en contact avec l'air en temps normal, car il peut se décomposer en présence d'humidité [66, 67]. Ainsi, si l'essai est prolongé au-delà de trois heures, l'électrolyte n'est plus stable, ce qui fausse l'ascension capillaire du liquide dans l'électrode. Certains essais ont été arrêtés au bout de deux heures à cause de ce phénomène. Cependant, ce temps est satisfaisant pour étudier l'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte. C'est aussi la raison pour laquelle aucune courbe ne présente de plateau. Ces essais sont arrêtés lorsque la courbe présente des aberrations. Afin de pouvoir comparer les courbes entre elles, nous avons représenté ici l'évolution de la masse normalisée : en supposant que l'échantillon est entièrement imprégné, la masse normalisée représente la masse de liquide mesurée rapportée à la masse maximale de liquide imprégnant.

Il a été montré plus haut que l'électrolyte a un angle de contact à la surface de l'électrode proche de zéro, indiquant un étalement presque total. Cependant, contrairement à l'hexadecane qui est un liquide pur, calculer un rayon effectif des pores avec l'ascension capillaire de l'électrolyte n'est pas pertinent car celui-ci est un mélange complexe de plusieurs éléments (liquides et sel dissous). Son ascension capillaire peut néanmoins nous renseigner sur la vitesse d'imprégnation via le coefficient d'imprégnation.

#### 1.3.2.1 Influence de la quantité de liant

La Figure III - 13 représente l'évolution de la masse normalisée en fonction de la racine du temps pour des électrodes à différents taux de PVDF. On constate que la courbe correspondant à l'électrode référence est linéaire et suit donc le modèle de Washburn. L'électrode à 10% en liant ne présente pas le même comportement : le régime linéaire n'est atteint qu'après  $30\sqrt{s}$ , soit au bout de 15 minutes. Cependant, si l'on s'intéresse aux parties linéaires, il apparaît que la cinétique d'imprégnation est plus rapide pour l'électrode de référence. En effet, les valeurs de coefficient d'imprégnation indiquées en Figure III - 14, (qui correspondent au coefficient pK indiqué en équation Eq III - 3) sont de 3,4 x  $10^{-4}$  g.s<sup>-1/2</sup> avec 5% de PVDF et 1,9 x  $10^{-4}$  g.s<sup>-1/2</sup> avec le PVDF 2. Plus le coefficient d'imprégnation est grand, plus la cinétique d'imprégnation est rapide. Si l'on relie cette constatation aux résultats des rayons, on peut remarquer que l'imprégnation est plus rapide avec un rayon effectif des pores plus grand.

La formation du ménisque est plus longue au début de l'ascension capillaire de l'électrolyte, il est possible qu'un phénomène de gonflement du liant apparaisse. Ce dernier serait donc plus significatif lorsque l'électrode comprend plus de liant.



Figure III - 13 : Evolution de la masse normalisée en fonction de la racine du temps pour différentes compositions en liant



Figure III - 14 : Valeurs des coefficients d'imprégnation pour les électrodes à 5% et 10% de PVDF

On a vu précédemment que la nature du liant n'avait qu'un impact minime sur le rayon effectif des pores déterminé par ascension capillaire. La Figure III - 15 montre le comportement de l'électrolyte au sein des électrodes avec des liants différents. On constate que la vitesse d'imprégnation des électrodes avec le liant référence et le PVDF 2 sont similaires, le comportement au début de l'imprégnation, correspondant à la formation du ménisque, est différent. Le coefficient d'imprégnation est légèrement supérieur pour l'électrode avec le PVDF 2 (4,6 x  $10^{-4}$  g.s<sup>-1/2</sup>) qu'avec le PVDF1 (3,4 x  $10^{-4}$  g.s<sup>-1/2</sup>), comme cela est indiqué en Figure III - 16. Les valeurs des rayons effectifs sont proches et l'on constate que les ascensions se terminent dans le même intervalle de temps, ce qui montre des similitudes entre les deux électrodes.

L'électrode contenant le PVDF 3 présente des irrégularités beaucoup plus importantes dans sa courbe d'imprégnation. On constate cependant que la vitesse est légèrement plus basse avec ce liant avec un coefficient d'imprégnation de 3,1 x 10<sup>-4</sup> g.s<sup>-½</sup>, alors que les rayons effectifs des pores sont très proches. Toutefois, il avait été observé lors de la détermination du rayon effectif, un grand écart-type, montrant également des irrégularités. Le PVDF 3 présente une masse molaire inférieure aux autres liants, ce qui peut expliquer ce comportement. Les chaînes étant plus courtes, l'enrobage des charges est donc différent, comme cela a déjà été indiqué lors de la détermination des rayons effectifs.



Figure III - 15 : Evolution de la masse normalisée en fonction de la racine du temps pour différentes natures de liant



Figure III - 16 : Valeurs des coefficients d'imprégnation pour les électrodes contenant des liants de nature différente

#### 1.3.2.2 Influence de la matière active

Diminuer le taux de matière active a une influence comparable à l'augmentation du taux de liant : la cinétique d'imprégnation de l'électrode contenant moins de matière active est plus basse que pour l'électrode de référence, comme le montrent les valeurs de coefficients d'imprégnation de la Figure III - 18. Cependant, dans le cas de l'électrode contenant 80% de LFP, le rayon effectif déterminé est supérieur à celui de l'électrode de référence. L'effet de la taille des rayons effectifs est donc inverse dans ce cas. Toutefois, sachant que l'électrode à 80% de matière active contient plus de liant, le résultat concernant l'imprégnation par l'électrolyte rejoint la tendance observée avec la variation du taux de liant.



Figure III - 17 : Evolution de la masse normalisée en fonction de la racine du temps pour différents taux de matière active



Figure III - 18 : Valeurs des coefficients d'imprégnation pour les électrodes contenant différents taux de matière active
Par ailleurs, si l'on regarde le comportement de l'ascension capillaire selon la nature de la matière active, on constate que les ascensions sont proches. La cinétique est légèrement plus rapide avec le LFP. Or, d'après les rayons déterminés précédemment, l'électrode contenant du NCA présente des pores de rayon effectif plus élevé, cela semble donc suivre la même tendance que celle obtenue en variant le taux de LFP : avec un rayon plus faible, l'électrolyte diffuse plus rapidement.



Figure III - 19 : Evolution de la masse normalisée en fonction de la racine du temps pour différentes matières actives

#### 1.3.2.3 Influence du percolant

Enfin, l'influence du taux de percolant sur l'ascension capillaire de l'électrolyte peut être étudiée à l'aide de la Figure III - 20. Il est difficile de tirer une tendance de ces résultats : en effet, l'électrode à 10% en noir de carbone présente deux pentes pouvant correspondre à deux régimes linéaires et l'électrode à 15% comprend des irrégularités. L'ascension est tout de même plus faible à 10% que pour l'électrode de référence, avec un coefficient d'imprégnation beaucoup plus faible pour la seconde pente (1,8 x 10<sup>-4</sup> g.s<sup>-½</sup> d'après la Figure III - 21), cependant les résultats obtenus pour l'électrode contenant 15% de noir de carbone sont eux proches de l'électrode référence. Or, les rayons effectifs déterminés avec l'hexadecane augmentent avec l'augmentation du taux de percolant, ce qui indique que l'on aurait pu s'attendre à une cinétique plus basse pour l'électrode à 15%.



Figure III - 20 : Evolution de la masse normalisée en fonction de la racine du temps pour différents taux de percolant



Figure III - 21 : Valeurs des coefficients d'imprégnation pour différents taux de noir de carbone

#### 1.4 Conclusion

Nous avons donc montré que la méthode de Washburn est applicable aux cathodes : l'ascension capillaire en utilisant l'hexadecane présente une diffusion linéaire et permet donc d'obtenir des valeurs de rayons effectifs des pores modélisés selon un ensemble de tubes capillaires.

Le modèle de Washburn dans le cas de l'électrolyte est moins évident comme cela a été constaté avec l'observation des courbes d'ascension qui présentent certaines irrégularités, peut-être dues à des hétérogénéités au sein des électrodes (mauvaise dispersion par exemple), mais aussi à la complexité de l'électrolyte (plusieurs liquides et un sel dissous), qui ne doit normalement pas être en contact avec l'air. Cependant, un régime linéaire est atteint à différents stades selon les formulations, le régime de Washburn peut donc être validé sur un intervalle de temps pour toutes les électrodes.

Une limite du modèle de Washburn peut toutefois être atteinte. En effet, la détermination dans un premier temps du rayon effectif des pores avec l'hexadecane permet de dégager certaines tendances, cependant, avec l'électrolyte, les résultats sont plus nuancés, certainement en partie à cause de la complexité de ce mélange. Ces résultats peuvent laisser supposer que cette méthode est valable avec un liquide pur, cependant il faut rester prudent quant à son application avec un liquide issu d'un mélange d'éléments. On peut alors suivre de façon plutôt qualitative l'influence des différents paramètres sur la cinétique d'imprégnation de l'électrolyte via la détermination du coefficient d'imprégnation pK dans les domaines linéaires.

#### **2** LA THERMOPOROSIMETRIE

Afin d'étudier les pores des électrodes d'un point de vue différent, d'autres techniques ont été envisagées. Cette partie s'intéresse plus précisément à l'utilisation de la thermoporosimétrie comme outil de détermination de la taille des pores. Il est important de rappeler qu'à nouveau, il est supposé que les pores sont de type cylindrique (ensemble de tubes capillaires) ; les valeurs obtenues correspondent à une moyenne de taille de rayons dits effectifs.

#### 2.1 Le principe

La thermoporosimétrie est une technique calorimétrique qui permet de caractériser un milieu poreux. Elle repose sur la dépression du point de fusion ou de solidification d'une substance qui remplit les pores du milieu [68] et utilise l'équation thermodynamique de Gibbs-Thomson. Cette relation implique que lorsqu'un liquide est piégé dans un pore de taille caractéristique R<sub>p</sub>, sa température de changement d'état (fusion ou cristallisation selon ce que l'on étudie) subit une diminution de  $\Delta$ T. Ainsi, il est possible de détecter par DSC deux pics correspondant aux changements de phase du liquide en excès d'une part et du liquide confiné dans les pores d'autre part. La Figure III - 22 (a) illustre ce cas de figure avec deux pics bien distincts.



Figure III - 22 : Thermogramme présentant (a) la courbe de chauffage d'un échantillon de verre à porosité contrôlée saturé en eau et (b) les courbes de chauffage/refroidissement montrant une hystérèse fusion/cristallisation [69]

Cette technique a tout d'abord été utilisée pour les matériaux inorganiques de type silice [70], puis des hydrogels [71] mais son utilisation a également été étendue à l'étude des élastomères réticulés [72, 73] où la distribution de taille des pores peut être déterminée. La Figure III - 23 illustre cette dernière application avec des courbes de refroidissement de cyclohexane confiné dans un gel d'EPDM réticulé.



Figure III - 23 : Courbes DSC de refroidissement du cyclohexane confiné dans des gels d'EPDM réticulés (irradiés durant différentes périodes) [73]

Différentes équations ont été développées pour utiliser cette technique. On retrouve plusieurs fois dans la littérature l'équation de la forme suivante, correspondant à des pores de type cylindrique [68, 69] :

$$\Delta T = \frac{A}{r_p - \delta} + B$$
 Eq III – 4

Où  $\Delta T$  correspond à la différence de température entre les transitions de phase du liquide confiné dans les pores et du liquide seul, r<sub>p</sub> est le rayon moyen des pores et A,  $\delta$  et B sont des paramètres qui varient selon le liquide utilisé.

Avant de pouvoir déterminer la taille du rayon des pores, il faut donc déterminer ces paramètres. Pour ce faire, le liquide choisi est d'abord introduit dans des milieux poreux dont la porosité est contrôlée et connue (souvent de type silice).

#### 2.2 Matériel et méthodes

De nombreux liquides peuvent être utilisés avec cette technique, comme l'eau [68, 69], l'acétronitrile [74], ou le cyclohexane [69, 73] par exemple.

