



HAL
open science

Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux : étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium

Hélène Parant

► **To cite this version:**

Hélène Parant. Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux : étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0726 . tel-01680250

HAL Id: tel-01680250

<https://theses.hal.science/tel-01680250>

Submitted on 10 Jan 2018

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE

Par Hélène PARANT

**Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au
domaine des batteries en flux : étude et application aux
matériaux d'intercalation du lithium**

Sous la direction de : Annie Colin

Soutenue le 16 Novembre 2017

Membres du jury :

M. Philippe Poulin	Directeur de recherche - CRPP, Bordeaux	Président du jury
M. Emmanuel Baudrin	Professeur -LRCS, Amiens	Rapporteur
M. Hubert Girault	Professeur - EPFL, Lausanne	Rapporteur
M. Jean-Marie Tarascon	Professeur - Collège de France, Paris	Examineur
M. Michael Tatoulian	Professeur - Chimie Paris	Examineur
Mme Laurence Croguennec	Directeur de recherche - ICMCB, Bordeaux	Membre invité
M. Thierry Le Mercier	Directeur R&D - Solvay, Aubervilliers	Membre invité

Remerciements

Cette thèse, réalisée au CRPP et financée par Solvay, a été pour moi une expérience de vie très enrichissante tant sur le plan humain que sur le plan personnel. J'ai eu la chance, au cours de ces trois années, de rencontrer des personnes formidables, amis et/ou chercheurs, et des scientifiques de renom grâce aux diverses collaborations. Il est donc temps de remercier tous ceux avec qui j'ai pu travailler, de près ou de loin à travers ce projet.

Tout d'abord, je souhaiterais exprimer ma profonde reconnaissance à la personne qui a été la plus importante pendant ces trois années, Annie Colin, ma directrice de thèse. Un grand merci à elle pour m'avoir proposé cette thèse et avoir été si disponible, même en étant souvent sur Paris. Elle a été d'un soutien sans faille tout au long de ces années et m'a apporté énormément tant au niveau scientifique que sur le plan humain. J'ai eu grand plaisir à travailler avec elle sur un sujet aussi riche. Je lui souhaite le meilleur pour la suite et j'espère que notre collaboration ne s'arrêtera pas là.

Je tiens vivement à remercier tous les membres du jury pour la qualité de leurs remarques et leur intérêt pour le sujet. J'ai eu la chance de collaborer avec certains d'entre eux. Tout d'abord, merci à Thierry Le Mercier pour toutes les discussions lors des réunions Solvay. Son enthousiasme et son accueil m'ont permis aussi de découvrir une entreprise très innovante. Je souhaite bonne continuation à Valery Dambrin et Guillaume Muller pour la suite du projet. La collaboration s'est très bien déroulée et j'espère avoir répondu au mieux à leurs attentes. Un grand merci à M. Jean Marie Tarascon, grâce à qui j'ai pu élargir mon domaine de compétences vers les batteries. C'est Annie qui a permis cette collaboration et l'expertise du Collège de France a été décisive dans la réussite du projet. Enfin, une pensée particulière à Phillipe Poulin pour sa bienveillance et son implication lors des réunions de groupe.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble du CRPP et à sa directrice Cécile Zakri qui gère le laboratoire de façon remarquable. J'ai particulièrement apprécié l'environnement de travail, avec des équipes investies, toujours prêtes à aider les expérimentateurs et à collaborer. Un grand merci à l'équipe Nanotube et l'équipe Biopiles pour leur aide dans les expériences d'électrochimie. En particulier, merci à Nicolas Mano pour avoir accepté que je travaille avec du noir de carbone dans les laboratoires de biologie qui sont si propres! Je souhaite souligner aussi l'efficacité de la cellule mécanique (Philippe Barboteau, Emmanuel Texier et aussi Ahmed Bentaleb), véritable caverne d'Alibaba pour la réalisation de montages plus ou moins fantaisistes. Je ne peux pas non plus oublier le service de gestion, le service informatique et Nathalie, pour son sourire et son aide précieuse notamment lors de l'envoi de « petits » colis (microscope, impédancemètre, pompe de 20 kg!). Enfin, merci aux personnes qui ont partagé le quotidien, au badminton, pendant les fêtes de Noël du CRPP, lors de soirées jeux inoubliables et de journées plage. Je pense à Artem, ma plus belle rencontre au CRPP, aux doctorants qui ont déjà soutenu (Mélodie, Céline, Alan, Eric, Pauline, Kévin, Bosi...) mais aussi à ceux qui ont partagé les joies de la rédaction et nous ont accompagné pendant ces années (Vincent, Antoine, Rafael & Natassia, Maxime, Pierre Etienne, mi "co-buretta" Mayte, Marie Charlotte, Margot, Julien, Romain et Florian, le seul doctorant que je connaisse à savoir lire les hiéroglyphes). A special thank to the good mood of the NTG team, Katerina, Marie, Laura and also the "Laurel & Hardy" Italian team, Franco and Marco who did the best carbon explosions in the lab!

A ma mère et ma grand mère,

"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi!"
A. Einstein

Sommaire

Listes des abréviations et symboles	1
Introduction générale	3
1 Etude bibliographique autour des batteries en flux	7
1.1 Contexte général autour du stockage de l'énergie	7
1.1.1 Pourquoi stocker l'énergie	7
1.1.2 Les technologies en développement : le stockage électrochimique et capacitif	11
1.2 Electrochimie autour des batteries	12
1.2.1 Principe de fonctionnement d'une batterie	12
1.2.2 Grandeurs électrochimiques utiles à la caractérisation des batteries	14
1.2.3 Quelques notions de cinétique à l'électrode	20
1.2.4 Quelques exemples de batteries conventionnelles solides	23
1.3 Les batteries en flux	25
1.3.1 Principe de fonctionnement des batteries en flux	25
1.3.2 Constitution d'une batterie en flux	27
1.3.2.1 Les électrodes	28
1.3.2.2 La membrane ionique	28
1.3.3 Les principales batteries en flux à base de composés inorganiques solubles	30
1.3.4 Avantages et inconvénients des batteries en flux	35
1.4 Les nouvelles stratégies d'optimisation des batteries en flux	37
1.4.1 Les électrodes poreuses	37
1.4.2 L'utilisation du mélange chaotique	38
1.4.3 La microfluidique : une approche originale pour supprimer la mem- brane	39
1.4.4 L'amélioration de la chimie des électrolytes pour plus de capacité .	40
1.4.4.1 Les complexes métalliques	41
1.4.4.2 Les composés organiques	41
1.4.5 Une approche novatrice : l'utilisation de particules redox	43
1.5 Quelques points à retenir...	49
2 Formulation et étude de dispersions percolées de carbone pour la réa- lisation d'électrodes liquides	52
2.1 Matériel et méthodes	53
2.1.1 Présentation du noir de carbone	53
2.1.2 Choix du surfactant	54
2.1.3 Protocole de dispersion et caractérisations	55
2.2 La percolation électrique : un phénomène aux multiples paramètres	57
2.2.1 Théorie de la percolation	57
2.2.2 Effet de la méthode de mélange	58

2.2.3	Effet de l'ajout d'un polymère	60
2.2.4	Effet du type de carbone	62
2.2.5	Protocole de formulation final	65
2.2.6	Discussion et comparaison avec la littérature	66
2.3	Compréhension de la percolation selon les différents carbones	67
2.3.1	Matériel et méthodes pour l'analyse des carbones	67
2.3.2	Résultats des études sur les différents carbones	70
2.3.3	Lien entre mécanisme d'agrégation et percolation électrique	74
2.4	Etude de la conductivité des dispersions sous écoulement	76
2.4.1	Méthode et modèle théorique de l'écoulement des dispersions	76
2.4.2	Résultats de conductivité en flux et rhéologie	79
2.5	Quelques points à retenir...	82
3	Etudes par impédancemétrie de la percolation électrique des disper-	
	sions de carbone	83
3.1	Quelques notions autour de l'impédancemétrie	83
3.1.1	Intérêt et originalité des mesures	83
3.1.2	Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance	84
3.1.2.1	Analogie entre éléments électriques et phénomènes physiques	85
3.1.2.2	Circuit équivalent d'un électrolyte	86
3.2	Spectroscopie d'impédance des dispersions en statique	89
3.2.1	Protocole expérimental	89
3.2.2	Résultats et premières analyses	89
3.2.3	Circuit équivalent de la percolation	92
3.2.4	Vraisemblance physique du circuit équivalent	95
3.3	Spectroscopie d'impédance des dispersions en flux	98
3.3.1	Montage expérimental	98
3.3.2	Résultats expérimentaux et analyses	98
3.4	Quelques points à retenir...	101
4	Simulation et réalisation d'une batterie en flux hexacyanoferrate/iode	
	avec des électrolytes simples sans carbone	102
4.1	Modélisation d'une batterie en flux	102
4.1.1	Positionnement du problème : l'étude de la conversion en flux	102
4.1.2	Equation de diffusion pour un profil de vitesse en forme de Poiseuille	104
4.1.2.1	Conditions limites	104
4.1.2.2	Système d'équation adimensionalisé	105
4.1.2.3	Discrétisation	106
4.1.2.4	Stabilité du schéma	107
4.1.2.5	Sorties du programme	108
4.2	Matériel et méthodes	110
4.2.1	Préparation des électrolytes	110
4.2.2	Montage millifluidique de la batterie	111
4.2.3	Caractérisations préliminaires des électrolytes	112
4.2.4	Tracé des courbes d'intensité et de puissance	113
4.3	Résultats sur les électrolytes classiques	115
4.3.1	Effet du flux et distinction de deux régimes hydrodynamiques	115
4.3.2	Courbes de puissance	120
4.3.3	Effet de la cinétique	122
4.4	Quelques points à retenir...	123

5	L'utilisation des électrolytes de carbone sur la batterie hexacyanoferrate/iode	124
5.1	Une première idée : une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane . . .	124
5.2	Une deuxième idée plus efficace : l'utilisation des électrolytes de carbone pour la batterie hexacyanoferrate/iode	125
5.2.1	Formulation des électrolytes hexacyanoferrate/iode avec le carbone	125
5.2.2	Résultats sur l'intensité	126
5.2.3	Courbes de puissance	128
5.2.4	Modélisation des électrolytes de carbone	129
5.2.4.1	Modifications du programme Matlab	129
5.2.4.2	Calcul de l'intensité	130
5.2.4.3	Résultats et comparaison avec l'expérience	131
5.2.4.4	Limites de la modélisation	133
5.2.5	Discussion sur la rentabilité énergétique des électrolytes de carbone	134
5.3	Quelques points à retenir...	135
6	Etude des électrolytes de carbone en présence de matériaux d'intercalation du lithium	136
6.1	Matériel et méthodes	136
6.1.1	Montage de batterie pour les tests des électrolytes en milieu aqueux	136
6.1.2	Etudes de quelques matériaux d'intercalation du lithium	138
6.1.2.1	L'oxyde de lithium manganèse ($LiMn_2O_4$ ou LMO)	138
6.1.2.2	Le lithium fer phosphate ($LiFePO_4$ ou LFP)	139
6.1.2.3	Le pentoxyde de vanadium V_2O_5	140
6.1.2.4	L'oxyde de manganèse $\lambda - MnO_2$	141
6.2	Tests en statique des électrolytes avec des particules redox	142
6.2.1	Premiers tests sur une batterie LMO/LMO	142
6.2.1.1	L'optimisation du contact carbone-particule par broyage .	143
6.2.1.2	Protocole final de préparation des électrolytes de carbone avec les particules redox	144
6.2.1.3	Inconvénients d'une batterie LMO/LMO	145
6.2.2	Des batteries en semi-écoulement pour tester les électrolytes à base de LFP ou de LMO	147
6.2.2.1	Résultats sur une batterie Ferricyanure/LMO	148
6.2.2.2	Résultats sur une batterie LFP/Triiodure	149
6.2.3	Les batteries entièrement à base de particules	150
6.2.3.1	Résultats sur une batterie LFP/MnO_2	151
6.2.3.2	Résultats sur une batterie V_2O_5/LMO	152
6.2.4	Comparaison des différents systèmes	153
6.3	Tests en écoulement des électrolytes avec des particules redox	154
6.3.1	En flux continu : cas de la charge de la batterie Ferricyanure/LMO	155
6.3.2	En flux continu : cas de la décharge de la batterie LFP/MnO_2 . . .	156
6.3.3	En flux aller-retour : cas de la batterie LFP/MnO_2	159
6.3.4	Remarque sur les courbes d'intensité	161
6.4	Comparaisons des performances avec la littérature	161
6.5	Quelques points à retenir...	163
7	Perspectives	165
7.1	Quelques pistes d'amélioration au niveau des matériaux redox	165
7.1.1	1ère piste : des particules avec un meilleur potentiel redox	165

7.1.2	2ème piste : la synthèse de particules plus petites par la méthode du "spray drying"	165
7.2	Quelques pistes pour réaliser des supercapacités en flux	169
7.2.1	Résultats en flux	170
7.2.2	Mesure de capacités en voltampérométrie	172
	Conclusion générale	174
	Appendices	177
	Bibliographie	197

Listes des abréviations et symboles

BET : théorie Brunauer, Emmett et Teller
CAES :stockage par air comprimé
DLVO : théorie Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeek
DLA : agrégation limitée par diffusion
DBP : dibutylphthalate
DMF : diméthylformamide
ESH : électrode standard à hydrogène
HPAM : polyacrylamide partiellement hydrolysé
KB : carbone Ketjenblack
LiTFSI : lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
LCO : $LiCoO_2$
LFP : $LiFePO_4$
LMO : $LiMn_2O_4$
LTP : $LiTi_2(PO_4)_3$
MET : microscope électronique en transmission
MEB : microscopie électronique à balayage
NMP :N-Méthyl-2-pyrrolidone
PC : polycarbonate
PDMS :polydiméthylsiloxane
PTFE :polytétrafluoroéthylène
PVC : polychlorure de vinyle
PVDF : polyfluorure de vinylidène
RLA : agrégation limitée par réaction
SDS : dodécylsulfate de sodium
SDBS : dodécylbenzènesulfonate de sodium
STEP : système de transfert d'énergie par pompage
THF : tétrahydrofurane
XPS : spectrométrie photoélectronique X

Sauf précision, les pourcentages sont exprimés en masse dans les protocoles.