Comme cela a été décrit plus tôt, l'équation amenant à la détermination de la taille des pores varie selon le liquide utilisé. Dans le cas de cette étude, il a été décidé de choisir un liquide utilisé dans la littérature afin d'utiliser les valeurs des paramètres déjà connues. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser du cyclohexane car il s'agit du liquide le plus adéquat parmi les solvants utilisés dans la littérature. En effet, il présente une tension de surface relativement faible (24,9 mN/m) et est également un alcane comme l'hexadecane utilisé dans l'étude par ascension capillaire. On peut noter que ce liquide avait été éliminé lors du choix du liquide parfaitement mouillant dans cette étude, notamment à cause de sa volatilité.

Nous nous sommes intéressés aux transitions de phase lors de chauffage de l'échantillon : Landry a déterminé les paramètres de l'équation Eq III – 4 dans le cas de la fusion avec le cyclohexane utilisé en tant que liquide, dont les propriétés sont indiquées dans le Tableau III - 4. Il a utilisé des échantillons de verre à porosité contrôlée fabriqués par Electro-Nucleonics Inc. (Fairfield, NJ). Il a obtenu l'équation suivante Eq III – 5, en effectuant une chauffe très lente à 0,05K/min :

$$\Delta T = \frac{54,265}{r_n - 1,48} - 0,0144$$
 Eq III - 5

Tableau III - 4 : Propriétés physiques du cyclohexane [69]

Т <sup>о</sup> <sub>m</sub> , К	$\Delta H_{f}$ (J.g <sup>-1</sup> )	ρ <sub>liquide</sub> (g.cm⁻³)	ρ <sub>solide</sub> (g.cm⁻³)
279,75	31,3	0,779	0,833

Le fait d'utiliser une vitesse basse est très important : en effet, cela permet d'assurer le maintien d'un équilibre tout au long de l'essai. Dans la littérature, les vitesses de chauffe/refroidissement vont de 0,05K/min à 1K/min [69, 72, 74, 75]. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi une vitesse de 0,5K/min. Afin de s'assurer que le cyclohexane a rempli les pores, les échantillons de cathode ont été immergés dans du cyclohexane pendant 48 heures en chauffant à 50°C. Après cette étape, l'échantillon est déposé dans une capsule DSC hermétique en ajoutant du liquide afin que celui-ci soit en excès. Après un refroidissement jusqu'à -30°C, la capsule est chauffée jusqu'à 25°C, en conservant toujours la vitesse de 0,5K/min choisie.

## 2.3 Résultats - Comparaison avec les valeurs de rayon obtenues par ascension capillaire

La Figure III - 24 ci-dessous décrit le comportement du cyclohexane dans l'électrode de référence au cours du refroidissement puis de la chauffe de l'échantillon. On constate la présence de deux pics, un grand correspondant au solvant en excès et un petit qui correspond au liquide confiné dans les pores. La température de fusion du solvant en excès est un peu plus faible que la température de fusion du cyclohexane seul, à savoir 6,1°C contre 6,47°C rencontrée dans la littérature.



Figure III - 24 : Refroidissement puis chauffe d'une électrode de référence avec cyclohexane (0,5K/min)

En utilisant le modèle de Landry, on obtient un rayon de 29 nm pour les pores modélisés selon des tubes capillaires.

La Figure III - 25 répertorie les rayons obtenus par thermoporosimétrie pour les différentes formulations. Les thermogrammes des différents échantillons sont regroupés en Annexe II. On constate tout d'abord que ces valeurs sont très proches puisque contenues entre 23 et 29 nm ; les tendances observées ont donc un faible impact. D'autre part, les valeurs obtenues sont plus importantes que les valeurs déterminées par l'ascension capillaire de l'hexadecane (premières colonnes sur la Figure III - 25). Une des raisons pouvant expliquer ce phénomène est que le liquide utilisé pour la thermoporosimétrie est le cyclohexane. Ce liquide ne doit pas mouiller les pores de la même façon que l'hexadécane. De ce fait, les pores de plus petite taille ne doivent pas être atteints par le cyclohexane, cette méthode met en évidence les pores de tailles plus importantes, alors que l'ascension capillaire englobe l'ensemble des pores.



Figure III - 25 : Rayons des pores par thermoporosimétrie

Si l'on s'intéresse tout d'abord à l'influence de la quantité de liant, on constate une légère diminution de la taille des pores, passant de 29 nm à 26 nm à 10% en liant. Cette diminution a également été observée lors de l'ascension capillaire, la thermoporosimétrie conforte donc l'hypothèse selon laquelle augmenter le taux de liant fait diminuer la taille des espaces poreux.

L'utilisation d'un PVDF fonctionnalisé ou non (c'est le cas avec la formulation de référénce), ne modifie pas la taille des rayons obtenus par thermoporosimétrie puisque que l'on passe de 29 nm à 27 nm pour l'électrode comprenant simplement du PVDF homopolymère. Cela confirme les résultats obtenus précédemment.

Si l'on s'intéresse à l'autre homopolymère, le PVDF 3, on constate que le rayon des pores diminue de façon plus importante que lors de l'ascension capillaire. On peut supposer que le PVDF 3 englobe plus les charges, de telle sorte que les espaces poreux de plus grande taille sont plus petits qu'avec le PVDF 2. Cependant, au vu du faible intervalle comprenant les valeurs des rayons de pores en thermoporosimétrie, il est difficile de conclure quant à une influence de la nature du liant sur les pores de plus grande taille.

L'influence du taux de carbone est quant à elle différente de ce que l'on a observé avec l'ascension capillaire : plus le taux de percolant augmente, plus la taille des rayons diminue. On pourrait donc faire la supposition que l'ajout de charges de plus petites tailles a tendance à diminuer la taille des plus grands pores. Toutefois, ces résultats ne sont pas en accord avec les valeurs obtenues par l'ascension capillaire où le rayon effectif des pores est de 34 nm et 49 nm pour les électrodes comprenant respectivement 10% et 15% de percolant, alors qu'ici les rayons sont respectivement 25 nm et 23 nm, soit des valeurs plus faibles alors que ces rayons sont supposés représenter les plus grands pores. Il faut également tenir compte de la différence de taux de porosité évoqué au paragraphe 1.2.2.3 : la présence de cet autre paramètre rend délicate toute conclusion quant à une influence du taux de carbone.

La diminution de la quantité de matière active présente à son tour une diminution, cependant c'est une augmentation qui a été constatée lors de l'ascension capillaire. Dans ce cas de figure, on peut faire l'hypothèse que le fait de contenir moins de grandes charges fait diminuer la taille des grands espaces poreux.

Enfin, ces résultats ne comportent pas l'électrode contenant du NCA. En effet, avec cette électrode, aucun second pic correspondant au liquide confiné dans les pores n'a pu être mis en évidence, seul le pic du liquide en excès est présent dans le thermogramme. En conclusion, si l'on suppose que cette méthode met en évidence les pores de tailles plus importantes, il apparaît que quelle que soit la formulation utilisée, les rayons des pores sont compris dans un intervalle très restreint, ce qui montre que les pores de plus grande taille ne sont pas fortement impactés. Cependant, les tendances déduites ne peuvent être validées que pour des échantillons présentant des taux de porosité similaires. Les électrodes à base de NMC utilisées au paragraphe 1.2.2.4 pour montrer l'influence de ce taux sur la taille des pores n'ont pas permis de dégager de résultats dans le cas de la thermoporosimétrie car les thermogrammes de ces électrodes ne présentent qu'un seul pic de changement d'état.

#### **3** CONCLUSION

Dans de ce chapitre, nous avons étudié la porosité des électrodes positives de deux façons différentes. L'ascension capillaire développée grâce à l'équation de Washburn nous a permis d'atteindre des résultats quant à la taille des rayons effectifs des pores modélisés par un ensemble de tubes capillaires.

L'électrode de référence présente un rayon effectif des pores de 18 nm d'après l'ascension capillaire de l'hexadecane, et 29 nm d'après la méthode de thermoporosimétrie.

Il est apparu que la méthode de Washburn peut être utilisée puisque l'ascension capillaire de l'hexadecane suit un régime linéaire correspondant à l'équation de Washburn. La diffusion de l'électrolyte présentant plus de perturbations que celle de l'hexadecane, l'équation de Washburn ne peut pas être appliquée sur l'ensemble de l'ascension. Toutefois, un régime linéaire est présent pour chaque diffusion, donnant ainsi des résultats qualitatifs quant à la cinétique d'imprégnation. Il s'agit là d'une limite du modèle de Washburn car les perturbations étant aléatoires, il n'est pas possible de savoir si le régime linéaire considéré reflète l'ascension capillaire sur l'ensemble des pores ou seulement sur un certain type. Il serait donc intéressant de pouvoir effectuer ces ascensions en s'affranchissant de la présence d'air qui est un paramètre affectant l'électrolyte. Malgré cette limite, le modèle de Washburn permet de mettre en évidence des tendances du comportement de diffusion de l'électrolyte en fonction des formulations.

En s'en tenant aux résultats de l'ascension capillaire de l'hexadecane on obtient les conclusions suivantes :

Si l'on s'intéresse à l'influence du taux de liant, d'après ces résultats, augmenter son taux fait diminuer le rayon effectif des pores (18 nm avec 5% de liant et 11 nm pour 10%), mais également la cinétique d'imprégnation par l'électrolyte. Le liant apparaît plus englobant ce qui fait diminuer la taille des rayons, mais ralentit l'imprégnation par l'électrolyte. La nature du liant n'a qu'un impact très minime, il pourrait être intéressant d'utiliser des copolymères ou un liant différent du PVDF afin de savoir si des différences apparaissent avec des liants présentant de plus grandes différences.

- Les résultats obtenus en faisant varier le taux de LiFePO<sub>4</sub> ne permettent pas de dégager une tendance reliant la taille des pores à la cinétique d'imprégnation. Il apparaît tout de même que diminuer la quantité de matière active ne favorise pas la rapidité de la diffusion de l'électrolyte. Changer la nature de la matière active à un effet faible sur l'ascension de l'électrolyte, cependant le rayon effectif, dont la valeur est 33 nm, est logiquement augmenté avec l'utilisation du NCA qui présente des charges plus grandes.
- Par ailleurs, l'augmentation du taux de percolant fait également augmenter le rayon effectif des pores, passant de 18 nm à 34 et 49 nm respectivement pour des taux de 6%, 10% et 15% en percolant. Cependant, à nouveau aucune une tendance claire reliant ces valeurs à la cinétique d'imprégnation ne peut être établie.

La thermoporosimétrie nous a permis d'étudier les porosités des électrodes d'une façon différente : il apparaît que l'utilisation du cyclohexane comme liquide confiné dans les pores donne plutôt des informations sur les pores de plus grandes tailles car ce liquide ne mouille pas de la même façon que l'hexadecane. Les rayons obtenus par cette méthode sont tous contenus dans un faible intervalle, entre 23 nm et 29 nm.

Enfin, des essais d'ascension capillaire ont été menés sur des électrodes de composition différente dont la matière active est le NMC et qui présente différents taux de porosité. Cette étude a montré qu'avec le NMC, lorsque le taux de porosité augmente, le rayon effectif augmente également puisqu'il est de 8 nm pour 30% de porosité contre 15 nm avec 40% de porosité. Ces résultats obtenus pour des électrodes de même composition mais calandrées différemment montrent l'impact de l'étape de calandrage sur la porosité : plus les électrodes sont calandrées pour abaisser la porosité, plus la taille des espaces vides, c'est-à-dire celle des pores, diminue.

# CHAPITRE IV : NOUVEAU LIANT ET IMPREGNATION DE CATHODES ELABOREES PAR UN NOUVEAU PROCEDE

### **Chapitre IV : Sommaire**

1	Le li	ant HNBR en voie solvant	126
	1.1	Propriétés morphologiques	126
	1.2	Propriétés électrochimiques	130
	1.3	Ascension capillaire	131
	1.4	Thermoporosimétrie	134
	1.5	Conclusion	136
2	Elec	trodes voie sèche	137
	2.1	Le protocole de fabrication	137
	2.2	Les premiers essais	138
	2.2.	1 Ascension capillaire avec l'hexadecane	138
	2.2.	2 Ascension capillaire avec l'électrolyte	139
	2.2.	3 Comparaison avec la voie solvant	140
	2.3	Conclusion	142
3	Nou	velles formulations	143
	3.1	L'additif	143
	3.1.	1 Premiers essais	143
	3.1.	2 Dernière composition	146
	3.2	L'agent réticulant	149
	3.2.	1 Ascension de l'hexadecane	150
	3.2.	2 Ascension de l'électrolyte	151
	3.3	Le collecteur de courant	154
	3.3.	1 Ascension de l'hexadecane	154
	3.3.	2 Ascension de l'électrolyte	155
	3.4	Conclusions : Comparaison avec l'électrode de référence voie solvant	156
4	Con	clusion	159

Les travaux réalisés au cours de cette étude s'intègrent dans un projet visant à mettre en place un nouveau mode de fabrication des électrodes positives des batteries Lilon par voie sèche. Pour ce faire, une nouvelle famille de liant a été envisagée pour élaborer des cathodes à l'aide de cette nouvelle méthode. Les élastomères nitriles ont été sélectionnés car ils présentent des propriétés très intéressantes quant à leur utilisation au sein d'une batterie. En effet, ils ont :

- Une bonne résistance thermique (-40°C à 125°C)
- Une bonne résistance à la déformation
- Une très bonne flexibilité
- Une excellente adhésion aux matériaux
- Une excellente résistance aux solvants
- Une bonne résistance à l'absorption de l'eau
- De mauvaises propriétés isolantes
- Une bonne résistance à l'oxydation électrochimique

Les travaux de thèse de Sofiane Belaid ont montré que les HNBR (Hydrogenated acryloNitrile Butadiene Rubber) sont les meilleurs candidats pour une utilisation en batterie Lithium-Ion. La

Figure IV - 1 montre la formule chimique du HNBR. Ce liant a été choisi car il a été montré qu'il présentait une stabilité vis-à-vis de l'électrolyte ainsi qu'une stabilité électrochimique [76].



Figure IV - 1 : Formule chimique du HNBR

Ainsi, ce chapitre va s'intéresser à l'utilisation du liant HNBR au sein des cathodes : l'étude de ce liant dans les électrodes réalisées par voie solvant sera tout d'abord réalisée avant de s'intéresser au comportement des nouvelles générations d'électrodes réalisées par le procédé propre en voie sèche.

#### **1** LE LIANT HNBR EN VOIE SOLVANT

Les électrodes comprenant du HNBR en tant que liant ont été élaborées suivant le même procédé que celui décrit dans la paragraphe 1.2 du chapitre II. Des premiers essais ont été réalisés en utilisant le butan-2-one en tant que solvant, ce dernier étant connu comme l'un des solvants du HNBR. Une encre a pu être réalisée, toutefois, le butanone étant volatil, l'enduction de l'encre sur le collecteur de courant en aluminium n'a pas pu être effectuée correctement. Le N-méthyl-2-pyrrolidone a donc été utilisé, celui-ci pouvant également dissoudre le polymère HNBR. Les électrodes fabriquées sont décrites dans le Tableau IV - 1, qui comprend également les formulations comparatives des électrodes avec du PVDF.

Formulation	% de MA	% de Percolant	% de liant	Porosité %
5% HNBR	89	6	5	51-53
<b>16% HNBR</b>	70	14	16	48-50
<b>19% HNBR</b>	75	6	19	60-65
REFERENCE 5% PVDF	89	6	5	43-52
<b>16% PVDF</b>	70	14	16	48-52
20% PVDF	75	5,1	20	45-46

Tableau IV - 1 : Récapitulatif des formulations des électrodes comprenant du HNBR et rappel des électrodes de composition comparative contenant du PVDF

#### **1.1** Propriétés morphologiques

Tout d'abord, des images MEB ont été réalisées afin de comparer le comportement des liants (images réalisées avec une FEI Quanta 250). Si l'on compare les électrodes comprenant 5% de liant (PVDF avec la Figure IV - 2 et HNBR avec la Figure IV - 3), on constate que les charges ont l'air un peu plus compactées lorsque le liant HNBR est utilisé que lorsque c'est le liant référence PVDF. Cependant, on ne remarque pas un enrobage des charges beaucoup plus important, il est tout à fait possible de les distinguer, comme c'est le cas dans la Figure IV - 2 avec le liant PVDF. Le fait que les charges apparaissent plus resserrées permet de supposer que les espaces vides, créés par l'évaporation du solvant lors de l'étape de séchage de l'électrode et finalisés par le calandrage, sont plus petits qu'avec le PVDF. Il est possible que l'utilisation d'un élastomère permette un meilleur assemblage des charges les unes avec les autres



Figure IV - 2 : Image MEB d'une électrode 89/6/5 avec PVDF (vue de face)



Figure IV - 3 : Image MEB d'une électrode 89/6/5 avec HNBR (vue de face)

Les Figure IV - 4 et Figure IV - 5 montrent les images MEB réalisées avec les électrodes comprenant 16% de liant. Les deux clichés présentent de fortes similitudes, les charges se distinguent facilement et ne sont pas totalement enrobées par la liant, et ce, dans les deux cas. Cette fois, on retrouve la présence d'espaces vides pour les deux électrodes, et ceux-ci sont plus marqués qu'avec l'électrode comprenant 5% de liant HNBR. On aurait pu s'attendre à ce que le liant HNBR enrobe encore plus les charges vu son taux plus important. On peut supposer que le fait d'augmenter la quantité de liant HNBR perturbe l'assemblage. Cela peut également être dû au procédé de fabrication, qui n'est pas optimisé avec ce liant, ni à ce taux élevé.

D'autre part, on distingue beaucoup mieux les charges de percolant car celui-ci est présent à hauteur de 14% dans la composition. Ceci est en accord avec les clichés de l'électrode comprenant 15% de PVDF que l'on a pu observer dans le chapitre II.



Figure IV - 4 : Images MEB d'une électrode de formulation 70/14/16 avec liant PVDF



Figure IV - 5 : Images MEB d'une électrode de formulation 70/14/16 avec liant HNBR

#### 1.2 Propriétés électrochimiques

Des essais électrochimiques des performances initiales ont pu être menés pour les électrodes comportant 16% de liant. Les essais ont été effectués suivant le protocole décrit au paragraphe 2.2.1 du chapitre II. La Figure IV - 6 présente le cycle de charge et de décharge de ces électrodes à C/20. On constate tout d'abord, d'après le Tableau IV - 2, que la différence de potentiel est plus élevée dans le cas de l'électrode comprenant du HNBR avec une valeur de 0,42 V contre 0,053V avec le PVDF. Une raison expliquant cette valeur élevée peut être l'existence de résistances locales dues aux interactions liant-particules, étudiées par ailleurs dans le projet GREENELION. D'autre part, la capacité maximale en décharge observée est légèrement supérieure avec l'électrode de PVDF (160,1 mAh/g contre 155 mAh/g avec le HNBR). Cela peut également être expliqué par les interactions liants-particules.



Figure IV - 6 : Influence de la nature du liant pour une composition 70/14/16 sur le cycle (C/20 60°C de 2,5 à 3,65V)

		16% PVDF	16% HNBR
C/20	ddp (V)	0,053	0,42
(60°C, 2,5V à 3,65V)	capa max (mAh/g)	160,1	155

Lorsque l'on essaie de réaliser l'essai à C/5, l'électrode avec HNBR ne cycle pas, la charge s'interrompt seulement quelques minutes. Cela semble montrer qu'en augmentant la

vitesse de cyclage, le liant est moins stable au sein de l'électrode et ce même s'il a été vérifié que le liant seul était stable électrochimiquement [76]. Il serait intéressant de pouvoir optimiser la fabrication d'une électrode avec le liant HNBR afin d'examiner le fonctionnement électrochimique d'électrodes optimisées. Il faut également tenir compte du fait que les électrodes ont été testées après un certain temps. Bien que fabriquées à la même période, il se peut que le temps ait eu un impact plus important sur l'électrode comprenant du HNBR. Toutefois, elles présentent une capacité acceptable.

#### 1.3 Ascension capillaire

Les mêmes essais d'ascension capillaire qu'au chapitre précédent ont été menés avec les électrodes comprenant du HNBR. La Figue IV - 7 présente les résultats des rayons effectifs déterminés avec l'ascension capillaire de l'hexadecane (les courbes d'ascension capillaires de l'hexadecane sont en Annexe I).

L'utilisation de l'hexadecane montre qu'en augmentant la quantité de liant HNBR, le rayon reste constant (on passe de 13 nm à 12 nm), alors qu'en augmentant la quantité de liant PVDF, le rayon diminue fortement en passant de 18 nm à 4nm (confirmant la tendance dégagée au chapitre III). Bien que les images MEB n'aient pas montré des différences morphologiques importantes, l'ascension de l'hexadecane permet de constater que la nature du liant, polymère semi-cristallin ou élastomère a un impact sur la taille des rayons.



Figure IV - 7 : Valeurs des rayons effectifs obtenus par ascension capillaire en utilisant l'hexadecane

Si l'on regarde les courbes d'ascension capillaire de l'électrolyte (représentées avec les masses normalisées) afin d'en dégager la cinétique d'imprégnation en fonction de la nature du liant, on constate, sur la Figure IV - 8, que malgré des valeurs de rayons très différentes, les ascensions sont très proches et comparables. Toutefois, le modèle de Washburn ne peut pas être appliqué sur l'ensemble de la diffusion car elle n'est pas linéaire. En effet, les coefficients d'imprégnation obtenus avec l'électrolyte ont été déterminés sur des intervalles de temps limités. Les valeurs des coefficients d'imprégnation obtenus pendant les régimes linéaires sont de 4,9 x 10<sup>-4</sup> g.s<sup>-1/2</sup> avec le PVDF et 4,6 x 10<sup>-4</sup> g.s<sup>-1/2</sup> avec l'HNBR. Ces valeurs sont donc très proches contrairement aux rayons déterminés avec l'hexadecane, comme cela a été dit plus haut.



Figure IV - 8 : Courbes illustrant l'ascension capillaire de l'électrolyte au sein d'électrodes de formulation 70/14/16 avec des liants de différente nature (PVDF et HNBR)



Figure IV - 9 : Valeurs des coefficients d'imprégnation au sein des électrodes 70/14/16 avec VPDF et HNBR

Afin de comprendre pourquoi l'ascension capillaire de l'électrolyte au sein de ces électrodes est proche alors que les rayons ont des valeurs différentes, la rugosité des électrodes a été mesurée à l'aide du profilomètre Dektakt 150 de Veeco. La Figure IV - 10 montre les résultats obtenus. On constate que les rugosités obtenues avec les électrodes comprenant 16% de liant sont de 215 nm pour l'électrode avec PVDF et 235 nm pour l'électrode avec HNBR. Ces valeurs très proches confirment les résultats de l'ascension capillaire de l'électrolyte avec des propriétés des électrodes proches. Une des raisons pouvant expliquer les similitudes d'ascension capillaire de l'électrolyte malgré des rayons différents en hexadecane, peut alors être que l'affinité du liquide hexadecane est moins bonne avec le liant PVDF qu'elle ne l'est avec le HNBR.



Figure IV - 10 : Résultats de rugosité pour les éléctrodes comprenant du HNBR

Par ailleurs, si l'on étudie l'ascension capillaire de l'électrolyte en fonction de la quantité de HNBR contenue dans l'électrode, on constate, d'après les Figure IV - 11 et Figure IV - 12 que la diffusion est plus rapide au sein de l'électrode présentant plus de liant. Or, les rayons déterminés avec l'hexadecane sont sensiblement les mêmes. On peut supposer que l'électrolyte a une affinité avec cet élastomère : augmenter le taux de HNBR augmente forcément le contact électrolyte-liant ce qui peut suggérer que ce contact renforcé induit l'augmentation de la vitesse, comme on le constate avec la valeur du coefficient d'imprégnation pour l'électrode à 16%.

Par ailleurs, on constate que le régime linéaire de Washburn ne peut s'appliquer que sur des intervalles de temps limités, puisque les courbes présentent plusieurs changements de pente. L'équation de Washburn n'a donc été appliquée que partiellement à l'ascension capillaire, les résultats des coefficients d'imprégnation présentés en Figure IV - 12 ne sont donc pas forcément représentatifs de la cinétique dans l'ensemble des pores.