Introduction

En ce début du XXI^{eme} siècle, la production énergétique est encore majoritairement issue des ressources fossiles à plus de 80%. Ces matières primaires sont essentiellement le charbon, le gaz et le pétrole pour la production d'électricité et les transports. L'économie mondiale, de par sa forte dépendance aux énergies fossiles se retrouve face à une double menace. Tout d'abord, la quantité de combustible est nécessairement limitée. Bien que cette limite soit amenée à varier en raison de l'amélioration des techniques de récupération du pétrole, l'épuisement des ressources fossiles est prédit aux alentours de la fin du siècle. Cet épuisement des ressources est également accentué par les tensions géopolitiques présentes dans certains pays producteurs de pétrole notamment au Moyen Orient. La seconde menace qui pèse sur une économie purement basée sur les énergies fossiles est bien évidemment liée aux dérèglements climatiques dus à l'émission massive de gaz à effet de serre. Les experts s'accordent à dire que pour éviter une catastrophe environnementale d'ordre mondial due à une augmentation de la température de 2°C , il faudrait réduire de moitié les rejets atmosphériques de CO_2 d'ici 2050 [1]. Une transition énergétique est donc nécessaire afin d'orienter la production d'énergie vers des énergies alternatives comme le nucléaire ou les énergies renouvelables.

Pour opérer cette transition, le stockage aura un rôle prépondérant à jouer. En effet, ces énergies alternatives, et en particulier, le solaire ou l'éolien présentent l'inconvénient d'être intermittentes car la production d'énergie est dépendante de conditions météorologiques non contrôlables. Il est impossible de produire de l'électricité à une puissance qui soit en phase avec la demande des utilisateurs. L'augmentation de la part des énergies renouvelables dans la production ne pourra ainsi se faire qu'en les couplant à des moyens de stockage adaptés. Ce couplage a été brillamment illustré par l'entreprise Solvay dans la réalisation de l'avion "Solar impulse" qui continue actuellement son tour du monde grâce à l'énergie solaire. Dans cette réalisation, 250 m^2 de panneaux solaires sont reliés à plus de 640 kg de batterie au lithium, ce qui permet à l'avion de voler même la nuit en délivrant l'énergie stockée pendant la journée.

Les solutions pour stocker l'énergie électrique sont très nombreuses. On distingue les systèmes de stockage mécaniques (volant d'inertie, air comprimé, stockage gravitaire de l'eau) et les systèmes électrochimiques (batteries, supercondensateurs). Le choix du système de stockage est motivé par les applications. Pour les systèmes embarqués, on privilégiera une grande densité de stockage pour limiter le poids. Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont donc particulièrement intéressantes. En revanche, elles sont beaucoup moins adaptées pour le stockage massif. En effet, une batterie au lithium a une capacité limitée d'environ 200 Wh/kg . Or, le stockage de l'énergie d'une station solaire de 2 hectares par exemple nécessite une capacité de plus de 1 MWh. Un "scale-up" de cette technologie est difficilement envisageable en raison du prix du lithium et de la complexité de réalisation des électrodes. De plus, un des obstacles majeurs est la durée de vie trop faible de ce type de batterie (quelques centaines de cycles), ce qui limite la rentabilité des installations. Pour une utilisation stationnaire, plus de 99% du stockage de l'énergie est réalisé par

les barrages hydrauliques. Cette technologie, la plus ancienne et la plus efficace, permet de stocker des MWh mais leur installation demande de fortes contraintes géographiques. Dans les années 70, afin d'étendre le domaine d'application des batteries au stockage massif, le domaine Li-ion a proposé l'idée des batteries en flux ("redox flow"). Ce domaine a connu un renouveau très récemment, dans les années 2010, en parallèle du développement des énergies renouvelables. C'est dans cette thématique des batteries en flux que s'inscrit notre projet.

Dans cette technologie des batteries en flux, le principe de stockage de l'énergie reste le même que pour les batteries classiques (conversion entre énergie chimique et électrique) sauf que les espèces redox ne sont plus contenues dans les électrodes mais sont dissoutes dans des électrolytes liquides en circulation continue (figure 1). De cette façon, la capacité peut être augmentée à volonté, simplement en utilisant des réservoirs de plus en plus grands. La capacité est, de ce fait, dissociée de la puissance. Le premier prototype de batterie en flux, à base de vanadium, a été réalisé par Maria Skyllas-Kazacos dans les années 70-80 [2]. Même si quelques prototypes ont été construits au Japon ou aux Etats unis, ces batteries ont été relativement peu étudiées jusque dans les années 2010. A partir de cette période, un regain d'intérêt s'est produit grâce aux travaux innovants de deux équipes de chercheurs aux Etats Unis, ceux de M. J. Aziz à Harvard sur les électrolytes aqueux et ceux de Y.M. Chiang au MIT sur le concept d'électrodes liquides. En France, très peu de travaux ont été réalisés jusque-là mais la part croissante des énergies renouvelables qui devrait passer de 17% en 2015 à 30% en 2030, suggère qu'une orientation de la recherche dans cette voie pourrait être stratégique pour le stockage stationnaire.

L'entreprise Solvay, très investie dans la filière Li-ion avec un pôle de recherche actif à Aubervilliers, s'oriente maintenant dans le développement des batteries en flux. Cette thèse, financée par Solvay marque le début d'un nouveau projet. Les travaux, à la fois innovants et exploratoires, balayent de multiples domaines, de la microfluidique, à la formulation, en passant par la modélisation de l'électrochimie et l'utilisation de matériaux d'intercalation du lithium. Afin de limiter les coûts et les problèmes de sécurité, nos travaux se dérouleront en milieu aqueux. C'est une difficulté supplémentaire car, jusque-là, la très grande majorité des travaux de la littérature sur les batteries en flux sont réalisés dans des solvants organiques de batteries (LiTFSI, PC, LP30...) ou dans de l'acide sulfurique.

La thèse s'articule autour de deux projets en lien avec l'activité de Solvay. La première partie des travaux est confidentielle et ne sera pas présentée dans cette thèse. Ils ont été suivis par Valery Dambrin à Solvay Aroma à Lyon.

La deuxième partie est plus en lien avec le domaine Li-ion du pôle de recherche à Aubervilliers. Elle a pour thématique l'utilisation de particules d'intercalation du lithium dans les électrolytes de batterie en flux et a été coordonnée par Thierry le Mercier et Guillaume Muller. C'est cette partie qui va être explorée dans cette thèse. Le but du projet est de diminuer le prix des batteries en flux grâce à une augmentation de la densité de puissance. En effet, actuellement, les batteries en flux se heurtent à une puissance assez faible. La densité de courant est d'environ 20 mA/cm^2 pour les batteries flux contre 200 mA/cm^2 pour une batterie lithium [3]. Cette limite en puissance est inhérente à la limite de solubilité des espèces actives dans l'électrolyte. Le coût demeure également plus élevé en matière d'installation (0,08 \$ par kWh contre 0,01 \$ par kWh pour la technologie lithium). Ce coût est principalement dû à la membrane Nafion, qui assure la conduction ionique tout en séparant les électrolytes.

Afin d'améliorer la puissance, la stratégie employée est la suivante : des particules conductrices de carbone sont dispersées dans les électrolytes comme présenté sur la figure 1 à droite. Ainsi, lorsque le seuil de percolation des particules de carbone est atteint, des chemins de conduction se créent au coeur de l'électrolyte. Ceci permet une conversion électrochimique sur une grande épaisseur d'électrolyte et donc, une plus forte densité de courant. Ce concept novateur, connu sous le nom d'"électrodes liquides", a été abordé par le groupe de Chiang et Al. au MIT en 2011 [4] [5] mais sa mise en oeuvre comporte de nombreuses difficultés notamment dans la formulation de ces dispersions et de leur écoulement. Dans cette thèse, nous apportons de nouvelles pistes pour ce concept d'électrodes liquides. Malgré les obstacles, l'avantage de ces formulations à base de carbone est double : non seulement la puissance est améliorée mais en plus, l'utilisation de matériaux redox à forte capacité comme les particules d'intercalation du lithium ($LiFe(PO_4)_3$, $LiMn_2O_4$...) est maintenant possible. Auparavant, ils étaient uniquement utilisables dans les batteries au lithium car ces espèces étaient trop volumineuses pour diffuser vers les électrodes dans une batterie en flux. Avec la stratégie des électrolytes de carbone, la diffusion vers les électrodes n'est plus le facteur limitant car les électrons sont amenés au coeur de la dispersion grâce aux particules de carbone. Une conséquence de cette idée est aussi la baisse du coût de la membrane : comme les particules sont très grosses, la coûteuse membrane Nafion, très sélective, peut être remplacée par une simple membrane poreuse. Ce concept, très novateur, pourrait permettre, à terme, d'utiliser bon nombre de connaissances issues du domaine Li-ion ou même Na-ion pour les batteries en flux.

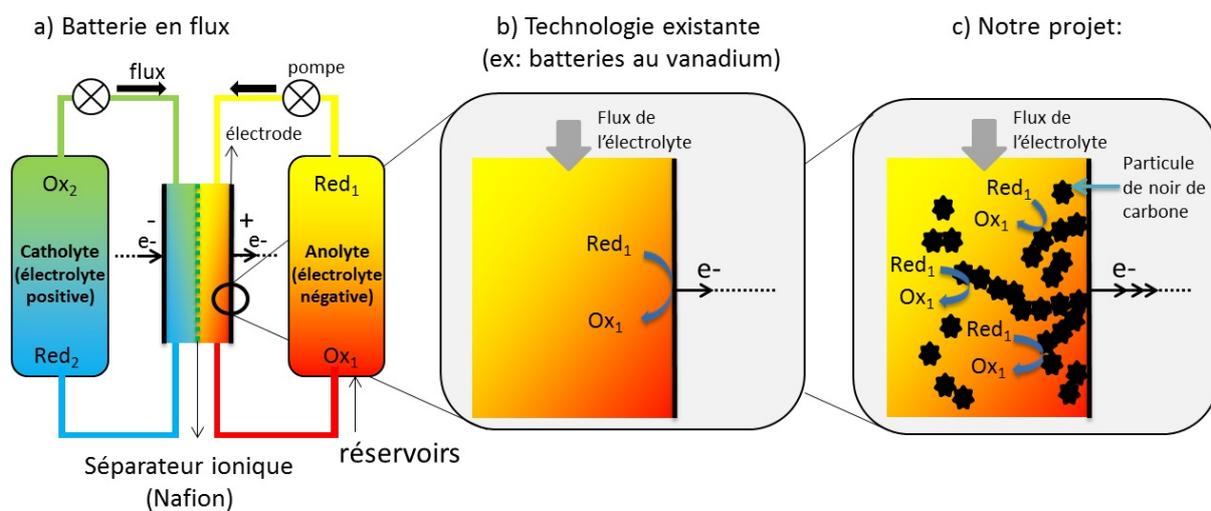


FIGURE 1: Représentation schématique d'une batterie en flux a) et principe de fonctionnement des électrolytes sans b) et avec carbone c)

L'objectif du projet est de réaliser une batterie en flux avec des électrolytes aqueux de carbone contenant des particules d'intercalation du lithium. Ce projet étant ambitieux, plusieurs étapes intermédiaires sont nécessaires. La thèse se divise en quatre étapes : la formulation des dispersions de carbone (chapitre 2-3), la compréhension générale de l'électrochimie des batteries en flux (chapitre 4), l'étude de l'augmentation de puissance des électrolytes de carbone en présence de molécules solubles (chapitre 5) et enfin, l'incorporation de particules dans ces électrolytes de carbone (chapitre 6). Le premier chapitre présente l'évolution des technologies de batteries en flux dans la littérature ainsi que quelques rappels d'électrochimie. Une attention particulière sera dédiée aux stratégies d'amélioration développées très récemment dans le domaine des batteries en flux.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Articles

H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J.M. Tarascon, P. Poulin, A. Colin, "*Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications : Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles*", Carbon 119, 2017, 10-20

Cet article correspond à la partie 2.2.4 et à la partie 2.3 au chapitre 1.