Figure IV - 11 : Courbes d'ascension capillaire de l'électrolyte au sein d'électrodes présentant des taux différents de HNBR



Figure IV - 12 : Valeurs des coefficients d'imprégnation au sein des électrodes comprenant des taux de HNBR différents

#### 1.4 Thermoporosimétrie

Des essais selon la méthode de thermoporosimétrie utilisant le cyclohexane ont également été menés avec les électrodes comprenant du HNBR ; les résultats sont présentés en Figure IV - 13 (les thermogrammes sont présentés en Annexe II). Comme cela a été le cas dans le chapitre III, les valeurs observées sont toutes supérieures à celles obtenues en appliquant la méthode de Washburn à l'ascension capillaire de l'hexadecane. Une des raisons pouvant expliquer cette différence est que le cyclohexane ne mouille pas les électrodes aussi bien que l'hexadecane et donc n'imprègne que les pores les plus grands. Les valeurs sont comprises dans un intervalle restreint avec 25 nm pour l'électrode comprenant 5% de liant HNBR et un rayon moyen de 31 nm avec 16% de liant. Ces résultats montrent que les pores les plus grands ont une taille similaire à ce qui est observé avec l'électrode de référence (rayon moyen de 29 nm). On peut par ailleurs noter, que l'influence montrée par les rayons effectifs des électrodes à HNBR s'applique puisque les rayons restent avec des valeurs proches, ce qui n'est pas le cas avec les électrodes comprenant du PVDF.

Ces essais permettent toutefois de conclure que les électrodes comprenant du HNBR et fabriquées suivant le même procédé que les électrodes avec PVDF ont des porosités du même type puisque la méthode de thermoporosimétrie est applicable, au moins aux pores de plus grande taille.



Figure IV - 13 : Comparaison des rayons de thermoporosimétrie et des rayons effectifs obtenus avec l'hexadecane

#### 1.5 Conclusion

Cette partie a donc montré que l'utilisation de l'élastomère HNBR est possible au sein d'électrodes positives, en utilisant le même procédé de fabrication qu'avec le PVDF. La morphologie des électrodes est sensiblement la même.

L'ascension capillaire donne des résultats différents : avec l'hexadecane, le taux de liant n'a pas d'influence sur les rayons effectifs déterminés avec des valeurs similaires : 13 nm pour 5% de liant et 12 nm avec 16% d'HNBR. Cependant, l'ascension est plus rapide avec l'électrode comprenant plus de liant. Le contact liant-électrolyte étant renforcé, il apparaît qu'une affinité entre les deux éléments permet l'imprégnation plus rapide. De plus, nous avons pu constater que le modèle de Washburn est applicable, mais sur des intervalles de temps limités concernant l'électrolyte, montrant là encore que ce modèle présente une certaine limite.

Par ailleurs, la méthode de thermoporosimétrie est également applicable à ces électrodes. Les rayons moyens mesurés sont à nouveau plus grands que ceux déterminés avec l'ascension capillaire, puisqu'ils sont de 25 nm pour 5% de HNBR et 31 nm avec 16% de HNBR. L'hypothèse selon laquelle ces résultats représentent les pores les plus grands du fait d'une mouillabilité moins importante avec le cyclohexane peut être renouvelée. On peut conclure que du fait de l'applicabilité de ces deux méthodes, les électrodes comprenant du PVDF ou du HNBR ont des porosités du même type.

Enfin, il serait intéressant de pouvoir optimiser le procédé de fabrication de ces électrodes en utilisant du HNBR. En effet, ces travaux ne se sont pas intéressés à ce procédé d'élaboration propre au HNBR. Il serait donc intéressant d'améliorer les différentes étapes, comme la dissolution du polymère ou l'étape de séchage, car elles peuvent avoir un impact sur l'électrode finale et donc influencer les résultats obtenus.

#### **2 ELECTRODES VOIE SECHE**

Cette partie s'intéresse à l'étude des électrodes réalisées par voie sèche vis-à-vis de la mouillabilité et de l'imprégnation par l'électrolyte. Ces électrodes ont été réalisées par Sofiane Belaid, dans le cadre de sa thèse.

#### 2.1 Le protocole de fabrication

Le procédé d'élaboration par voie sèche est une rupture technologique en comparaison avec les procédés de fabrication industriels évoqués dans le chapitre II. Cette nouvelle voie d'élaboration permet notamment de s'affranchir de l'utilisation de solvant, en l'occurrence le N-méthyl-2-pyrrolidone. Plusieurs brevets montrent que les acteurs industriels commencent à s'intéresser à ce type de méthode [77-81]. Le procédé de mise en œuvre utilisé est alors l'extrudeuse à la sortie de laquelle un film homogène fondu constitué de matière active, de percolant et de liant est obtenu.

Les électrodes caractérisées n'ont pas été préparées à l'aide d'une extrudeuse qui nécessite l'emploi de beaucoup de matières premières, mais à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600, illustré en 1 de la Figure IV - 14.



Figure IV - 14 : Procédé de fabrication d'une électrode en voie sèche

Cette figure montre les différentes étapes de la fabrication des électrodes positives : les matières premières (LiFePO<sub>4</sub>, percolant C65 et liant HNBR) sont introduites dans le mélangeur suivant certaines conditions déterminées. Le mélange obtenu est ensuite calandré dans une seconde étape afin d'obtenir un film d'épaisseur donnée, l'objectif étant fixé à 250 µm. Enfin la troisième étape correspond à l'adhésion du film au substrat collecteur d'aluminium. Le principal inconvénient de ce procédé est sa limitation en taux de charges : il est difficile d'atteindre des taux de matière active et de percolant aussi hauts que ceux présents dans une électrode réalisée via la voie solvant.

#### 2.2 Les premiers essais

Les premières électrodes fabriquées par cette nouvelle voie sèche ont une composition assez éloignée de la composition référence (89/6/5), avec **70% de matière active LiFePO**<sub>4</sub>, **14% de percolant et 16% de liant HNBR**. Il est en effet difficile du point de vue du procédé d'augmenter encore les taux des charges.

Ces électrodes présentent en outre des porosités de l'ordre de 10%, très faibles en comparaison avec les porosités visées qui sont comprises entre 30% et 40%, ou encore par rapport aux électrodes réalisées par voie solvant présentant des porosités comprises entre 45 et 55%. Enfin, les essais ont été réalisés sur des échantillons sans collecteur d'aluminium. En effet, l'étape d'adhésion n'étant pas optimisée, nous nous sommes intéressés au comportement de la cathode sans substrat.

Les essais d'ascension capillaire sont à nouveau réalisés sur des échantillons rectangulaires de 1,5 x 2cm, en mettant l'arête de l'échantillon en contact avec le liquide. La prise de masse du liquide au sein de l'échantillon est mesurée à l'aide de la microbalance, une fois le contact échantillon-liquide établi.

#### 2.2.1 Ascension capillaire avec l'hexadecane

Les électrodes voie sèche 70/14/16 ont été testées en ascension capillaire, tout d'abord avec l'hexadecane afin de déterminer le rayon effectif des pores, comme cela a été fait au chapitre III. Cependant, l'hexadecane ne diffuse pas au sein de la cathode, comme le

montre la Figure IV - 15. En effet, avec des électrodes fabriquées suivant la voie solvant, la prise de masse se situe entre 0,01 g et 0,018 g, contre moins de 0,005g dans ce cas. Par ailleurs, la prise de masse mesurée reste aléatoire. Visuellement, on constate que seul un ménisque s'est formé et a donc mouillé l'électrode sur sa base, au-dessus, la cathode est totalement sèche.



Figure IV - 15 : Evolution de la masse d'hexadecane au sein d'une électrode voie sèche 70/14/16 en fonction de la racine du temps

#### 2.2.2 Ascension capillaire avec l'électrolyte

L'ascension de l'électrolyte présente également des difficultés. Tout d'abord, visuellement, on constate également que le liquide ne diffuse pas au sein de l'électrode comme c'était le cas pour l'hexadecane. Cependant, si l'on regarde les courbes d'ascension, suivant la méthode Washburn, lorsque l'on trace l'évolution de la prise de masse en fonction de la racine du temps, on constate qu'une certaine prise de masse a lieu au sein de l'électrode, comme le montre la Figure IV - 16. Cependant, d'un essai à l'autre, les résultats ne sont pas reproductibles. En effet, les courbes a et b ont été réalisées avec deux échantillons de la même formulation, cependant, l'ascension est plus importante dans le cas de l'essai b. D'autre part, les courbes présentées ici ont une forme linéaire sur un petit intervalle, mais de nombreux essais donnaient des résultats aberrants, avec une prise de masse oscillant.



Figure IV - 16 : Evolution de la masse de l'électrolyte au sein de l'électrode 70/14/16 (voie sèche) en fonction de de la racine du temps (a et b, deux essais avec la même formulation)

On constate de plus que la prise de masse au début de l'essai est différente. Cependant, il y a à chaque fois une partie linéaire. On peut donc supposer que Washburn peut s'appliquer à ce type d'électrodes réalisées par voie sèche. Toutefois, les valeurs de rayons effectifs des pores ne peuvent pas être dégagées des courbes d'ascension capillaire, car la diffusion est faible et aléatoire, et donc aucun front linéaire ne peut être utilisé. Celuici est toujours proche du ménisque formé.

#### 2.2.3 Comparaison avec la voie solvant

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus en voie sèche avec ceux obtenus avec le procédé par voie solvant. Même si les valeurs des rayons effectifs ne peuvent pas être déterminées et que l'ascension n'est pas totale, on peut supposer que comme pour les électrodes voie solvant, le modèle de Washburn peut être appliqué sur un certain intervalle.

Il est intéressant de comparer les aspects de surface par microscopie électronique à balayage. Le cliché présenté Figure IV - 17 montre une image de l'électrode référence réalisée par voie solvant avec du PVDF (89/6/5). On voit bien qu'entre les différentes charges des espaces vides existent. L'électrode réalisée par voie sèche (82/8/10, Figure IV - 18) est tout à fait différente. Le liant est ici largement présent puisqu'il enrobe totalement les charges de LFP et de noir de carbone. De plus, le cliché représente une vue de coupe car la vue de face ne permet pas de distinguer ces aspects. Ces clichés confirment le fait que la porosité est bien trop faible dans le cas des électrodes voie sèche. De plus, l'enrobage par le liant étant très important, les espaces vides ne sont par nécessairement connectés les uns aux autres.



Figure IV - 17 : Images MEB d'une électrode 89/6/5 voie solvant (vue de face)



Figure IV - 18 : Images MEB d'une électrode 82/8/10 voie sèche (vue de coupe)

#### 2.3 Conclusion

En conclusion, ce procédé est une rupture technologique totale avec les procédés industriels qui existent actuellement. Il permet de s'affranchir de l'utilisation de solvants toxiques, ce qui est une avancée importante vers des techniques dites plus vertes. Cependant, les résultats traitant de l'imprégnation de l'électrode par un liquide ne sont pas satisfaisants. En effet, tout d'abord, l'hexadecane, considéré comme un liquide parfaitement mouillant ne diffuse pas au sein de ce type d'électrode, puisque seul un ménisque se forme à la base de l'échantillon. L'électrolyte a quant à lui un comportement différent au sein de ces électrodes. Même si visuellement, aucune ascension n'est observée, il est constaté d'après la mesure de prise de masse, que cette dernière augmente, supposant donc que l'électrolyte imprègne l'échantillon de façon limitée. On peut donc supposer qu'une certaine diffusion existe, cependant celle-ci est loin d'être totale. Toutefois d'après ces premiers résultats, un régime de Washburn semble pouvoir être appliqué.

Ces résultats sont dus à un problème de porosité : ce taux de l'ordre de 10% est trop faible pour que l'imprégnation par l'électrolyte soit réalisée dans de bonnes conditions. Les charges sont enrobées par le liant qui ne laisse que peu d'espaces vides, empêchant une connexion entre ces espaces. Le challenge de ce projet est donc de pouvoir créer cette porosité, qui est trop éloignée de celle existant avec les électrodes réalisées par voie solvant.

#### **3 NOUVELLES FORMULATIONS**

Les premières électrodes réalisées par voie sèche présentent comme nous l'avons vu des résultats d'imprégnation par un liquide médiocres. Ce problème provient de la porosité de ces cathodes qui n'atteint que 10% contre des porosités visées de l'ordre de 30 à 40%. Les électrodes réalisées par voie solvant ont un taux de porosité finale compris entre 45 et 55%, bien plus élevé que pour les électrodes réalisées en voie sèche. C'est pour cela qu'il a été choisi d'ajouter un additif. Celui-ci doit pouvoir aider à la création de porosité sans pour autant intervenir au niveau des autres propriétés de l'électrode. La porosité est mesurée de la même façon que dans le chapitre 2, en mesurant l'épaisseur de l'électrode et en utilisant les équations II-1 et II-2.