H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J.M. Tarascon, P. Poulin, A. Colin, "*Complete study of a millifluidic iodide/ferricyanide flow battery : modeling, effect of the flow and kinetics*", Microfluidics Nanofluidics, 2017, 21 :171

Cet article correspond au chapitre 4.

Brevet

Dépôt du Brevet Décembre 2015, No. 15307101.4. H. Parant, A. Colin, G. Muller, T. Le Mercier "*Flowable aqueous conductive dispersions of carbon particles with and without active additives for flow systems*".

Ce brevet correspond à la partie 2.2 au chapitre 1.

Chapitre 1

Etude bibliographique autour des batteries en flux

Ce chapitre permet de dresser un panorama sur les batteries en flux et les nouvelles stratégies d'amélioration. Tout d'abord, nous allons étudier le contexte énergétique qui a amené un intérêt grandissant envers le stockage de l'énergie. Une attention particulière est portée à l'intérêt des batteries en flux par rapport aux technologies existantes (lithium-ion, plomb..). Avant de passer en revue les différentes technologies de batterie en flux dans la sous-partie 3), des rappels d'électrochimie seront effectués. Enfin, la dernière partie présentera les innovations majeures depuis les années 2005 pour les batteries en flux : l'optimisation de la géométrie, la recherche de nouveaux composés redox, l'innovation en termes de membrane, et surtout le concept des électrodes liquides de carbone pour l'utilisation de particules dans les batteries en flux. Cette dernière idée, très novatrice, sera le fil directeur de ces travaux.

1.1 Contexte général autour du stockage de l'énergie

1.1.1 Pourquoi stocker l'énergie

Actuellement, face à la raréfaction des énergies fossiles, la production de l'énergie est un enjeu majeur. Cependant, produire de l'énergie ne peut se faire sans la présence de moyens de stockage efficaces.

En effet, stocker l'énergie est décisif pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la gestion de l'énergie permet l'indépendance énergétique du pays. De plus, le stockage permet de réguler l'offre et la demande en électricité [6] [7]. Par exemple, si l'on considère la consommation électrique des français sur une journée (figure 1.1), on remarque de nombreuses fluctuations selon l'heure. Ces fluctuations peuvent également être imprévues, lors de défaillance sur le réseau (foudres, vols, détérioration...) ou de changements climatiques [8]. Lors de ces pics de consommation, le pays doit donc être en mesure de subvenir aux besoins de la population en fournissant de l'énergie, soit par l'ajustement de la production soit par l'achat d'énergie aux pays voisins. A l'opposé, si la demande n'est pas suffisante, le surplus d'énergie doit être stocké pour éviter d'avoir à ralentir ou suspendre la production d'énergie, ce qui est très coûteux. La gestion du réseau est extrêmement complexe et la production se doit d'être flexible.

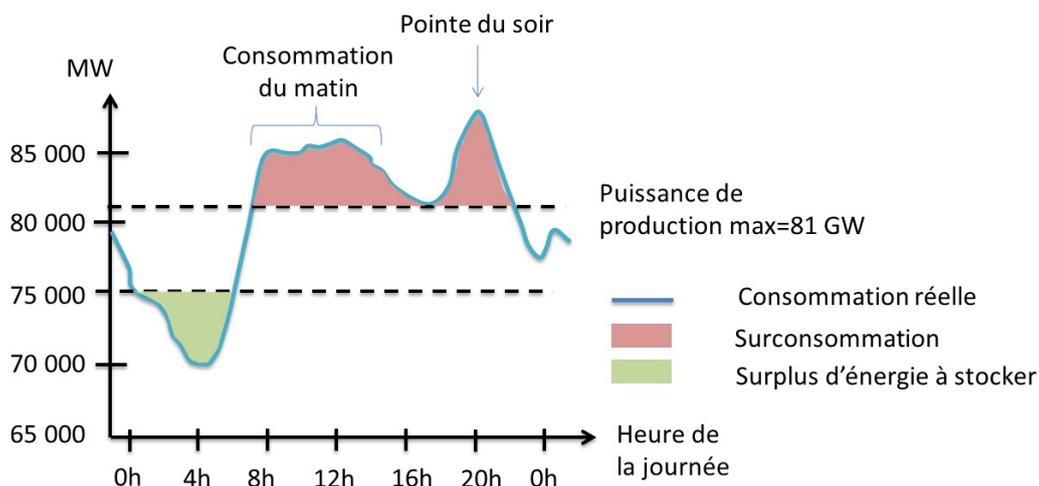


FIGURE 1.1: Graphique de consommation en électricité des français sur une journée. A partir de [9].

Jusque dans les années 80, comme l'énergie était principalement fournie par des combustibles fossiles, le stockage était alors aisé par la construction de grands parcs qui gardaient en réserve du pétrole, du gaz et du charbon. Aujourd'hui, avec l'émergence des énergies renouvelables, il est impossible de maîtriser les flux naturels (vent, soleil...) car ce sont des sources d'énergie intermittentes. Le graphique 1.2 indique la consommation énergétique mondiale avec une projection jusqu'en 2050. La part des énergies renouvelables pourrait alors représenter environ $1/5$ de la production mondiale. Le marché du stockage de l'énergie est donc en plein essor.

On peut remarquer cependant que ce dynamisme n'est pas le même selon les pays. Au Japon, les énergies renouvelables ont une place prépondérante surtout depuis l'accident nucléaire de Fukushima en 2011. En 2014, le Japon se positionne comme 2ème producteur d'énergie photovoltaïque avec 25% du marché. L'attrait du stockage de l'énergie par les batteries en flux est donc significatif. Au contraire, la France, tirant plus des trois quarts de son énergie du nucléaire [8] est moins préoccupée par cette problématique car la quantité d'énergie est relativement facile à moduler en sortie de centrale nucléaire.

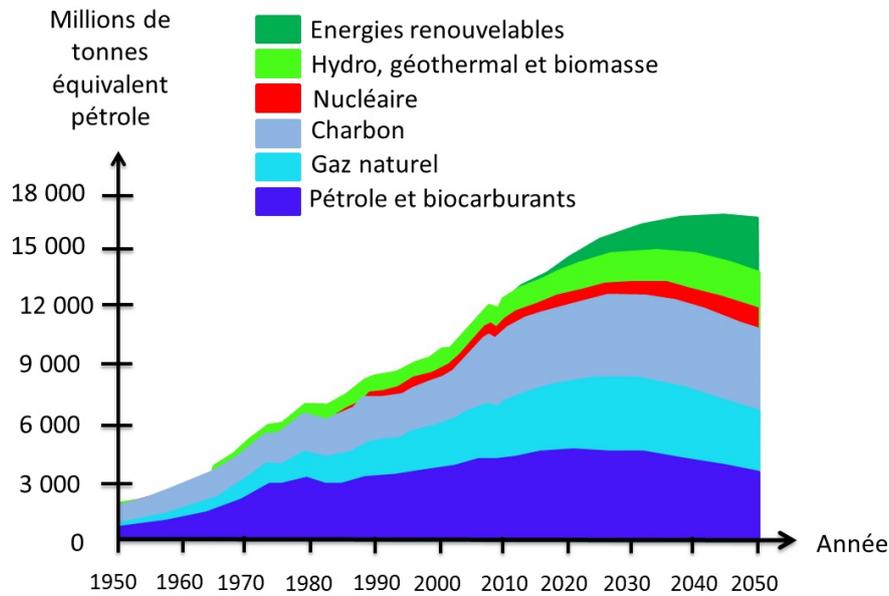


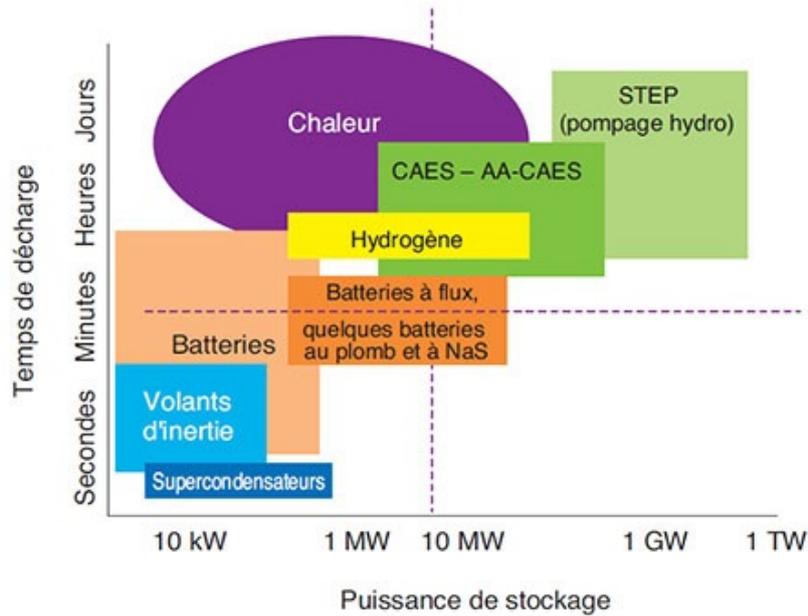
FIGURE 1.2: Diagramme et prévisions de la consommation d'énergie au niveau mondial [10]

Afin de caractériser un système de stockage, les deux grandeurs principales à considérer sont la puissance (MW) et l'énergie (MWh)[9]. Les différents moyens de stockage sont couramment présentés sous la forme d'un diagramme de Ragone (énergie vs puissance). Quelques exemples de technologies sont présentés sur la figure 1.3.

L'énergie correspond à la capacité électrique totale. La densité d'énergie (en MWh/kg ou en MWh/m^3) peut être prise en compte selon si le système de stockage est stationnaire (installation fixe sur le réseau...) ou embarqué (appareils électroniques, groupes électrogènes de secours...). Dans ce dernier cas, la compacité du système est essentielle pour garantir la mobilité des installations.

La puissance correspond à la quantité d'énergie extractible par unité de temps. C'est une valeur liée à un régime d'utilisation précis. Plus la puissance demandée est forte, plus le temps de décharge est court. Enfin, d'autres grandeurs interviennent pour caractériser le stockage comme la durée de vie du moyen de stockage (cyclabilité), les coûts d'investissement et d'exploitation liés à la localisation, l'entretien, la limitation de l'impact environnemental...

Les différentes technologies de stockage en fonction de leur puissance et du temps de décharge (autonomie)



Source : IFPEN d'après diverses sources

FIGURE 1.3: Diagramme des différentes technologies pour le stockage de l'énergie [7].

La figure 1.3 résume les technologies existantes pour stocker l'énergie en terme de puissance et d'énergie. Les moyens de stockage de l'énergie font appel à des technologies diverses mais le principe de fonctionnement est le même : l'électricité doit être transformée au préalable en énergie potentielle, pouvant être stockée, et ensuite retransformée en électricité lors d'une demande en énergie. Néanmoins, toutes ces technologies n'ont pas atteint un niveau de développement suffisant pour être intégrées dans le réseau.

Le Système de Transfert d'Énergie par Pompage (STEP) représente près de 99% du stockage massif d'énergie dans le monde, avec près de 400 STEP pour une capacité totale d'environ 125 GW [7]. Le STEP est une technologie bien maîtrisée qui prend son essor notamment dans les régions montagneuses d'Asie avec une dizaine de projets en cours. Ce système, lié à l'énergie hydraulique d'un barrage, fonctionne grâce à deux retenues d'eau à des hauteurs différentes. Lorsque l'électricité est produite en excès, l'eau du bassin inférieur est pompée vers le bassin supérieur, qui devient un réceptacle d'énergie potentielle. Lorsque la demande d'énergie est plus forte, une partie du réservoir supérieur est vidée. L'eau actionne une turbine, ce qui produit de l'électricité.

D'autres technologies sont aussi bien maîtrisées comme le stockage par air comprimé (CAES), le volant d'inertie ou le stockage thermique. Dans le cas du stockage par l'air comprimé, l'électricité alimente un compresseur qui va comprimer de l'air à haute pression (100 à 300 bar). Cet air est stocké dans des cavernes souterraines puis remis en circulation vers une turbine pour produire de nouveau de l'électricité [6]. Le rendement (énergie rendue/énergie reçue) est d'environ 50% à cause des déperditions de chaleur lors de la compression. Pour les volants d'inertie, l'électricité fait tourner à grande vitesse une masse autour d'un axe. Une fois le mouvement établi, la roue continue de tourner. Cette énergie cinétique est ensuite reconvertie en électricité avec une dynamo. Le temps de réponse de ce système est très court. Il existe plusieurs installations, notamment une centrale de 20

MW à Stephantown (Etats-Unis) mais aussi à Rennes pour stocker l'énergie de freinage du métro [11]. Enfin, le stockage thermique, est basé sur le chauffage d'un fluide caloporteur. Ce fluide peut stocker l'énergie sous forme d'une augmentation de température ou bien d'un changement de phase (chaleur latente). On utilise des métaux, les matériaux organiques (acides gras et paraffines) ou inorganiques (sels de nitrate de sodium liquéfiés ou cristallisés...) [7]. Ils sont stockés dans des cuves ou des réservoirs souterrains. Il existe plusieurs installations de ce type pour chauffer les maisons en Norvège et au Canada.