#### 3.1 L'additif

L'additif choisi permet de créer des espaces vides au sein des électrodes positives. Pour ce faire, l'agent additif est ajouté avec les matières premières dans le mélangeur. C'est au cours d'une étape supplémentaire qu'il va être éliminé créant ainsi de la porosité ; cette étape vient après l'étape 3 de presse indiquée dans la Figure IV - 14. Après cette étape, on sait que l'agent n'est donc plus présent au sein de l'électrode. La nature de l'additif ne sera pas détaillée dans ce manuscrit.

#### 3.1.1 Premiers essais

Les nouvelles électrodes qui ont été caractérisées ont une composition de 76% de matière active LiFePO<sub>4</sub>, 5% de noir de carbone et 19% de liant HNBR, la porosité est de l'ordre de 40%. L'additif est ajouté dans des proportions confidentielles. Par ailleurs, l'étape d'adhésion ayant été optimisée, les essais ont pu être réalisés sur l'électrode complète, comprenant aussi le collecteur de courant.

Nous avons étudié le comportement de l'électrolyte à la surface de l'électrode en réalisant un dépôt de goutte, en Figure IV - 19. On peut remarquer, qu'entre les images a et b, correspondant à l'électrode voie sèche avant et après élimination de l'additif, l'électrolyte s'étale mieux à la surface de l'électrode. En effet, après l'élimination, l'angle de contact entre l'électrolyte et l'électrode est semblable à celui observé avec une électrode voie
solvant classique (Figure IV - 19-c). Il semble donc qu'avec un taux de porosité plus important et plus proche de celui d'une électrode voie solvant, l'additif n'influence plus l'étalement de l'électrolyte à la surface de la cathode voie sèche. Cette dernière a donc un comportement similaire à une électrode voie solvant classique. Cela valide une fois de plus l'utilisation de cet agent.



Figure IV - 19 : Mesure d'angles de contact à la surface d'électrode voie sèche et voie solvant

Des essais d'ascension capillaire de l'hexadecane ont été réalisés sur les électrodes avec additif éliminé ou non. Dans le cas où l'additif n'a pas été éliminé, la porosité est nulle, on ne devrait donc pas observer d'ascension. La Figure IV - 20 montre la prise de masse d'hexadecane au sein de l'électrode contenant toujours l'additif. On constate que le comportement est totalement aléatoire et présente même une aberration, la masse diminuant puis augmentant à nouveau. De plus, on reste dans un intervalle très faible avec un maximum de 0,004 g d'hexadecane. Cela confirme le fait qu'il n'y a pas de porosité au sein de l'électrode. Le ménisque a par ailleurs du mal à se former induisant des perturbations.



Figure IV - 20 : Ascension capillaire de l'hexadecane au sein d'une électrode voie sèche 82/9/9 avant élimination de l'additif

Après élimination de l'additif, le même essai de diffusion avec l'hexadecane est réalisé sur un échantillon de formulation similaire. Celui-ci est représenté en Figure IV - 21. On constate que la prise de masse est faible avec une valeur maximale de 0,0064mg. Visuellement, on constate que le liquide a un peu diffusé au sein de l'électrode, cependant la diffusion reste limitée et de plus présente quelques perturbations. A titre indicatif, l'ascension capillaire de l'hexadecane au sein de l'électrode de référence en PVDF (composition 89/6/5) est représentée. Les courbes ne peuvent pas être comparées de façon quantitatives car la hauteur du front de diffusion n'est pas la même de même que les taux de porosité. Cependant, on peut voir avec les résultats obtenus pour l'électrode réalisée par voie sèche et dont l'additif a été éliminé que celle-ci ne présente pas encore des propriétés satisfaisantes et proches de ce que l'on obtient avec les électrodes actuelles. Toutefois, on peut constater que l'ascension capillaire, une fois l'additif éliminé, est meilleure qu'auparavant, et est également meilleure que lors des toutes premières électrodes réalisées par voie sèche sans additif (Figure IV - 15). Ces premiers essais avec cet additif sont donc encourageants, cependant il apparaît que le procédé de fabrication doit être optimisé pour obtenir des résultats plus satisfaisants pouvant se rapprocher des résultats obtenus avec la voie solvant et le liant classique PVDF.



Figure IV - 21 : Comparaison de l'ascension capillaire de l'hexadecane dans une électrode voie solvant (89/6/5, PVDF) et une électrode voie sèche (82/9/9)

#### 3.1.2 Dernière composition

De nouvelles électrodes ont été réalisées après avoir optimisé le procédé, il s'agit de la composition finale avec **82% de matière active LiFePO<sub>4</sub>, 9% de noir de carbone et 9% de liant HNBR**, et ce avec une porosité comprise entre 37% et 40%.

Il est intéressant tout d'abord de regarder l'aspect de la surface des électrodes par microscopie électronique à balayage (modèle FEI Quanta 250) afin de savoir si l'on observe des espaces vides comme pour une électrode voie solvant et contrairement aux premiers essais par voie sèche. La Figure IV - 23 montre bien que l'élimination de l'agent additif permet de réaliser des espaces. On constate des différences d'aspect avant et après l'élimination : avant cette étape, les charges de LiFePO<sub>4</sub> et de percolant sont toutes enrobées de liant (Figure IV - 22), et on ne peut pas les distinguer seules alors qu'après élimination, les charges ont un aspect proche de ce que l'on peut observer avec une électrode réalisée par voie solvant (image a de la Figure IV - 18). Par ailleurs, même s'il ne s'agit pas de la même composition que lors des premiers essais (où l'on avait 76/5/19), ces images MEB confirment les résultats que l'on avait obtenus, avec aucune ascension de l'hexadecane lorsque l'additif est encore présent.



Figure IV - 22 : Image MEB d'une électrode voie sèche de formulation 82/9/9 avant élimination de l'additif (vue de face)



Figure IV - 23 : Image MEB d'une électrode voie sèche de formulation 82/9/9 après élimination de l'additif (vue de face)

Le substrat utilisé est un collecteur de courant en aluminium coaté carbone (noté Al/C). Il s'agit d'un choix effectué dans le cadre global du projet. Les courbes d'ascension de l'hexadecane et de l'électrolyte sont représentées en Figure IV - 24 et Figure IV - 25-(a). On

constate que l'ascension comporte dans les deux cas une partie linéaire, ce qui montre qu'avec ces nouvelles électrodes, le régime de Washburn peut s'appliquer à la fois avec l'hexadecane et l'électrolyte.



Figure IV - 24 Ascension capillaire de l'hexadecane au sein d'une électrode 82/9/9 substrat Al/C réalisée par voie sèche

Toutefois, dans les deux cas, l'ascension n'est pas totale d'après une observation visuelle. Le front de diffusion est plus haut que sur tous les essais précédents et est illustré par la Figure IV - 25-b.

Ces nouveaux résultats montrent que la formulation doit encore être optimisée afin d'obtenir une porosité permettant l'ascension capillaire totale d'un liquide au sein des électrodes.



Figure IV - 25 : Ascension capillaire d'électrolyte au sein d'électrode voie sèche 82/9/9 avec additif éliminé et substrat d'aluminium coaté carbone. Courbe (a) et image de l'échantillon et de l'arrêt du front de diffusion de l'électrolyte (b)

#### 3.2 L'agent réticulant

Avec les dernières formulations, nous avons donc constaté que de la porosité avait été créée, permettant la diffusion de l'électrolyte au sein de l'électrode. Cependant, l'hexadecane présente encore des difficultés à imprégner uniformément l'échantillon, ce qui montre que les électrodes fabriquées peuvent encore être améliorées pour atteindre un comportement similaire aux électrodes fabriquées par voie solvant, qui elles présentent un comportement optimal. C'est pourquoi de nouvelles électrodes ont été réalisées en ajoutant un agent réticulant à l'étape de mélangeage. La réticulation est souvent utilisée pour stabiliser chimiquement et thermiquement un polymère, en créant un réseau tridimensionnel. L'agent employé est le DicumylPeroxide (DCP) qui va réticuler suivant un mécanisme radicalaire décrit en Figure IV - 26. La stabilité de l'HNBR réticulé a été validée par les travaux de M. Belaid.



Figure IV - 26 : Mécanisme radicalaire de réticulation par DCP (thermique)

#### 3.2.1 Ascension de l'hexadecane

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.2, l'ascension n'est pas totale pour une électrode avec additif mais sans réticulation (Figure IV - 24). En effectuant le même essai de diffusion au sein de l'électrode réticulée, on observe cette fois une ascension totale. La comparaison des rayons effectifs de pores déterminés à l'aide de cette ascension est indiquée en Figure IV - 27. Dans le cas de l'électrode sans réticulation, le rayon a été déterminé en utilisant la mesure de la hauteur de front. On constate que le rayon est plus faible pour l'électrode réticulée puisque l'on a un rayon de 84 nm contre 114 nm sans réticulation. Il apparaît donc qu'effectuer une réticulation au sein de l'électrode induit une diminution de la taille du rayon. Il est difficile de conclure quant aux raisons de cette influence, on peut penser que la formation d'un réseau structure le liant au sein de

l'électrode, d'autant plus que l'écart-type des valeurs est plus faible avec l'électrode réticulée.



Figure IV - 27 : Influence de la réticulation sur la taille des rayons déterminés avec l'ascension capillaire de l'hexadecane

#### 3.2.2 Ascension de l'électrolyte

De même qu'avec l'hexadecane, l'ascension capillaire de l'électrolyte n'est pas complète (Figure IV - 25-b). Dans le cas d'une électrode réticulée, l'ascension est visuellement totale, ce qui semble indiquer que la vulcanisation de l'élastomère HNBR permet, en plus de l'utilisation de l'additif, d'améliorer l'ensemble des pores. On peut comparer les ascensions capillaires avec et sans réticulation. La Figure IV - 28 est représentée avec la masse et non la masse normalisée car les échantillons proviennent de la même électrode et présentent les mêmes compositions et taux de porosité. Le volume pouvant être rempli par le liquide est donc le même. Dans les deux cas, l'ascension est linéaire validant l'utilisation du modèle de Washburn. L'ascension, en termes de prise de masse, est bien supérieure avec l'échantillon réticulé. Par ailleurs, la vitesse d'ascension, indépendamment de la hauteur finale d'ascension, est supérieure pour l'électrode vulcanisée avec une valeur de 3,1 x  $10^{-4}$  g.s<sup>-1/2</sup> lorsque l'électrode n'est pas réticulée. Cette cinétique plus élevée confirme le fait que la réticulation du liant semble permettre l'obtention de pores plus connectés les uns aux autres.



Figure IV - 28 : Influence de la présence de réticulant sur l'ascension capillaire de l'électrolyte, courbes d'ascension (a) et valeurs des coefficient d'imprégnation en g.s<sup>- $\frac{1}{2}$ </sup> (b)

Une des raisons pouvant expliquer le fait que la réticulation permet d'améliorer l'imprégnation est le fait que le DCP amène des liaisons polaires. En effet, l'électrolyte ayant des composés polaires, celui-ci pourrait donc avoir plus d'affinités avec l'électrode réticulée. Afin de savoir si l'électrode réticulée est plus polaire, nous avons déposé des gouttes d'eau à la surface de deux électrodes non réticulée et réticulée (Figure IV - 29). Les deux images ne montrent pas de grandes différences entre les angles. La mesure donne un angle de contact de 104° pour l'électrode non réticulée et 117° avec réticulation. Contrairement à ce qui aurait pu être attendu, l'eau est encore moins mouillante avec l'électrode élaborée avec du DCP, ce qui montre que celle-ci n'est pas plus polaire que l'électrode non réticulée.



Non réticulée  $\theta_{moyen} = 104^{\circ}\pm 2$ Réticulée  $\theta_{moyen} = 118^{\circ}\pm 2$ Figure IV - 29 : Image d'un dépôt de goutte d'eau à la surface d'un électrode voie sèche 82/9/9 non réticulée (a) et réticulée (b)

L'affinité du DCP à l'électrolyte n'explique donc pas pourquoi l'ascension devient totale lorsque l'électrode est réticulée. On peut faire une supposition liant ce phénomène au fait que le HNBR a une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (elle est de -30°C [82]) et qu'il présente un comportement viscoélastique non négligeable. On peut donc se demander si la porosité est stable ou si le HNBR va bouger au cours du temps au sein de l'électrode et refermer cette porosité créée par élimination de l'additif. La réticulation pourrait alors empêcher ce phénomène.