1.1.2 Les technologies en développement : le stockage électrochimique et capacitif

Le domaine du stockage électrochimique et capacitif est au coeur de nombreux travaux de recherche. Ici, l'énergie est stockée sous forme chimique ou électrostatique. Il existe trois types de systèmes principaux : le stockage par l'hydrogène, les supercapacités et les batteries. Les batteries, et plus particulièrement les batteries en flux, seront le sujet de cette étude. Néanmoins, nous passerons brièvement en revue les deux autres techniques car elles comportent des similarités et ont largement inspiré les batteries en flux

L'hydrogène Le principe du stockage de l'énergie par l'hydrogène est le suivant. Le surplus d'énergie dans le réseau va permettre de réaliser l'électrolyse de l'eau. Le dihydrogène ainsi formé est ensuite stocké sous forme liquide, solide (hydrures métalliques) ou gazeuse. Afin de retransmettre de l'électricité, il est recombinaison à du dioxygène dans une pile à combustible selon la réaction $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$, de potentiel standard $E^0 = 1.23$ V. En réalité, le voltage s'approche plutôt de 0.8 V à cause de la formation de l'intermédiaire réactionnel H_2O_2 [12]. La réaction de recombinaison de l'oxygène et de l'hydrogène est possible grâce à l'ajout d'un catalyseur au platine mais celui-ci peut parfois se dissoudre ou être empoisonné par le monoxyde de carbone [13]. Bien que nous n'allons pas entrer en détail dans cette technologie, il est intéressant de retenir que la géométrie des piles à combustibles a inspiré celle des batteries en flux.

Les supercondensateurs Si le stockage de l'hydrogène se prête plutôt bien au stockage massif, les supercapacités sont plutôt réservées aux applications de fortes puissances mais sur une durée brève. Un supercondensateur est constitué de deux électrodes poreuses (aérogel, nanotubes, charbon actif...) imprégnées d'électrolyte. Lors de la charge (application d'une tension), une double-couche ionique se développe sur chacune des interfaces électrode-électrolyte [13] [9]. Il se crée alors une capacité entre les deux électrodes égale à :

$$C = \frac{\epsilon S}{e} \quad (1.1)$$

e est l'épaisseur de la double-couche (du nm au μm), S est la surface des électrodes et ϵ la constante diélectrique de l'électrolyte. Comme la valeur de la capacité est proportionnelle à l'aire des électrodes, la valeur des capacités des supercondensateurs peut atteindre l'ordre du Farad grâce à l'utilisation d'électrodes poreuses de carbone. L'énergie est donc stockée sous forme électrostatique. La membrane qui sépare l'anode de la cathode est une simple membrane poreuse qui empêche les courts circuits. La tenue en tension est limitée par la dégradation de l'électrolyte (1.2 V dans le cas de l'eau et jusqu'à 2.7 V pour un électrolyte organique [12]). La décharge, lorsque la tension est nulle, provoque la disparition de ces capacités de double couche par désorption des ions aux électrodes. Le courant capacitif ainsi créé dans l'électrolyte, se traduit par un courant électrique dans le circuit extérieur.

Les batteries Par rapport aux supercapacités, les batteries utilisent le courant faradique issu de la conversion redox d'espèces aux électrodes. Le courant capacitif existe aussi mais reste négligeable. Une comparaison est présentée entre les capacités et les batteries figure 1.4. Les batteries peuvent être utilisées à la fois pour des applications de fortes puissances mais aussi pour des applications nécessitant un faible courant (de quelques μA) pendant très longtemps (utilisation pour les défibrillateurs cardiaques, l'alimentation de cartes-mères...). La plupart des batteries commercialisées sont des batteries dites "solides" car les réactifs employés pour l'anode et la cathode sont des métaux ou des oxydes. Les technologies principales (lithium-ion, plomb...) seront brièvement passées en revue. Néanmoins, dans le cadre du projet, le coeur de l'étude sera réservé à l'étude des batteries dites "liquides", plus adaptées au stockage massif. Cette technologie, bien plus récente, a émergée dans les années 1970 et comporte une anode et/ou une cathode sous forme liquide.

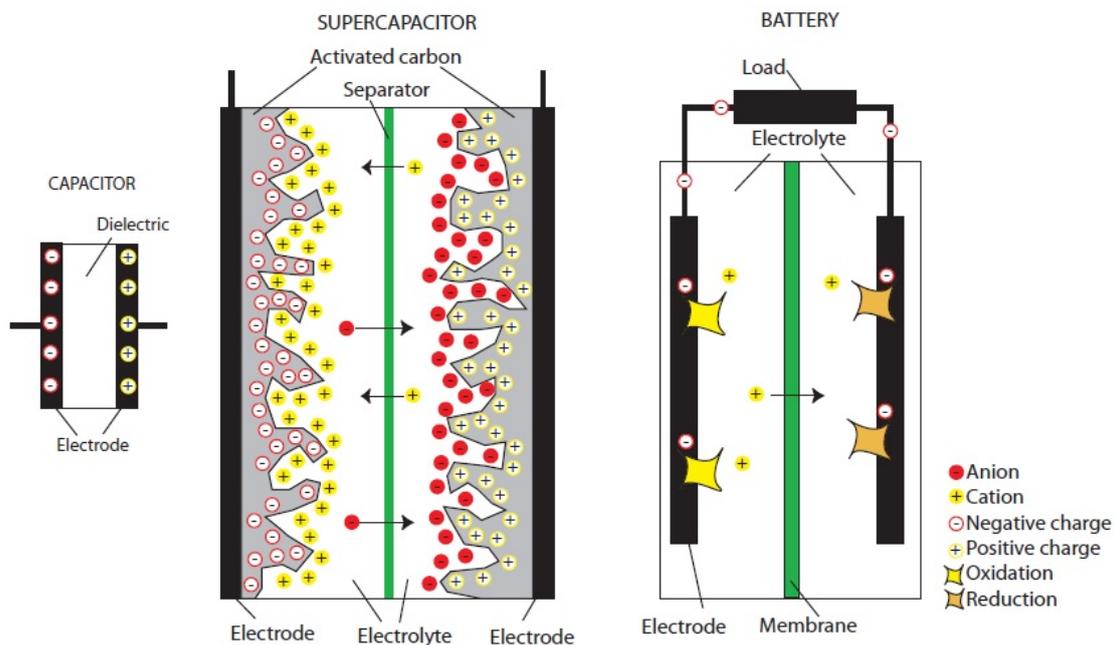


FIGURE 1.4: Principe de fonctionnement d'un condensateur, d'un supercondensateur et d'une batterie. Dans un condensateur, les charges sont stockées à la surface des électrodes ($C \approx \text{nF}$). Dans un supercondensateur, les doubles couches d'ions aux électrodes poreuses forment des capacités bien plus élevées ($C \approx \mu\text{F}-\text{mF}$). Pour une batterie, le courant provient majoritairement d'une réaction électrochimique à la surface des électrodes [14].

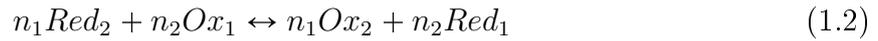
1.2 Electrochimie autour des batteries

1.2.1 Principe de fonctionnement d'une batterie

Une batterie est constituée de deux électrodes (cathode et anode) plongeant dans un électrolyte. Un couple redox est présent à la surface de chacune des électrodes pour transférer ou capter des électrons. En toute généralité, on a donc deux demi-équations pour les électrodes :



Globalement, la réaction s'écrit donc :

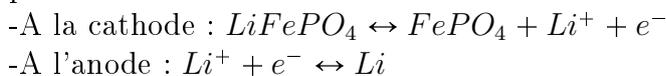


Si la réaction est spontanée, alors de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique grâce au transfert d'électrons. La batterie se décharge et délivre un courant, négatif par convention. Si la réaction redox est forcée, de l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. La batterie se charge et consomme un courant, positif par convention.

On peut avoir des couples redox constitués de matériaux solides, déposés sur les électrodes (cas des batteries Li-ion) ou bien des couples entièrement solubles dans l'électrolyte (cas des batteries en flux) ou enfin des couples mixtes avec une espèce solide et l'autre en solution (cas de la pile Daniell $Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu$). Chacun de ces couples redox est caractérisé par un potentiel standard E^0 . La cathode correspond à l'électrode où a lieu la réduction. Par convention, elle correspond au couple ayant le plus haut potentiel standard (pôle "+" de la batterie en décharge). A l'anode se passe l'oxydation du composé. L'anode est défini comme le pôle "-" en décharge. Un circuit électrique externe relie l'anode et la cathode afin d'imposer une tension ou délivrer un courant.

Les électrodes sont toujours imbibées dans un électrolyte. Outre le fait que celui-ci peut solubiliser des espèces redox, l'électrolyte assure la conduction des ions pour équilibrer les transports électroniques du circuit électrique extérieur. Pour fermer le circuit, il doit y avoir conduction ionique entre l'électrolyte de l'anode et l'électrolyte de la cathode. S'il n'y a pas de risque de mélange entre les deux couples redox à l'anode et à la cathode (ex : couples solides), on peut utiliser une simple membrane poreuse (pont salin en papier...) ou bien même supprimer la membrane si les électrolytes sont identiques à l'anode et à la cathode. Si les couples redox sont liquides, le choix de la membrane est plus compliqué car celle-ci doit laisser passer les ions mais pas les espèces redox qui pourraient se mélanger et réagir entre elles.

Prenons l'exemple d'une batterie $Li/LiFePO_4$, dont le schéma est présenté figure 1.5. L'électrolyte est une solution de Li^+ imbibant une membrane poreuse. Le potentiel standard E^0 du couple $Li^+_{aq}/Li(s)$ vaut -3 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Celui du couple $FePO_4(s)/LiFePO_4(s)$ est de +0.5 V (% ESH). Le composé $LiFePO_4$ (LFP) sera donc la cathode et le lithium l'anode. Les demi-réactions sont respectivement :



Globalement, la réaction s'écrit donc :



Le sens de charge et de décharge est défini par la thermodynamique, ce qui permet d'utiliser la fameuse "règle du gamma" pour savoir si la réaction est spontanée ou non. Le principe de cette règle est illustré figure 1.5.

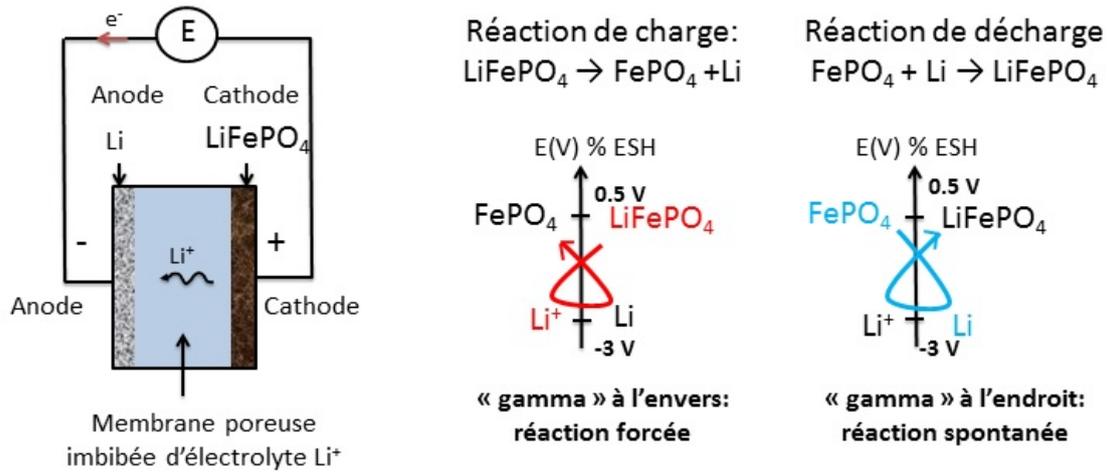
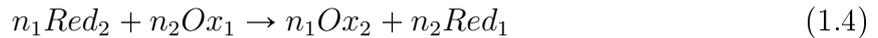


FIGURE 1.5: Exemple de la batterie Li/LFP et application de la règle du gamma pour connaître la réaction de charge et de décharge.

1.2.2 Grandeurs électrochimiques utiles à la caractérisation des batteries

Pour caractériser une batterie et comprendre les stratégies d'amélioration possibles, il faut principalement connaître la tension nominale et la capacité massique. Bien sûr, d'autres critères viennent compléter la description de la batterie, comme le degré de réversibilité de cyclage et la puissance, mais ces valeurs sont dépendantes du régime de charge/décharge de la batterie.

La tension nominale Supposons une décharge de la batterie selon la réaction :



La tension nominale de la batterie (ou force électromotrice) F_{em} est définie par la différence de potentiel entre les deux électrodes en circuit ouvert $F_{em} = E_{cathode} - E_{anode} = E_{eq}(Ox_1/Red_1) - E_{eq}(Ox_2/Red_2)$, c'est à dire lorsque la batterie ne débite pas de courant I. Cette force électromotrice deviendra nulle lorsque la batterie sera épuisée. Elle aura donc fourni un travail électrique W égal à :

$$W = -\Delta_r G = n_1 n_2 F F_{em} \quad (1.5)$$

n_1 et n_2 sont le nombre d'électrons échangés pour chaque demi-équation à l'anode et à la cathode. F est la constante de Faraday et $\Delta_r G$ la variation réactionnelle d'enthalpie libre. Cette équation peut s'écrire aussi à l'état standard : $\Delta_r G^0 = -n_1 n_2 F F_{em}^0$ avec $F_{em}^0 = E^0(Ox_1/Red_1) - E^0(Ox_2/Red_2)$, la force électromotrice standard qui est égale à la différence des potentiels standards de chaque couple. C'est une grandeur tabulée. Dans le cas de la batterie LFP/Li, $F_{em}^0 = E^0(FePO_4/LiFePO_4) - E^0(Li^+/Li) = 3,5 \text{ V}$. Cette grandeur peut être appelée aussi tension nominale standard.

D'après la thermodynamique, on peut relier $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r G$ via la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) \quad (1.6)$$

Q est le quotient de réaction. Il s'écrit K dans l'état d'équilibre, c'est à dire lorsque que le courant débité est nul. Dans ce cas, $K = \frac{[Ox_2]_{eq}^{n_1} [Red_1]_{eq}^{n_2}}{[Ox_1]_{eq}^{n_2} [Red_2]_{eq}^{n_1}}$. Nous travaillons ici avec des concentrations si les composés sont liquides. En toute rigueur, il s'agit des activités des espèces. En remplaçant dans l'équation (1.6) et en utilisant l'équation (1.5), nous obtenons en supposant l'équilibre :

$$-n_1 n_2 F F_{em} = -n_1 n_2 F F_{em}^0 + RT \ln \left(\frac{[Ox_2]_{eq}^{n_1} [Red_1]_{eq}^{n_2}}{[Ox_1]_{eq}^{n_2} [Red_2]_{eq}^{n_1}} \right) \quad (1.7)$$

Finalement, en notant $n = n_1 n_2$, la relation devient [15] :

$$F_{em} = F_{em}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{K} \right) \quad (1.8)$$

Cette relation est valable uniquement à l'équilibre. Cependant, il est possible d'utiliser cette expression afin de visualiser l'évolution de la force électromotrice F_{em} lorsque la batterie débite un courant fixé. Il faut alors faire l'hypothèse que le courant demandé est faible et que la cinétique de la réaction n'est pas limitante. On peut alors considérer que l'on est quasiment à l'équilibre à chaque instant. Dans ce cas, on distingue plusieurs cas selon l'activité des espèces :

- Si les couples sont des espèces solubles en solution, alors en considérant l'avancement x de la réaction, nous pouvons exprimer le quotient de réaction $K = \frac{x^2}{(C_0 - x)^2}$. Dans ce cas particulier, on considère $[Ox_1] = [Red_2] = C_0$ à l'état initial et $n_2 = n_1 = 1$ pour fixer les idées. L'équation (1.8) s'écrit :

$$F_{em} = F_{em}^0 + \frac{2RT}{nF} \ln \left(\frac{C_0 - x}{x} \right) \quad (1.9)$$

- Pour les batteries solides lithium-ion, les matériaux d'intercalation se présentent sous forme d'une solution solide entre la phase lithiée et délithiée. Par exemple, pour la réaction $LiCoO_2 \rightarrow CoO_2 + Li(s)$, on a la relation : $F_{em} = F_{em}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(1-x)\gamma_{CoO_2}}{x\gamma_{LiCoO_2}} \right)$. γ_i sont les coefficients d'activité. Ils dépendent de l'enthalpie et de l'entropie de mélange entre les deux phases. Ils ne peuvent plus être considérés égaux à 1 comme pour les composés en solution du cas précédent (régime dilué). x est la fraction molaire en composé lithié dans l'électrode.
- Enfin, le dernier cas correspond une batterie avec des couples sous forme de solides purs. Comme l'activité de ces espèces est égale à 1, tout au long de la décharge de la batterie, on a simplement $F_{em} = F_{em}^0$. La force électromotrice est donc constante. C'est le cas de la batterie Li-LFP car il y a séparation de phase entre $LiFePO_4$ et $FePO_4$ (modèle de "shrinking core" [16]).

Si l'on trace l'évolution de la force électromotrice de la batterie en fonction de la conversion (équation (1.9)) pour une décharge de batterie avec des composants solubles, nous obtenons la courbe bleue du graphique 1.6. Le voltage diminue progressivement jusqu'à atteindre zéro quand la batterie est totalement déchargée. On lit la force électromotrice standard F_{em}^0 à 50% de conversion. Cette allure de courbe est typique pour une batterie en flux. Par comparaison, pour une batterie avec des composants solides purs (LFP-Li), on a simplement un plateau à la force électromotrice standard F_{em}^0 (courbe rouge).

Lorsque la batterie débite un courant, la tension réellement fournie par la batterie, appelée potentiel de fonctionnement ΔU n'est pas exactement égale à la tension nominale

F_{em} . Le potentiel de fonctionnement s'écrit :

- En décharge : $\Delta U = F_{em} - \eta_{anode} - |\eta_{cathode}| - \sum_j R_j I < F_{em}$
- En charge : $\Delta U = F_{em} + \eta_{anode} + |\eta_{cathode}| + \sum_j R_j I > F_{em}$

Les termes η_{anode} et $\eta_{cathode}$ sont les termes de surtensions liés au transfert de charge et de matière aux électrodes. Le terme $\sum_j R_j I$ correspond, lui aux chutes ohmiques. En effet, le potentiel est identique en tout point de l'électrode. Cependant, à la jonction avec l'électrolyte, une chute de potentiel apparait en raison de l'augmentation de la résistance de l'électrolyte. Cette chute ohmique est décrite par l'ajout d'une résistance R correspondant à l'électrolyte. Plus le courant demandé est important, plus les surtensions et la chute ohmique vont être importantes ce qui est néfaste au bon fonctionnement de la batterie car on s'éloigne de la tension nominale de la batterie.

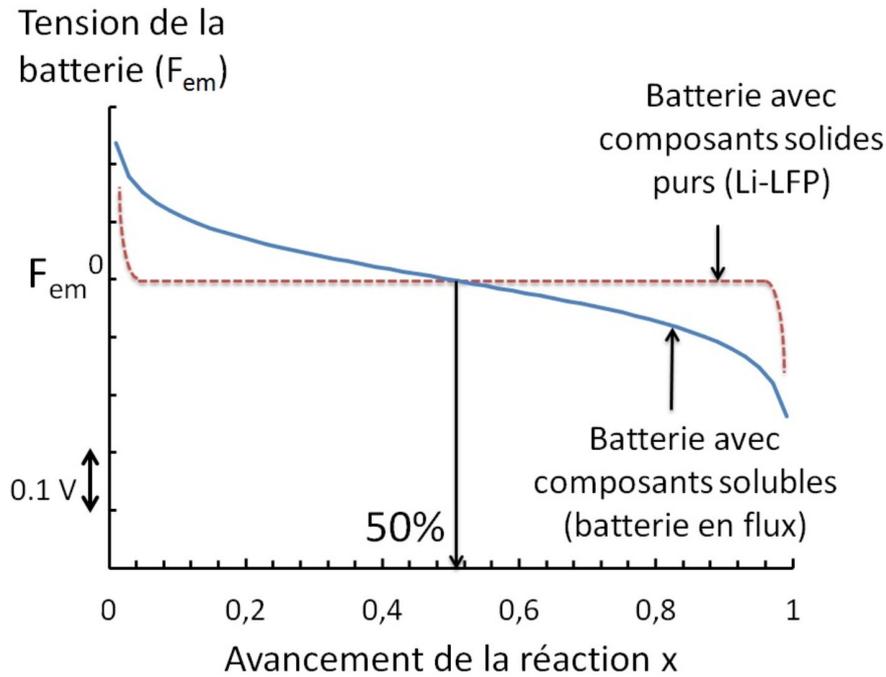


FIGURE 1.6: Evolution du potentiel de la batterie (F_{em}) en fonction de l'avancement de la réaction (équation (1.9)). Pour une conversion de 0 ou de 1, la fonction n'est pas définie et tend vers $\pm\infty$. $n=1$. F_{em}^0 est la force électromotrice standard de la batterie. La courbe rouge indique l'allure du potentiel de la batterie pour des composés uniquement solides : on a simplement un plateau.

On peut noter que l'expression (1.7) permet d'en déduire l'équation de Nernst pour un couple noté Ox_1/Red_1 . En effet, le potentiel d'un couple est toujours donné par rapport à une référence. Si l'on utilise une électrode standard à hydrogène, le second couple impliqué Ox_2/Red_2 est le couple H^+/H_2 . Par définition, dans les conditions standards, les activités de ces espèces valent 1 et le potentiel redox du couple H^+/H_2 est nul car c'est la référence. L'équation (1.7) se simplifie et devient l'équation bien connue de Nernst [15] :

$$E_{eq}(Ox_1/Red_1) = E^0(Ox_1/Red_1) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(\frac{[Ox_1]_{eq}}{[Red_1]_{eq}} \right) \quad (1.10)$$

Cette équation détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} de l'électrode du couple Ox_1/Red_1 selon la concentrations des espèces actives. $E^0(Ox_1/Red_1)$ est le potentiel standard du

couple.

Capacité massique La capacité massique de la batterie est aussi une grandeur importante. Elle dépend du matériau et s'exprime en Coulomb par gramme (C/g) ou en mA.h/g. Elle représente la quantité d'électron que peut fournir le matériau actif. Cette valeur, propre à chaque matériau, peut être calculée théoriquement, en mA.h/g, par la formule suivante à partir de la masse molaire M , du nombre n d'électrons fourni pour une molécule de matière active et de la constante de Faraday F :

$$C_{theorique} = \frac{nF}{3.6M} \quad (1.11)$$

La figure 1.7 présente la capacité théorique de quelques matériaux de batterie d'anode ou de cathode. Le lithium (Li^+/Li) fait partie des meilleurs matériaux car sa masse molaire est faible et c'est un conducteur donc il y a une forte densité d'électrons à extraire. Un matériau d'intercalation du lithium comme de $LiFePO_4$ a une masse molaire de 157 g/mol soit une capacité de 170 mA.h/g.

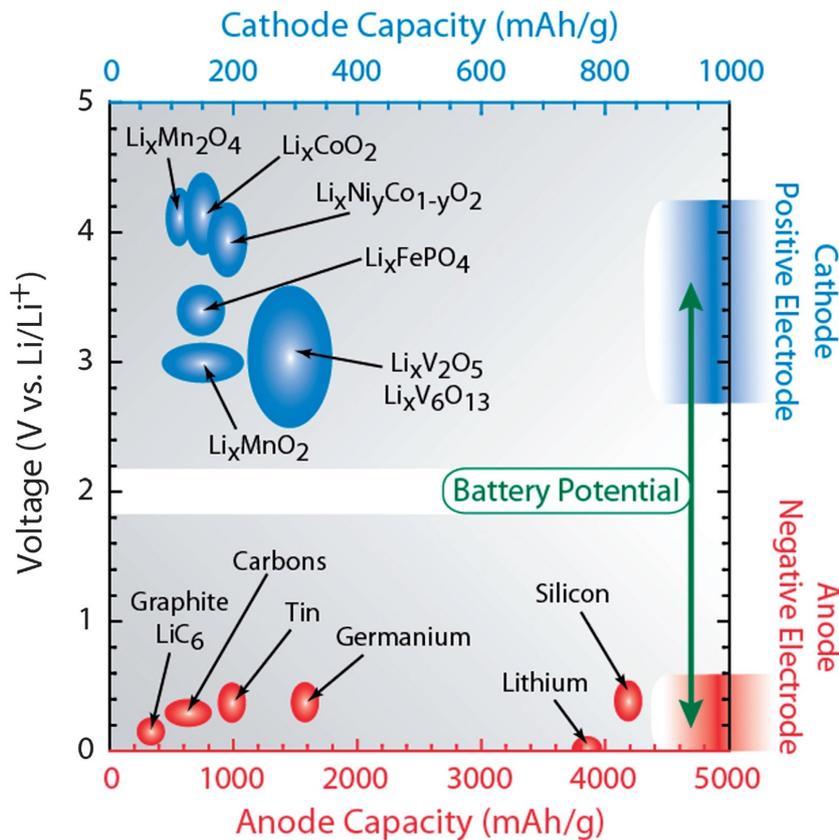


FIGURE 1.7: Capacité théorique de quelques matériaux de batterie [17].