D'autre part, un autre phénomène est à envisager lorsque l'on réticule : des produits volatils se dégagent et peuvent également former de la porosité. Ces deux phénomènes peuvent entrer en jeu pour permettre d'obtenir une ascension de liquide au sein de l'électrode qui fonctionne.

#### 3.3 Le collecteur de courant

Cette partie s'intéresse à l'influence du collecteur de courant sur les phénomènes d'imprégnation. Les formulations précédentes ont été réalisées avec un collecteur de courant en aluminium présentant une couche de carbone alors que les électrodes fabriquées en voie solvant ont été faites avec un collecteur en aluminium simple. Les formulations étudiées sont réticulées et l'additif a été activé afin d'être dans les conditions optimales étudiées précédemment.

#### 3.3.1 Ascension de l'hexadecane

L'ascension de l'hexadecane au sein des électrodes présentant un substrat aluminium simple ou aluminium coaté carbone est à chaque fois complète visuellement. Les valeurs de rayons effectifs des pores déterminées à l'aide de l'équation de Washburn sont indiquées en Figure IV - 30. Le rayon est légèrement supérieur dans le cas de l'échantillon réticulé avec 84 nm contre 78 nm sans réticulation. Compte tenu des barres d'erreurs, ces résultats sont très proches et ne montrent aucune influence sur la taille effective des pores. Ce résultat était attendu, car le substrat collecteur n'agit pas sur la formation de la porosité.



Figure IV - 30 : Influence de la nature du collecteur sur le rayon effectif des pores déterminé par l'ascension capillaire de l'hexadecane

#### 3.3.2 Ascension de l'électrolyte

Dans le cas de l'électrolyte, l'ascension capillaire est à nouveau totale par observation visuelle. De nouveau les courbes d'ascension capillaire peuvent être comparées avec les masses réelles et non pas les masses normalisées.

On constate que les ascensions sont très proches. L'ascension semble un peu plus rapide dans le cas de l'électrode avec le substrat d'aluminium, notamment car la formation du ménisque est plus rapide; celle-ci est suivie du régime de Washburn de vitesse comparable à celle observée avec l'échantillon présentant le substrat Al/C. En effet, les coefficients d'imprégnation sont 3,1 x 10<sup>-4</sup> g.s<sup>-1/2</sup> pour les électrodes de substrat Al/C et Al. Compte tenu des barres d'erreurs, il apparaît que les résultats ne montrent aucune influence du collecteur de courant sur la cinétique d'ascension. Il est difficile de déterminer les raisons pour lesquelles la formation du ménisque est différente, cependant cette période est compliquée à analyser car la coupe de l'échantillon peut notamment entrer en compte et celle-ci, bien que toujours réalisée de la même façon, peut présenter des différences aléatoires.



Figure IV - 31 : Influence du type de collecteur sur l'ascension capillaire de l'électrolyte. Courbes d'ascension (a) et coefficient d'imprégnation en g.s<sup>-1/2</sup> (b)

#### 3.4 Conclusions : Comparaison avec l'électrode de référence voie solvant

Il est intéressant de comparer les résultats d'imprégnation obtenus pour les formulations finales en voie sèche avec les résultats des électrodes voie solvant et notamment de l'électrode de référence. La Figure IV - 32 compare les deux ascensions avec les masses normalisées. On peut noter qu'au départ la formation du ménisque est beaucoup plus rapide avec la voie solvant que pour l'électrode fabriquée sans solvant. Il est difficile de conclure à une influence du liant sur ce premier intervalle de temps car différents paramètres entrent en jeu, tels que la découpe de l'échantillon. Cependant, on constate que lorsque le régime linéaire est atteint, les cinétiques d'imprégnation sont assez proches (les pentes sont assez similaires), même si la cinétique d'imprégnation reste légèrement supérieure pour l'électrode référence. La diffusion se termine plus vite avec l'électrode voie sèche, notamment grâce à la formation rapide du ménisque et à la cinétique légèrement supérieure.

Ces différences peuvent être dues à plusieurs paramètres. Le premier est que la composition est différente : les taux de matières premières sont différents et le liant est de nature différente. L'autre paramètre important provient des pores. En effet, ces derniers sont créés de façon différente. Dans le cas de l'électrode élaborée en utilisant du N-méthyl-2-pyrrolidone, les espaces vides sont créés lorsque le solvant s'évapore pendant l'étape de séchage. La porosité globale est ensuite fixée lors du calandrage. Pour l'électrode réalisée par voie sèche, le calandrage est préalable à la création des pores ; ces derniers apparaissent lors de l'élimination de l'additif, étape différente de l'évaporation du solvant.



Figure IV - 32 : Comparaison en masse normalisée de l'ascension capillaire de l'électrolyte au sein d'électrode voie solvant référence (89/6/5 avec PVDF) et voie sèche 82/9/9 (HNBR)

Malgré ces résultats légèrement plus faibles que ceux de l'électrode de référence proche des formulations industrielles actuelles, la mise en place de ce nouveau procédé a permis de créer des électrodes présentant des propriétés d'imprégnation par l'électrolyte très intéressantes et proches des résultats actuels. Il apparaît d'une part que l'utilisation de l'additif avec son élimination permet de créer de véritables pores au sein de l'électrode ; d'autre part, la réticulation avec du DCP permet de structurer le liant HNBR et d'obtenir une imprégnation totale.

Il est à noter que ce chapitre ne présente pas de résultats utilisant la méthode de thermoporosimétrie. Des essais ont été réalisés avec ces électrodes, cependant, aucun résultat n'a pu en être tiré car les thermogrammes ne présentent aucun pic correspondant au cyclohexane confiné dans les pores. Cette absence de résultats montre qu'il existe une différence entre les électrodes réalisées par voie sèche et par voie solvant. On peut se demander si l'homogénéité des électrodes voie sèche est du même type qu'en voie solvant. En effet, peut-être qu'à cause du procédé de fabrication, un gradient de concentration de particules existe. Des particules présentes dans les pores peuvent peut-être bloquer le cyclohexane à l'extérieur des pores car le liquide n'entre pas par capillarité contrairement aux essais suivant la méthode de Washburn.

#### **4 CONCLUSION**

Pour conclure, ce chapitre a permis d'étudier tout d'abord l'utilisation d'un nouveau type de liant au sein des cathodes, l'élastomère HNBR. Bien que stable électrochimiquement quand il est utilisé seul, les premiers essais en électrode ont montré qu'en augmentant la vitesse de cyclage, l'électrode avec HNBR n'était pas assez stable. L'étude de l'ascension capillaire a montré qu'en utilisant de l'hexadecane comme liquide parfaitement mouillant, le rayon effectif des pores n'est pas modifié en augmentant le taux de liant avec des valeurs de 13 nm à 5% et 12 nm pour un taux de 16%. Toutefois, l'ascension avec l'électrolyte est plus rapide lorsque le taux de HNBR est supérieur. De plus, le modèle de Washburn ne peut s'appliquer sur l'ensemble de l'intervalle de temps de l'ascension de l'électrolyte, car celle-ci ne présente pas une diffusion globale linéaire. Par ailleurs, la méthode de thermoporosimétrie est à nouveau applicable avec des valeurs de rayons moyens de 25 nm pour 5% de liant et 30 nm pour 16%, qui représentent les capillaires de diamètre plus élevé dans la modélisation des pores par un ensemble de cylindres. Ces valeurs sont dans un intervalle proche, suggérant que les pores de grandes tailles sont similaires pour les deux formulations.

Le fait que ces deux méthodes soient applicables montre que la nature du liant (polymère semi-cristallin ou élastomère) ne modifie pas la nature de la porosité.

Par ailleurs, l'imprégnation de cathodes élaborées suivant une nouvelle méthode de fabrication et ce liant HNBR a été caractérisée. Cette méthode est en rupture technologique avec les méthodes actuelles, notamment car elle s'affranchit de l'utilisation de solvant afin de diminuer l'impact du procédé sur l'environnement. De ce fait, plusieurs étapes ont été nécessaires afin de parvenir à des résultats comparables à ce que l'on obtient actuellement avec les électrodes issues de la voie solvant. Les premiers essais en mélangeur interne en utilisant uniquement les matières premières LFP, percolant et liant n'ont pas permis d'obtenir des électrodes au sein desquelles l'électrolyte puisse diffuser. Le problème provenait en effet d'une porosité beaucoup trop faible de l'ordre de 10% contre au minimum 30% pour les électrodes fabriquées par voie solvant voire 50% pour celles fabriquées pour cette étude.

Par la suite, c'est la raison pour laquelle des électrodes utilisant de nouveaux produits ajoutés aux matières premières ont été caractérisées. Ainsi l'utilisation d'un additif introduit avec les autres matériaux, puis éliminé au cours de l'ultime étape de fabrication, permet de créer cette porosité. L'optimisation du procédé a de plus permis d'augmenter le taux de charges pour obtenir des électrodes de composition 82/9/9. Une imprégnation par l'électrolyte est possible cependant elle n'est pas totale.

C'est l'ajout supplémentaire d'amorceur permettant la réticulation qui permet d'obtenir des résultats satisfaisant. En effet, la diffusion au sein d'une électrode réticulée fabriquée avec l'additif est totale. L'hexadecane donne un rayon de l'ordre de 84 nm, contre 18 nm pour une électrode comprenant 5% de liant PVDF et fabriquée par voie solvant. Le rayon est donc beaucoup plus important, indiquant que les porosités sont tout à fait différentes. L'ascension de l'électrolyte est également un peu moins rapide cependant, elle reste tout à fait comparable.

En conclusion, malgré des pores différents indiqués par des ascensions capillaires de l'hexadecane donnant des rayons effectifs éloignés, ainsi qu'un comportement en thermoporosimétrie différent, montrant que le liant doit peut-être introduire un gradient de matière, les électrodes fabriquées suivant ce nouveau procédé innovant peuvent être imprégnées totalement par l'électrolyte.

## **CONCLUSION GENERALE**

### **Conclusion générale**

Ces travaux de thèse avaient pour objectif de mettre en place une méthode afin de caractériser l'imprégnation d'une électrode positive par l'électrolyte. C'est dans ce but que la méthode de Washburn a été choisie. Cette étude s'est ainsi portée sur l'influence de la composition des électrodes sur cette imprégnation en faisant varier les taux de matière active, d'agent conducteur ou de liant.

Tout d'abord, nous avons étudié les caractéristiques des électrodes formulées, suivant un procédé utilisant un solvant. Les propriétés morphologiques sont faiblement impactées par la variation de composition. Les propriétés conductrices et électrochimiques sont, elles, modifiées : augmenter le taux de carbone améliore les propriétés conductrices mais les performances initiales sont vite diminuées après deux cycles de charge et décharge. A 10% en liant PVDF, l'électrode présente de propriétés pertinentes quant à une utilisation en batterie, cependant augmenter encore ce taux fait diminuer ces propriétés ainsi que le comportement mécanique de l'électrode.

La méthode de Washburn a donc ensuite été appliquée avec le liquide pur hexadecane, au cours d'une première étape. Ce liquide a été choisi car il présente une faible tension de surface, ce qu'il fait qu'il peut être considéré comme totalement mouillant, et ce n'est pas un liquide volatil. Son ascension au sein des électrodes a permis d'obtenir des valeurs de rayons effectifs des pores qui d'après Washburn peuvent être modélisées comme un ensemble de tubes capillaires. L'électrode de référence a, d'après cette méthode, un rayon effectif de l'ordre de 18 nm. Il a été montré que la composition de l'électrode a un impact sur la taille des pores, cependant, de nombreux paramètres entrent en jeu et il est difficile de dégager une tendance liant la taille des rayons à la composition.

Dans un second temps, les cinétiques d'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte ont été suivies en déterminant le coefficient d'imprégnation selon l'équation de Washburn. Quelle que soit la formulation de l'électrode, l'ascension n'est pas linéaire sur l'ensemble de la diffusion, cependant des régimes de Washburn sont tout de même observés, permettant d'analyser de manière qualitative les cinétiques d'imprégnation. Ces travaux ont par ailleurs montré une limite dans l'utilisation de la méthode de Washburn : la diffusion de l'hexadecane, liquide pur, suit tout à fait l'équation de Washburn, cependant, l'électrolyte, mélange de plusieurs liquides et de sel dissous, imprègne l'électrode de façon moins linéaire. La méthode de Washburn n'est donc applicable que sur certains intervalles de temps et non sur l'ensemble de l'ascension. Il pourrait être pertinent de réaliser ces essais en s'affranchissant de la présence d'air qui a une influence sur l'électrolyte.

La méthode de thermoporosimétrie a ensuite été utilisée avec le cyclohexane en tant que liquide pouvant être confiné dans les pores. Cette méthode a mis en évidence des rayons moyens de pores dont les valeurs sont supérieures à celles obtenues avec l'ascension capillaire de l'hexadecane, puisqu'elles sont comprises dans un intervalle entre 23 et 30 nm.

Il serait intéressant de mettre en place une étude des pores par thermoporosimétrie en utilisant un autre liquide pur, par exemple un liquide entrant dans la composition d'un électrolyte liquide, comme le diméthyl carbonate dont la température de fusion est 4,6°C.

La dernière étude de ces travaux a porté sur la caractérisation de l'imprégnation d'électrodes élaborées suivant un procédé innovant et plus propre vis-à-vis de l'environnement en s'affranchissant de l'utilisation de solvant. Les premières électrodes réalisées avec du HNBR ont montré que le challenge de ce nouveau procédé était de fabriquer des électrodes avec une porosité, car avec un taux de 10% de porosité, aucune ascension de liquide n'était possible au sein de ces électrodes. L'ajout d'un additif au mélange a permis de résoudre ce problème : au cours d'une ultime étape, cet agent est éliminé créant ainsi des espaces vides. Les caractérisations des différentes formulations ont conclu qu'afin d'optimiser la diffusion de l'électrolyte au sein de l'électrode, une réticulation du liant HNBR doit être effectuée. Elle permet de stabiliser la morphologie des électrodes et donc de stabiliser les espaces poreux. Il serait donc intéressant de regarder la morphologie d'électrodes avec et sans réticulation après quelques temps pour savoir si les pores évoluent et se referment au cours du temps sans l'action de l'agent réticulant. Par ailleurs, les travaux ont montré que la nature du collecteur de courant n'influençait pas l'imprégnation

L'électrode finale est donc composée de 82% de LiFePO4, 9% de noir de carbone et 9% de liant HNBR avec l'ajout d'1% d'agent réticulant et d'un collecteur en aluminium

comprenant une couche de carbone. Elle présente de plus une porosité d'environ 40%. Avec une taille de rayon effectif de l'ordre de 84 nm, les pores sont plus grands que pour une électrode fabriquée suivant la voie solvant, toutefois, l'imprégnation observée est du même type dans les deux cas : les électrodes fabriquées suivant ce procédé sec innovant sont totalement imprégnées par l'électrolyte.

Enfin, ces travaux ont porté sur la diffusion de l'électrolyte au sein des électrodes positive suite au contact du liquide au niveau de l'arête de l'électrode. Or, lors de l'assemblage de la batterie, l'électrolyte liquide est injecté au sein de la batterie où les électrodes et le séparateur ont déjà été introduits. Cette injection implique une force supplémentaire ainsi que la présence d'un excès de liquide dans la batterie, qui n'ont pas été pris en compte lors de cette étude. Afin d'avoir des informations plus globales sur l'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte dans une batterie, il serait donc intéressant d'étudier ces phénomènes.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- 1. Etacheri, V., et al., *Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review.* Energy & Environmental Science, 2011. **4**(9): p. 3243-3262.
- 2. Aurbach, D., et al., *Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries.* Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(4): p. 1274-1279.
- 3. Ikeda, H., Narukawa, and H. Nakashima, (1981). Japan. n° Japanese Patent 1769661
- 4. Amalraj, S.F. and D. Aurbach, *The use of in situ techniques in R&D of Li and Mg rechargeable batteries.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(5): p. 877-890.
- 5. Abraham, K.M., D.M. Pasquariello, and D.A. Schwartz, *PRACTICAL RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES*. Journal of Power Sources, 1989. **26**(1-2): p. 247-255.
- 6. Kamali, A.R. and D.J. Fray, *Review on Carbon and Silicon Based Materials as Anode Materials for Lithium Ion Batteries.* Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2010. **13**(2): p. 147-160.
- Albertus, P., et al., II. A combined model for determining capacity usage and battery size for hybrid and plug-in hybrid electric vehicles. Journal of Power Sources, 2008. 183(2): p. 771-782.
- 8. Tang, Y., et al., *Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium ion batteries.* Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(33): p. 5980-5984.
- 9. Markovsky, B., et al., On the Electrochemical Behavior of Aluminum Electrodes in Nonaqueous Electrolyte Solutions of Lithium Salts. Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(4): p. A423-A429.
- 10. AK, P., N. KS, and G. JB, *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries.* J. Electrochem. Soc., 1997. **144**: p. 1188.
- 11. S-Y, C., B. JT, and C. Y-M, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes.* Nat. Mater., 2002. **1**: p. 123.
- 12. Zhang, W.-J., *A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithiumion batteries.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 13-24.
- 13. Zaghib, K., et al., *Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium recheargeable batteries: Status and trends.* Journal of Power Sources, 2013. **232**: p. 357-369.
- 14. Fergus, J.W., *Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 939-954.
- 15. Albertus, P., J. Christensen, and J. Newman, *Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2009. **156**(7): p. A606-A618.
- 16. Whitacre, J.F., et al., *Dual active material composite cathode structures for Li-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 528-536.
- 17. Kim, S.B., et al., *Preparation and cycle performance at high temperature for Li Ni0.5Co0.2Mn0.3 O-2 coated with LiFePO4.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(6): p. 919-922.
- 18. Spahr, M.E., et al., *Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3404-3413.

- Hong, J.K., J.H. Lee, and S.M. Oh, *Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO2 composite cathodes.* Journal of Power Sources, 2002. **111**(1): p. 90-96.
- 20. Dominko, R., et al., *The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries.* Journal of Power Sources, 2003. **119**: p. 770-773.
- 21. Li, X.L., et al., *The Comparison of Carbon Conductive Additives with Different Dimensions on the Electrochemical Performance of LiFePO4 Cathode.* International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**(8): p. 7111-7120.
- 22. Guy, D., B. Lestriez, and D. Guyomard, *New composite electrode architecture and improved battery performance from the smart use of polymers and their properties.* Advanced Materials, 2004. **16**(6): p. 553-+.
- 23. lestriez, B., *Critical roles of polymer binders for Li-Ion batteries (and supercapacitors)*. 2013: Gargnano Italy.
- 24. Amatucci, G.G. and N. Pereira, *Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices.* Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(4): p. 243-262.
- 25. Bonnet, A., A. Lapprand, and P. Sebire, *VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER FUNCTIONALIZED BY RADIATION GRAFTING OF AN UNSATURATED POLAR MONOMER* (2010). United States. n°
- 26. Babinec, S., et al., *Composite cathode structure/property relationships*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 508-514.
- 27. Tarascon, J.M. and D. Guyomard, *New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li1+xMn2O4/carbon Li-ion cells.* Solid State Ionics, 1994. **69**(3–4): p. 293-305.
- 28. Xu, K., *Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries.* Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4303-4417.
- 29. Markevich, E., V. Baranchugov, and D. Aurbach, *On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5 V Li ion batteries.* Electrochemistry Communications, 2006. **8**(8): p. 1331-1334.
- 30. Appetecchi, G.B., et al., *Room temperature lithium polymer batteries based on ionic liquids.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(16): p. 6703-6709.
- 31. Aurbach, D., et al., A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate dimethyl carbonate mixtures. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(12): p. 3809-3820.
- 32. Yoshio, M., R.J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*, ed. S.a. Technologies. 2009.
- 33. Suzuki, et al., *LITHIUM ION BATTERY* (2006). Japan. n° JP3893627
- 34. Dias, F.B., L. Plomp, and J.B.J. Veldhuis, *Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries.* Journal of Power Sources, 2000. **88**(2): p. 169-191.
- 35. Armand, M., *THE HISTORY OF POLYMER ELECTROLYTES.* Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 309-319.
- Berthier, C., et al., *MICROSCOPIC INVESTIGATION OF IONIC-CONDUCTIVITY IN ALKALI-METAL SALTS POLY(ETHYLENE OXIDE) ADDUCTS*. Solid State Ionics, 1983. **11**(1): p. 91-95.
- 37. Jiang, Z., B. Carroll, and K.M. Abraham, *Studies of some poly(vinylidene fluoride) electrolytes.* Electrochimica Acta, 1997. **42**(17): p. 2667-2677.

- 38. Stephan, A.M., *Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries*. European Polymer Journal, 2006. **42**(1): p. 21-42.
- 39. Quéré, D. *Le monde imperméable*. in *Journée Nanoscience-art*. 2009. Paris.
- 40. Johnson, R.E. and R.H. Dettre, *CONTACT ANGLE HYSTERESIS .3. STUDY OF AN IDEALIZED HETEROGENEOUS SURFACE.* Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(7): p. 1744-&.
- 41. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial and Engineering Chemistry, 1936. **28**: p. 988-994.
- 42. Bico, J., *Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux*. 2000, Université de Paris VI: Paris. p. 243.
- 43. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**: p. 0546-0550.
- 44. Marmur, A., *Penetration and displacement in capillary systems of limited size.* Advances in Colloid and Interface Science, 1992. **39**(0): p. 13-33.
- 45. Quéré, D., *Lois du mouillage et de l'imprégnation*. Techniques de l'Ingénieur, 2003.
- 46. Lucas, R., *The time law of the capillary rise of liquids.* Kolloid-Zeitschrift, 1918. **23**(1): p. 15-22.
- 47. Quere, D., Inertial capillarity. Europhysics Letters, 1997. **39**(5): p. 533-538.
- 48. Washburn, E.W., *The Dynamics of Capillary Flow.* Physical Review, 1921. **17**(3): p. 273.
- 49. Lundblad, A. and B. Bergman, *Determination of contact angle in porous moltencarbonate fuel-cell electrodes.* Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(3): p. 984-987.
- 50. Wu, M.-S., et al., *Assessment of the Wettability of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries.* Journal of Applied Electrochemistry, 2004. **34**(8): p. 797-805.
- 51. Marmur, A., *Kinetics of penetration into uniform porous media: Testing the equivalent-capillary concept.* Langmuir, 2003. **19**(14): p. 5956-5959.
- 52. Marmur, A. and R.D. Cohen, *Characterization of Porous Media by the Kinetics of Liquid Penetration: The Vertical Capillaries Model.* Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **189**(2): p. 299-304.
- 53. Dang-Vu, T. and J. Hupka, *Characterization of porous materials by capillary rise method.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2005. **39**: p. 47-65
- 54. Bico, J. and D. Quere, *Precursors of impregnation*. Europhysics Letters, 2003. **61**(3): p. 348-353.
- 55. Kuhnel, R.S., et al., *Evaluation of the wetting time of porous electrodes in electrolytic solutions containing ionic liquid.* Journal of Applied Electrochemistry, 2013. **43**(7): p. 697-704.
- 56. Wakihara, M., *Recent developments in lithium ion batteries.* Mater. Sci. Eng. Rep., 2001. **33**: p. 109.
- 57. Thomas, M., et al., *A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers.* Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(1): p. A51-A57.
- 58. Zhong, K., et al., *Study on the stability of the LiFePO4 Li-ion battery via an electrochemical method.* Journal of Power Sources, 2014. **250**: p. 296-305.