On peut calculer la performance en énergie d'une batterie avec le raisonnement suivant. Par exemple, pour une batterie Li/LFP , le matériau limitant en capacité est la cathode $LiFePO_4$ car $C_{theorique}(Li) = 3900 \text{ mA.h/g} \gg C_{theorique}(LFP) = 170 \text{ mA.h/g}$. Donc, en multipliant la capacité des particules de $LiFePO_4$ par la tension nominale de la batterie (3.5 V), on obtient une énergie massique de 600 Wh/kg. En pratique, on obtient plutôt 150 Wh/kg. On peut transformer cette valeur en Wh/L, si l'on connaît la densité du matériau. Une grande capacité volumique traduit une compacité importante de la batterie.

La capacité massique théorique (ou capacité nominale) peut être comparée à la valeur expérimentale obtenue lors de la charge et de la décharge du matériau. Il existe deux façons de charger ou décharger une batterie :

- **Le mode galvanostatique** On peut charger et décharger la batterie en appliquant un courant I (positif pour la charge, négatif pour la décharge). Il s'agit d'un contrôle galvanostatique. C'est le mode le plus courant pour tester les batteries car, dans la pratique, cela revient à faire débiter la batterie dans un circuit de résistance fixée. Lors de la charge, on mesure le potentiel de fonctionnement de la batterie. Pour l'exemple de la batterie Li/LFP (figure 1.8), la tension se présente sous la forme d'un plateau, toujours légèrement supérieur à la tension nominale de la batterie (3,5 V) en raison des surtensions. La charge est finie lorsque la tension décolle c'est à dire lorsque la capacité théorique du matériau est atteinte. La réaction chimique est donc finie. Pour la décharge, le raisonnement est similaire. Le courant appliqué est négatif cette fois et un plateau de tension apparait, cette fois légèrement inférieur à la tension nominale de la batterie. La décharge est terminée lorsque la tension chute brutalement. La capacité expérimentale de charge C_{charge} ou de décharge $C_{decharge}$ se mesure en multipliant le courant par le temps de charge t_{charge} ou de décharge $t_{decharge}$. m est la masse de matériau actif présent dans la batterie. Le facteur 3.6 permet de convertir les C/g en mA.h/g, unité courante dans les batteries pour la capacité. Le calcul de la capacité expérimentale se fait donc par les formules :

$$C_{decharge} = \frac{|I|t_{decharge}}{3.6m} \quad \text{et} \quad C_{charge} = \frac{|I|t_{charge}}{3.6m} \quad (1.12)$$

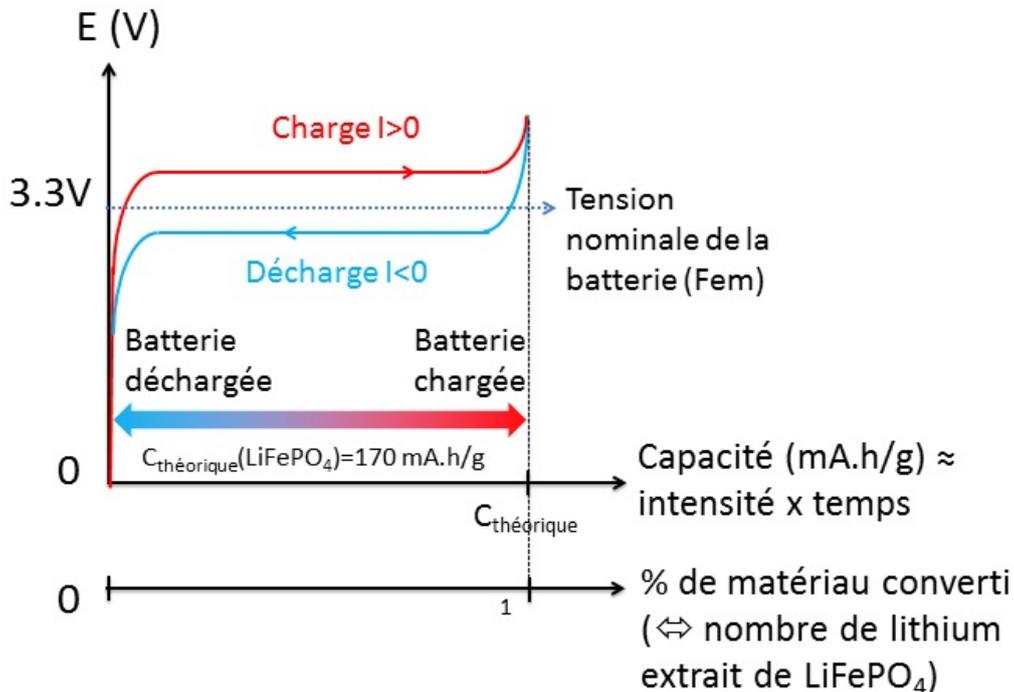


FIGURE 1.8: Allure des courbes de charge et de décharge lors d'un contrôle galvanostatique ($I=cste$) d'une batterie Li/LFP. Ici, les capacités C_{charge} et $C_{decharge}$ sont assimilées à $C_{theorique}$ du LFP.

- **Le mode potentiostatique :** Il est aussi possible de charger et décharger une batterie en appliquant une tension entre les deux électrodes. C'est le mode poten-

tiostatique. Lorsque la tension est supérieure à la tension nominale de la batterie, un courant positif de charge apparaît puis diminue au fur et à mesure de la charge. Le courant devient nul lorsque la réaction est finie. La capacité se déduit par intégration du nombre de charges converties $C_{charge} = \int I dt$ à la fin de la charge ce qui est moins direct par rapport au mode galvanostatique. Lors de la décharge, la tension appliquée est inférieure à la tension nominale de la batterie. Le courant est négatif et diminue jusqu'à zéro lorsque la batterie est épuisée.

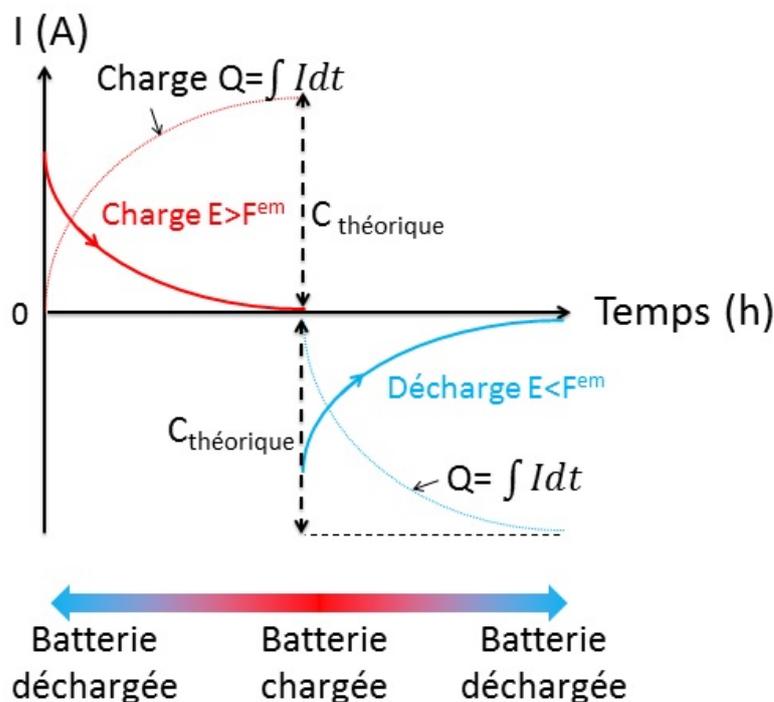


FIGURE 1.9: Allure des courbes de charge et de décharge lors d'un contrôle potentiostatique ($E=cste$) d'une batterie Li/LFP.

Quelle que soit la méthode, la valeur expérimentale de la capacité est toujours plus faible que la valeur théorique, ce qui signifie que tous les électrons ne peuvent pas être extraits. Ceci peut s'expliquer par plusieurs raisons. Tout d'abord, le matériau actif peut être abimé et perdre de sa réversibilité lors du cyclage (couche d'oxyde passivant, dégradation de la maille cristalline, réaction du solvant, dégradation des collecteurs de courant...). Ensuite, si l'électrolyte n'imbibe pas bien le matériau, une partie des électrons ne sera pas fournie, ce qui est aussi une cause de diminution de la capacité. Enfin, lors du mode galvanostatique, un courant de charge ou de décharge trop fort, peut provoquer de larges surtensions et une diminution de la capacité. L'allure de courbes de décharge en mode galvanostatique est présenté pour différents courants figure 1.10 : plus le courant imposé est élevée, plus les surtensions sont grandes, plus la capacité expérimentale diminue.

La capacité réelle et les surtensions sont toujours données pour un courant précis. Ce courant est rapporté à la masse de matériau actif. Par exemple, si l'électrode de LFP contient $m=10$ mg de matière active et sachant que la capacité du LFP est de 170 mA.h/g alors la capacité de l'électrode vaut $C=1.7$ mA.h. Par convention, une charge (ou une décharge) à un régime C signifie que l'on applique un courant de ± 1.7 mA. La charge (ou la décharge) durera théoriquement 1h. Si l'on applique un régime à un courant $C/10=0.17$

mA, la charge (ou la décharge) durera 10h.

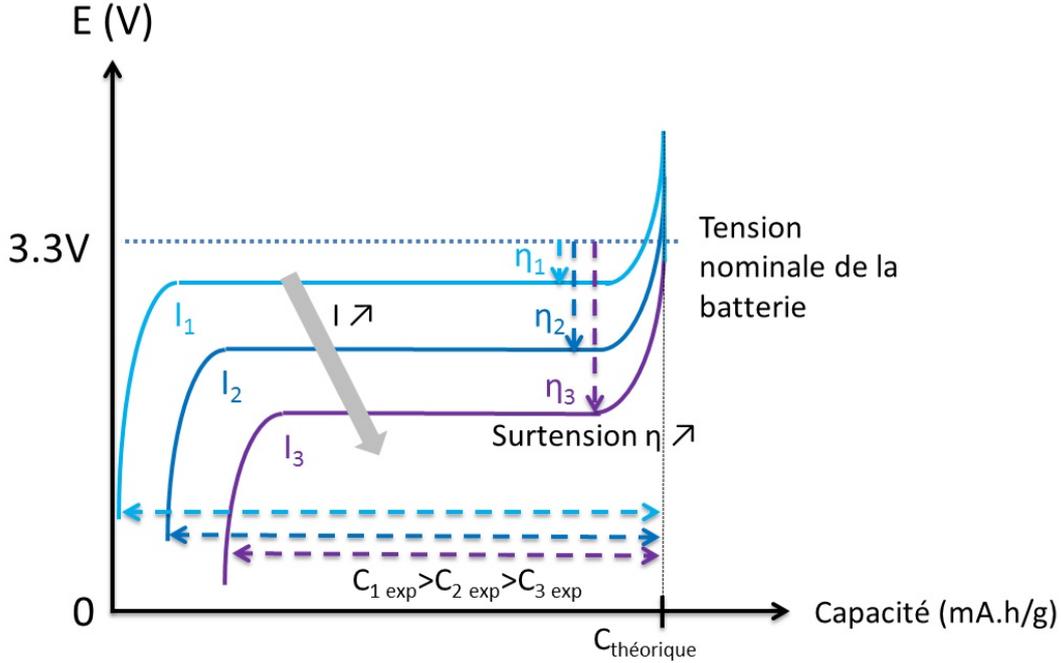


FIGURE 1.10: Evolution de la décharge d'une batterie Li/LFP en fonction du courant imposé ($I_1 < I_2 < I_3$). La capacité expérimentale C_{exp} diminue et la surtension η augmente pour les courants croissants.

1.2.3 Quelques notions de cinétique à l'électrode

Nous étudions, dans cette partie, le cas d'une électrode plongeant dans un électrolyte avec des espèces redox en solution.

L'équation de Butler-Volmer Lorsqu'une électrode plonge dans un bain d'électrolyte contenant un oxydant et son réducteur, l'électrode est à l'équilibre avec la solution d'électrolyte : $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$. Le potentiel d'équilibre de l'électrode E_{eq} est décrit par l'équation de Nernst (cf équation (1.10)). A ce potentiel, les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales donc le courant total est nul. En revanche, si le potentiel de l'électrode E est différent de E_{eq} , l'équilibre redox est déplacé et un courant I apparaît. La relation entre la tension de l'électrode et le courant est donnée par l'équation de Butler-Volmer [15] :

$$I = I_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (1.13)$$

$\eta = E - E_{eq}$ est appelée surtension. $I_0 = nFAk_0C_{ox}(\infty)^\alpha C_{red}(\infty)^{1-\alpha}$ est le courant d'échange. n est le nombre d'électrons de la demi-équation, F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode. α est le coefficient de transfert. $C_{ox}(\infty)$ et $C_{red}(\infty)$ sont les concentrations loin de l'électrode, c'est à dire les concentrations à l'équilibre, présentes au début. k_0 est la constante standard de vitesse de la réaction ("standard rate constant"). Cette équation est la forme la plus simple mais d'autres formes de cette équation, plus complètes, sont présentées en annexe A ainsi que la démonstration complète de la relation.

L'équation de Butler-Volmer (1.13) est tracée figure 1.11. Cette expression est en quelque sorte une loi d'Ohm complexe de l'électrode car elle relie le courant I au potentiel

E de l'électrode. C'est cette équation qui définit le transfert de charge à l'électrode. Le tracé de l'équation montre deux branches de courant, l'une correspond au courant d'oxydation I_{ox} et l'autre au courant de réduction I_{red} . Le courant total récupéré est la somme $I = I_{red} + I_{ox}$. Une surtension positive déplace l'équilibre de la réaction $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$ dans le sens de l'oxydation. Il y a donc récupération d'un courant positif à l'électrode. Au contraire, lorsque la surtension appliquée est négative, la réaction est déplacée dans le sens de la réduction, le courant est négatif. Il est possible de faire des approximations de l'expression (1.13) à faibles et fortes surtensions :

- Lorsque les surtensions sont très petites, $x = \frac{nF\eta}{RT} \ll 1$, on a donc $e^x \approx x$. Le courant est proportionnel à la surtension : $I = \frac{I_0 n F}{RT} \eta$. C'est une expression analogue à la loi d'Ohm avec une résistance de transfert de charge $R_{ct} = \frac{RT}{I_0 n F}$.
- A fortes surtensions, l'une des exponentielles est négligeable. Par exemple si l'on applique une forte surtension pour forcer la réaction dans le sens $Red \Rightarrow Ox + nE^-$, nous avons $e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \gg e^{-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}}$. En logarithme, cela donne la loi de Tafel : $\eta = \frac{RT}{\alpha n F} (\ln(I) - \ln(I_0))$.

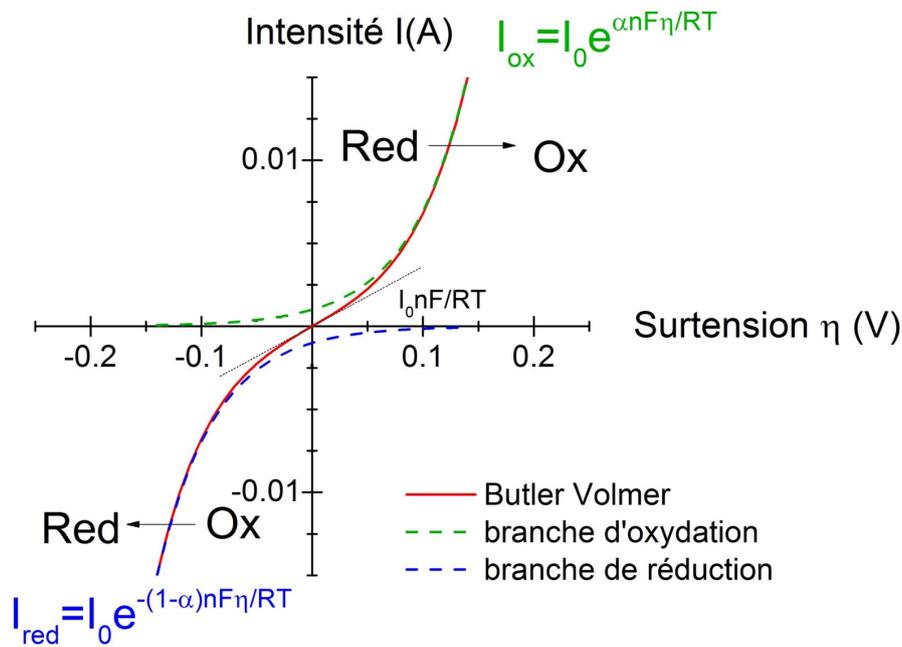


FIGURE 1.11: Relation de Butler-Volmer tracée pour un courant d'échange : $I_0 = 0.001$ A, $\alpha = 0.5$. Les branches en oxydation et en réduction sont présentées ainsi que la pente à l'origine.

Nous allons voir l'effet de deux paramètres importants sur cette relation de Butler-Volmer [18] : l'effet du transfert de charge et l'effet du transfert de masse.

L'effet du transfert de charge Le transfert de charge est l'ensemble des étapes nécessaires pour qu'une espèce en solution transmette son électron à l'électrode. Plusieurs sous-étapes sont ainsi nécessaires : activation du réactif (désolvatation, décomplexation, distorsion des liaisons...), adsorption à la surface de l'électrode, transfert de l'électron et désorption. La cinétique de l'ensemble de ces étapes est décrit par la constante de vitesse

standard k_0 . C'est une grandeur indépendante du potentiel.

Sur la figure 1.12, la relation de Butler-Volmer est tracée pour deux types d'espèces redox : l'une a une cinétique de transfert de charge lente et l'autre une cinétique rapide. Dans le cas d'un système dit "rapide" ($k_0 \approx [0.001 - 10 \text{ cm/s}]$), le système répond instantanément en intensité au moindre changement du potentiel $E \neq E_{eq}$. Dans un système lent, celui-ci ne répond qu'à partir d'une perturbation importante de E_{eq} (cad une forte surtension η) [18] .

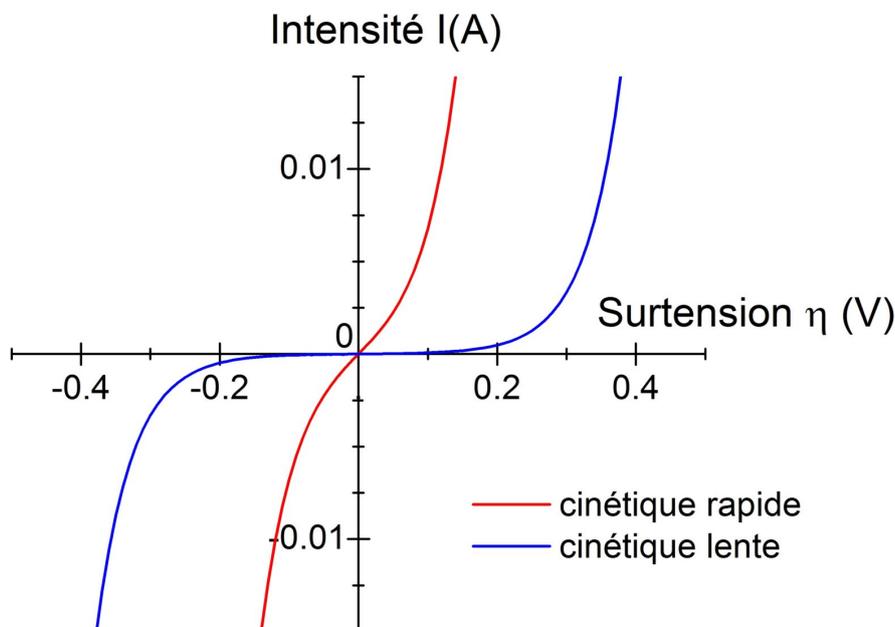


FIGURE 1.12: Relation de Butler-Volmer tracée pour deux courants d'échange : $I_0 = 0.00001 \text{ A}$ pour un couple de cinétique lente et $I_0 = 0.001 \text{ A}$ pour un couple rapide. Ces courants correspondent à des valeurs respectives de k_0 égales à 10^{-4} et 10^{-6} m/s (pour des concentrations unitaires, $\alpha = 0.5$, $n=1$ et une surface d'électrode de 1 cm^2).

L'effet du transfert de masse Si l'on considère la relation de Butler-Volmer présentée équation (1.13), il semble que l'on puisse augmenter le courant de façon infinie en augmentant beaucoup la surtension. Bien sûr, ce n'est pas le cas expérimentalement car il y a toujours une limite en transfert de masse du réactif. Ce transfert de masse peut être dû à la diffusion, la convection et la migration. Si l'on prend le cas d'une limitation en courant par la diffusion d'un réducteur, le courant à l'électrode en $x=0$, s'écrit [18] :

$$I = nFAD \frac{dc}{dx}(x = 0, z) \quad (1.14)$$

D est le coefficient de diffusion du réducteur, A la surface de l'électrode, F la constante de Faraday et $c(x)$ le profil de concentration en réactif à une distance x de l'électrode. Si l'on a un gradient linéaire de concentration proche de l'électrode sur une distance δ (cas d'une électrode tournante) et si l'on considère une consommation totale du réactif à l'électrode (forte surtension), on obtient un courant limite I^{lim} égale à :

$$I^{lim} \approx nFAD \frac{C_{red}(\infty)}{\delta} \quad (1.15)$$

$C_{red}(\infty)$ est la concentration en réducteur loin de l'électrode. La relation de Butler-Volmer est modifiée et tracée ci-dessous figure 1.13 pour plusieurs courants d'échange I_0 .

Il y a bien une saturation en courant à fortes surtensions. La démonstration complète est présentée en annexe B.

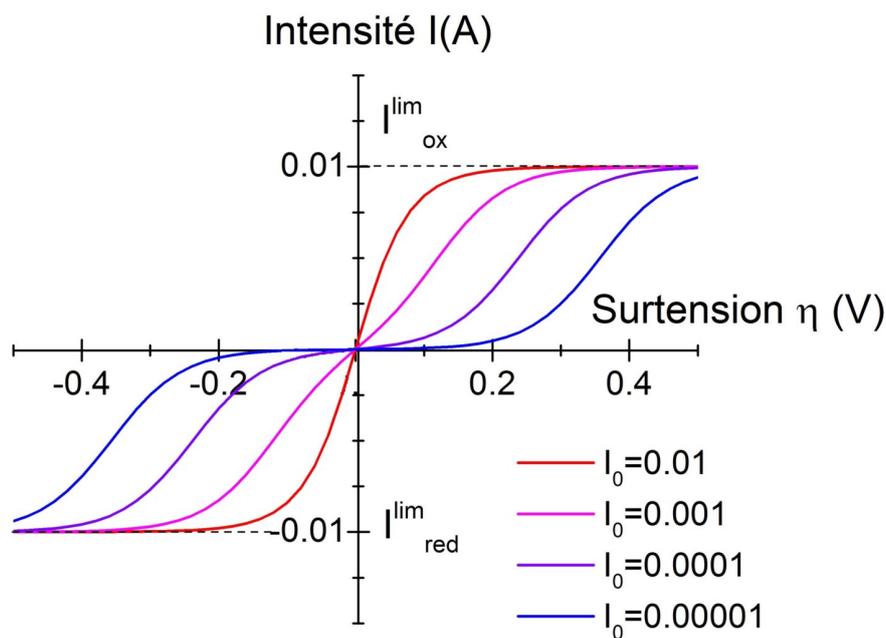


FIGURE 1.13: Modification de la courbe de Butler-Volmer en présence d'une limitation de transfert de charge. Les courbes sont tracées pour différents courants de transfert I_0 . $\alpha=0.5$. I_{ox}^{lim} et I_{red}^{lim} sont les courants limites en oxydation et en réduction. Ils sont pris égaux à 0.01 A.

1.2.4 Quelques exemples de batteries conventionnelles solides

Il existe de nombreuses technologies de batteries, depuis la découverte de la pile par Volta au *XVIII^{ème}* siècle. Une chronologie brève est présentée figure 1.14b). Les batteries sont bien maîtrisées et ont pour principal avantage d'être compactes avec une bonne capacité massique et volumique (figure 1.14a) ce qui permet leur utilisation dans les technologies embarquées.

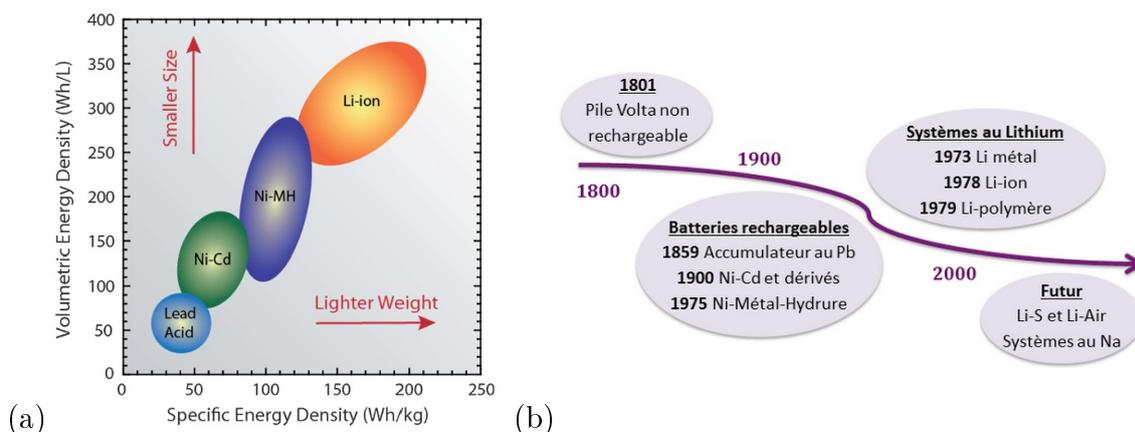
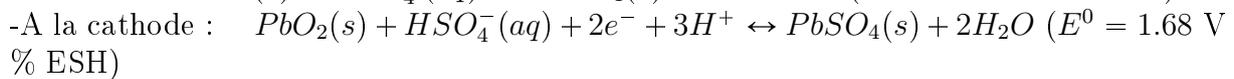


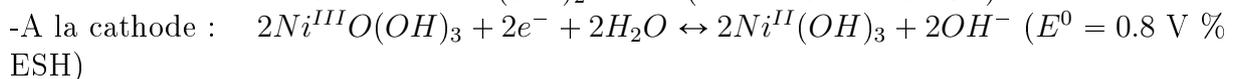
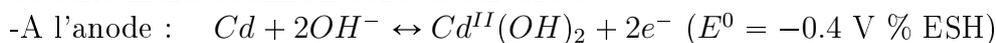
FIGURE 1.14: a) Compacité des différentes batteries solides classiques [19] b) Chronologie des technologies majeures dans le domaine des batteries [20].