- 59. Wu, B., et al., Enhanced electrochemical performance of LiFePO4 cathode with the addition of fluoroethylene carbonate in electrolyte. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **17**(3): p. 811-816.
- 60. Yu, S., et al., *Investigation of design parameter effects on high current performance of lithium-ion cells with LiFePO4/graphite electrodes.* Journal of Applied Electrochemistry, 2012. **42**(6): p. 443-453.
- 61. Hu, S., et al., *Effect of different binders on electrochemical properties of LiFePO4/C cathode material in lithium ion batteries.* Chemical Engineering Journal, 2014. **237**(0): p. 497-502.
- 62. Koltypin, M., et al., *More on the performance of LiFePO4 electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature.* Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 1241-1250.
- 63. Hwang, S., et al., *Investigation of Changes in the Surface Structure of LixNi0.8Co0.15Al0.05O2 Cathode Materials Induced by the Initial Charge.* Chemistry of Materials, 2014. **26**(2): p. 1084-1092.
- 64. Chen, Y.H., et al., Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials. Journal of Power Sources, 2010. 195(9): p. 2851-2862.
- 65. Krüss, Manuel d'utilisation du tensiomètre K100.
- 66. Yang, H., G.V. Zhuang, and P.N. Ross, *Thermal stability of LiPF6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF6.* Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 573-579.
- 67. Aurbach, D., et al., *Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 491-499.
- 68. Brun, M., et al., *NEW METHOD FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SIZE AND SHAPE OF PORES - THERMOPOROMETRY.* Thermochimica Acta, 1977. **21**(1): p. 59-88.
- 69. Landry, M.R., *Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications.* Thermochimica Acta, 2005. **433**(1–2): p. 27-50.
- 70. Ishikiriyama, K. and M. Todoki, *EVALUATION OF WATER IN SILICA PORES USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY.* Thermochimica Acta, 1995. **256**(2): p. 213-226.
- 71. Iza, M., et al., Determination of pore size distribution for mesoporous materials and polymeric gels by means of DSC measurements: thermoporometry. Polymer, 2000.
  41(15): p. 5885-5893.
- 72. Baba, M., J.L. Gardette, and J. Lacoste, *Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements.* Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(1): p. 121-126.
- 73. Baba, M., et al., Calibration of cyclohexane solid–solid phase transition thermoporosimetry and application to the study of crosslinking of elastomers upon aging. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **315**(3): p. 228-238.
- 74. Wulff, M., *Pore size determination by thermoporometry using acetonitrile.* Thermochimica Acta, 2004. **419**(1–2): p. 291-294.
- 75. Nedelec, J.M., J.P.E. Grolier, and M. Baba, *Thermoporosimetry: A powerful tool to study the cross-linking in gels networks.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006. **40**(2-3): p. 191-200.

- 76. Belaid, S., Formulation et Procédé d'Elaboration sans solvant d'Electrodes de Batteries Lithium-ion. 2014, Université de Lyon.
- 77. CHERN, T.S.-H., D.G. Keller, and K.O. MacFADDEN, *Continuous process to produce Lithium-Polymer Batteries* (1998). USA. n° US 5,749,927
- 78. Missling, J.J., et al., Method for Making Electrode (2002). USA. n° US 6,589,299 B2
- 79. Lavoie, P.-A., et al., *Co-extrusion manufacturing process of lithium electrochemical cell for polymer batteries and apparatus therfor* (2004). Canada. n° US 7,700,019 B2
- 80. Fujiwara, M., et al., *Battery electrode, Secondary battery, and Method of manufacturing same* (1998). Japan. n° US 6,686,089 B1
- 81. Drevet, H., et al., *Electrode de supercondensateur a taux de charges eleve et procede d'obtention par extrusion* (2006). Canada. n° CA 2596385 A1
- 82. Dufton, P.W., R.T.L.I. Analysis, and B.P. Group, *Speciality and High Performance Rubbers: Materials in Use and Their Marketplace : a Report from Rapra's Industry Analysis Group*. 1997: Rapra Technology Limited.

## **ANNEXES**

Annexe I : courbes d'ascension de l'hexadecane179					
1	Influ	uence du liant	.181		
	1.1	Electrode comprenant 10% de PVDF	. 181		
	1.2	Electrode comprenant 5% de PVDF 2	. 181		
	1.3	Electrode comprenant 5% de PVDF 3	. 182		
2	Influ	uence de la matière active	.183		
	2.1	Electrode comprenant 80% de matière active LiFePO4	. 183		
	2.2	Electrode comprenant 89% de matière active NCA	. 183		
3	Influ	uence du percolant	.184		
	3.1	Electrode comprenant 10% de percolant	. 184		
	3.2	Electrode comprenant 15% de percolant	. 184		
4	Elec	trodes comprenant du HNBR	.185		
	4.1	Electrode comprenant 5% de HNBR	. 185		
	4.2	Electrode comprenant 16% de HNBR	. 185		
Annexe II : Courbes de thermoporosimetrie187					
1	Influ	uence du liant	.189		
	1.1	Electrode comprenant 10% de PVDF	. 189		
	1.2	Electrode comprenant 5% de PVDF 2	. 190		
	1.3	Electrode comprenant 5% de PVDF 3	. 191		
2	Influ	uence de la matière active	.192		
3	Influ	uence du percolant	.193		
	3.1	Electrode comprenant 10% de percolant	. 193		
	3.2	Electrode comprenant 15% de percolant	. 194		
4	Elec	trodes comprenant du HNBR	.195		
	4.1	Electrode comprenant 5% de HNBR	. 195		

4.2	Electrode comprenant 16% de HNBR	
-----	----------------------------------	--

# ANNEXE I : COURBES D'ASCENSION DE L'HEXADECANE
Cette annexe regroupe les courbes d'ascension capillaire de l'hexadecane au sein des électrodes fabriquées par voie solvant.

Pour rappel, ci-dessous est représenté le comportement de l'ascension capillaire de l'hexadecane dans l'électrode de référence, de composition 89/6/5 (LFP/C/PVDF).



Figure AI - 1 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode de référence en fonction de la racine du temps

# **1** INFLUENCE DU LIANT



#### 1.1 Electrode comprenant 10% de PVDF

Figure AI - 2 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 10% de PVDF en fonction de la racine du temps



#### 1.2 Electrode comprenant 5% de PVDF 2

Figure AI - 3 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 5% de PVDF 2 en fonction de la racine du temps



#### **1.3 Electrode comprenant 5% de PVDF 3**

Figure AI - 4 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 5% de PVDF 3 en fonction de la racine du temps

# **2** INFLUENCE DE LA MATIERE ACTIVE



#### 2.1 Electrode comprenant 80% de matière active LiFePO4

Figure AI - 5 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 80% de LFP en fonction de la racine du temps



#### 2.2 Electrode comprenant 89% de matière active NCA

Figure AI - 6 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 89% de NCA en fonction de la racine du temps

# **3** INFLUENCE DU PERCOLANT



#### 3.1 Electrode comprenant 10% de percolant

Figure AI - 7 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 10% de percolant en fonction de la racine du temps



#### 3.2 Electrode comprenant 15% de percolant

Figure AI - 8 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 15% de percolant en fonction de la racine du temps

# 4 ELECTRODES COMPRENANT DU HNBR



#### 4.1 Electrode comprenant 5% de HNBR





#### 4.2 Electrode comprenant 16% de HNBR

Figure AI - 10 : Augmentation de la masse d'hexadecane au sein de l'électrode à 16% de HNBR en fonction de la racine du temps

# ANNEXE II : COURBES DE THERMOPOROSIMETRIE

Cette annexe rassemble les thermogrammes des différentes électrodes immergées dans du cyclohexane. Ils représentent le refroidissement de +30°C à -30°C puis la chauffe jusqu'à +25°C des échantillons d'électrodes immergés dans du cyclohexane. La vitesse est de 0,5°C/ min.

Lors de l'étape de chauffe, deux pics de fusion sont observables : le premier correspond à la fusion du cyclohexane dit libre et le second à la fusion du cyclohexane confiné dans les pores.

Pour rappel, ci-dessous est représenté le thermogramme de l'électrode de référence, de composition 89/6/5 (LFP/C/PVDF). La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,53°C.



Figure AII - 1 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode de référence avec du cyclohexane

# **1** INFLUENCE DU LIANT

#### 1.1 Electrode comprenant 10% de PVDF

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,24°C.



Température (°C)

Figure AII - 2 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 84,3/5,7/10 avec le liant PVDF1 immergée dans du cyclohexane

#### 1.2 Electrode comprenant 5% de PVDF 2

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,39°C.



Figure All - 3 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 89/6/5 avec le liant PVDf3 immergée dans du cyclohexane

#### 1.3 Electrode comprenant 5% de PVDF 3

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,14°C.



Figure AII - 4 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 89/6/5 avec le liant PVDF3 immergée dans du cyclohexane

# **2** INFLUENCE DE LA MATIERE ACTIVE

#### • Electrode comprenant 80% de matière active LiFePO4

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,25°C.



Figure All - 5 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 80/9,1/10,9 immergée dans du cyclohexane

### **3** INFLUENCE DU PERCOLANT

#### 3.1 Electrode comprenant 10% de percolant

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,22°C.



Figure AII - 6 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 85,2/10/4,8 immergée dans du cyclohexane

#### 3.2 Electrode comprenant 15% de percolant

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4°C.



Figure All - 7 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 85,2/10/4,8 immergée dans du cyclohexane

### 4 ELECTRODES COMPRENANT DU HNBR

#### 4.1 Electrode comprenant 5% de HNBR

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,34°C.



Figure AII - 8 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 89/6/5 avec le liant HNBR immergée dans du cyclohexane

#### 4.2 Electrode comprenant 16% de HNBR

La température de fusion correspondant au pic de fusion du liquide confiné dans les pores est de 4,64°C.



Température (°C)

Figure All - 9 : Thermogramme de refroidissement puis chauffe de l'électrode 70/14/16 avec le liant HNBR immergée dans du cyclohexane

# Etudes des phénomènes de mouillabilité et des cinétiques d'imprégnation des électrodes positives par l'électrolyte : Application aux batteries Lithium-Ion

#### Résumé

Le contact entre l'électrode et l'électrolyte est primordial pour le bon fonctionnement d'une batterie Lithium-Ion. L'imprégnation de l'électrode positive par un électrolyte liquide a toujours été considérée comme totale, cependant les phénomènes ne sont pas exactement connus. Ainsi, ces travaux s'intéressent à l'influence de la composition de l'électrode positive (matière active et agent conducteur) sur cette imprégnation. Après une première étude des propriétés conductrices, électrochimiques et morphologiques d'électrodes présentant des formulations plus ou moins éloignées des formulations industrielles, une méthode utilisant l'équation de Washburn a été développée afin d'étudier l'imprégnation des pores modélisés par un ensemble de tubes capillaires. L'utilisation de l'hexadecane, considéré comme un liquide parfaitement mouillant, a permis de déterminer la taille effective des pores indépendamment de l'électrolyte, et celle-ci a pu être comparée à des résultats obtenus grâce à la méthode de thermoporosimétrie. Puis, les régimes de Washburn obtenus lors de la diffusion de l'électrolyte ont mis en évidence les cinétiques d'ascension. Par la suite, la méthode de Washburn a été utilisée afin de caractériser les propriétés d'imprégnation d'électrodes élaborées avec un nouveau liant et selon un procédé innovant s'affranchissant de l'utilisation de solvant. L'utilisation d'un additif permettant la création de porosité d'une part, et la réticulation du liant d'autre part permettent d'obtenir une imprégnation de l'électrolyte comparable à celle observée pour les électrodes fabriquées par voie solvant.

Mots-clé : Batteries Lithium-Ion, Mouillabilité, Electrode positive, Thermoporosimétrie

# Study of wetting and impregnation phenomena of the positive electrodes by the electrolyte : application to Lithium-Ion batteries

#### Abstract

The contact between the electrode and the electrolyte is essential for a Lithium-Ion battery functioning. The impregnation of a positive electrode by the electrolyte has always been considered as total; however the phenomena are not exactly known. Thus, in this work, the influence of the positive electrode composition (active material, conductive agent and binder) on the impregnation has been investigated. After a first study focusing on the conductive, electrochemical and morphological properties of the electrodes, with different types of formulation, a method using Washburn equation has been developed in order to study the impregnation of the electrode's pores, which were modeled as capillary tubes. With the use of hexadecane, considered as a perfectly wetting liquid, the effective pore size has been determined and then compared to the results given by the thermoporosimetry method. Then, the kinetics of ascension have been identified with the Washburn regimes obtained with the diffusion of the electrolyte in the cathodes. Afterwards, Washburn method has been used in order to characterize the impregnation properties of electrodes elaborated with an innovative process without solvent. Thanks to the use of an additive allowing the creation of porosity in one hand and the reticulation of the binder in the other hand, an impregnation of these new electrode by the electrolyte has been considered as comparable to the one observed for the cathodes made with solvent.

Keywords : Lithium-Ion batteries, Wetting, Positive electrode, Thermoporometry

Discipline : Matériaux innovants

**Laboratoire de rattachement :** Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, 15 Bd A. Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex, France