Les batteries au plomb Découverte en 1859, l'accumulateur au plomb est l'une des plus anciennes technologies. Elle a une faible énergie massique de 35 Wh/kg mais une tension nominale standard de 2.1 V [19]. Elle est très robuste et peut fournir des courants importants. C'est pour cette raison qu'elle reste très utilisée dans le secteur de l'automobile dans l'allumage des moteurs. La batterie est constituée de deux électrodes de plomb plongées dans un électrolyte d'acide sulfurique. Les réactions chimiques aux électrodes sont les suivantes :



La principale cause de la faible capacité de la batterie est le dépôt de sulfate de plomb aux électrodes. Ce dépôt apparaît lors de la décharge et disparaît lors de la charge. Cependant, à forte concentration, sa dégradation peut être plus difficile. Les inconvénients liés au poids de la batterie et à l'utilisation d'un électrolyte corrosif ont orienté les recherches vers des accumulateurs utilisant la potasse KOH comme électrolyte. Ce sont les batteries dites alcalines.

Les batteries alcalines Dans ce type de système, les électrodes sont, soit à base de nickel et de cadmium (accumulateur nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (accumulateur nickel-zinc) ou bien à base d'oxyde d'argent couplé avec du zinc (accumulateur à oxyde d'argent). L'électrolyte utilisé est la potasse KOH. L'accumulateur nickel-cadmium (tension nominale 1.2V) est très utilisé pour les domaines liés à la sécurité des biens ou des personnes (dans les avions, les trains, la protection des données...) [21]. Il est doté d'une grande fiabilité électrique (résistance à la surcharge), mécanique (résistance aux chocs). Il tolère, de plus, une large plage de température (de $-50^\circ C$ à $+70^\circ C$) et sa durée de vie est élevée (plus de 1500 cycles charge/décharge) [19]. Les réactions de la batterie nickel-cadmium sont les suivantes :



Ces batteries ont le désavantage d'avoir une capacité aussi faible que la batterie au plomb (30-50 Wh/kg). De plus, la présence de métal lourd (cadmium) empêche leur commercialisation pour les applications "grand public".

Les batteries au lithium Afin d'améliorer encore l'énergie massique, le lithium a été employé en tant qu'anode (batterie métal-lithium). En effet, le potentiel de Nernst du couple Li^+/Li est très faible (-3 V), donc, associé à une cathode métallique, il peut fournir une tension nominale de 4 V. Cependant, l'utilisation de lithium métallique empêche l'utilisation d'électrolytes aqueux (risque de formation de LiOH) et ces batteries sont difficilement rechargeables car il y a formation de dendrites de lithium, ce qui peut créer des courts-circuits. Ainsi, dans les années 90, l'électrode de lithium métallique a été remplacée par une électrode à base de carbone (LiC_6) et la cathode par un composé d'insertion du lithium : c'est la filière lithium-ion (Li-ion) [19][21]. C'est la principale technologie utilisée pour les portables, les ordinateurs. L'énergie massique atteint actuellement environ 200 Wh/kg.

Lors de la décharge d'une batterie lithium-ion, le lithium est relâché par l'électrode négative sous forme de Li^+ . L'ion migre à travers l'électrolyte et vient s'insérer dans l'électrode positive. Celle-ci est en générale constituée d'un oxyde métallique $Li_xM_yO_z$

sous forme cristalline. Pour l'électrode négative, du graphite est employé : il permet l'intercalation du lithium. On peut noter que par rapport aux batteries lithium-métal, le lithium n'est jamais sous forme métallique dans les batteries lithium-ion. Les ions Li^+ effectuent un va-et-vient entre les deux électrodes et chaque Li^+ déplacé correspond à la circulation d'un électron dans le circuit électrique (figure 1.15).

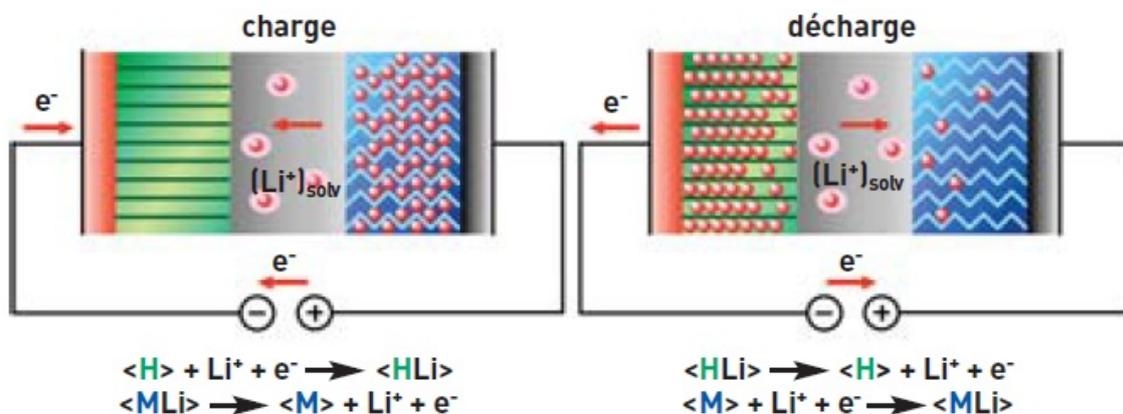


FIGURE 1.15: Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion. Le composé "M" correspond à l'électrode positive (oxyde métallique). La matrice hôte "H" correspond au graphite. Une membrane poreuse sépare l'anode de la cathode afin d'empêcher les courts-circuits. [21].

Les batteries statiques précédemment étudiées (batterie Li, Pb...) sont des technologies bien connues. Elles conviennent bien pour un stockage d'énergie relativement faible pour les appareils électroniques (ordinateur...) mais pas pour le stockage massif. Les batteries en écoulement sont mieux adaptées pour ce type de stockage car elles peuvent emmagasiner une énergie entre 10 kWh et 10 MWh. Mises au point il y a une cinquantaine d'année [22] [23] [3], elles connaissent un renouveau dans la régulation des énergies renouvelables (lissage des fluctuations de production d'énergie) et le stockage du surplus d'énergie en sortie des parcs éoliens [24] [25]. Ces technologies sont basées sur l'utilisation d'électrolytes liquides contenant les espèces redox.

1.3 Les batteries en flux

1.3.1 Principe de fonctionnement des batteries en flux

Le mode de fonctionnement des batteries en flux est présenté figure 1.16. Une batterie en écoulement stocke l'énergie électrique en énergie chimique grâce à la conversion d'espèces redox. La principale différence avec les batteries classiques précédemment étudiées est que les espèces actives sont en solution dans des électrolytes liquides, stockés dans de grandes cuves. Dans le compartiment anodique, l'électrolyte est appelé anolyte et dans le compartiment cathodique se trouve la solution catholyte. Ces deux solutions contiennent les espèces électroactives et sont séparées par une membrane échangeuse d'ion pour assurer l'équilibre ionique tout en empêchant le mélange direct des réactifs. Les électrolytes (anolyte et catholyte) sont mis en circulation au moyen de pompes et viennent au contact des électrodes dans le canal principal. Contrairement aux batteries solides classiques, les électrodes sont inertes et ne participent pas à la réaction. Elles servent juste de collecteurs

de courant.

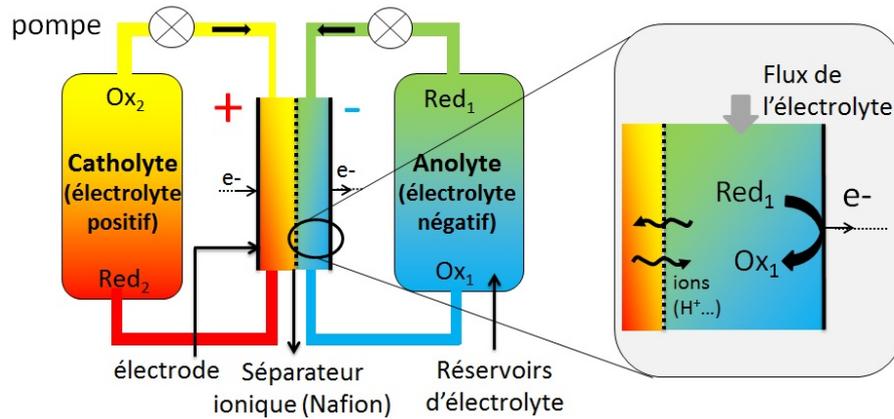


FIGURE 1.16: Principe de fonctionnement d'une batterie en flux.

Dans les installations industrielles, les cellules électrochimiques sont assemblées en modules appelés "stacks". Le principe de circulation des électrolytes au sein d'une stack est présenté figure 1.17a). Une batterie en écoulement est un ensemble de stacks (environ une centaine) assemblées soit en parallèle pour délivrer de forts courants ou bien en série pour augmenter la tension de l'ensemble. Les réactifs sont stockés dans de grandes cuves comme présenté sur la figure 1.17b).

Il est intéressant de noter que les batteries en flux se prêtent plutôt bien aux technologies mixtes. Par exemple plusieurs travaux de Girault et Al. [26] [27] démontrent la possibilité d'utiliser des batteries en flux au vanadium pour générer de l'hydrogène et de l'oxygène pour les piles à combustibles. De même, le groupe de Gogotsi [28] [29] utilise le principe des batteries en flux pour réaliser des supercondensateurs en flux. Ils font s'écouler des dispersions liquides de particules de carbone poreux afin de stocker des charges. Ces travaux seront d'ailleurs détaillés un peu plus dans le chapitre 7 car les problématiques de formulation d'électrolytes à base de carbone sont similaires à nos travaux.

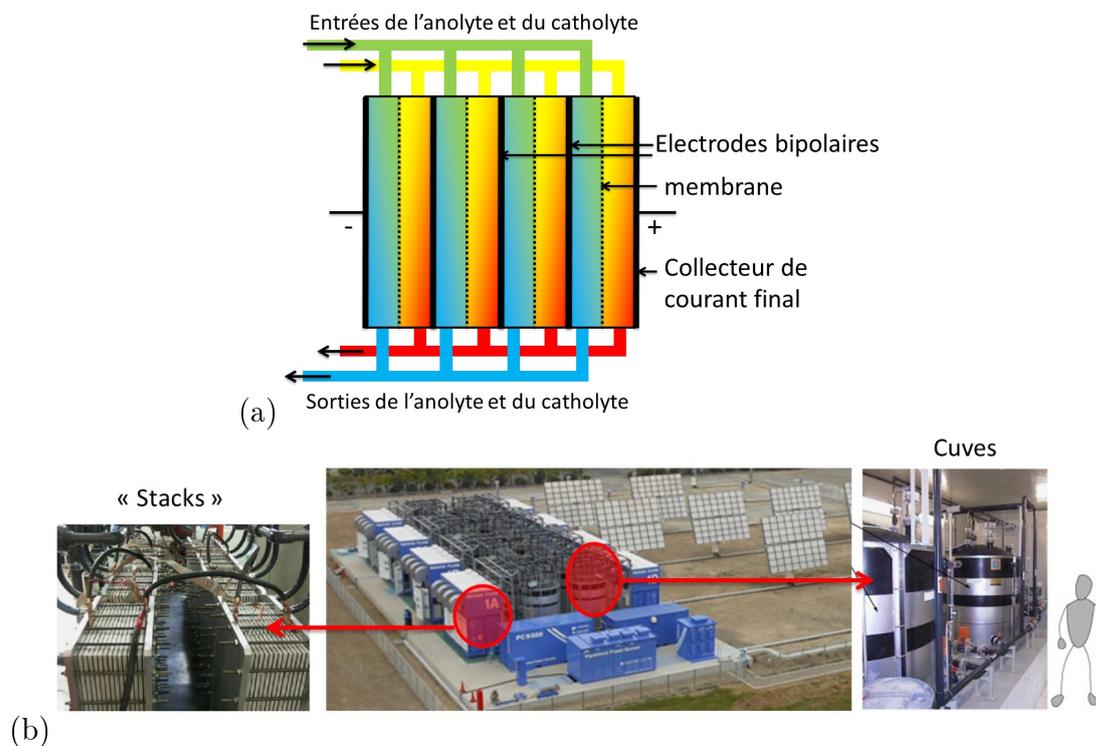


FIGURE 1.17: b) Assemblage de quatre cellules électrochimiques avec électrodes bipolaires. L'ensemble est appelé "stacks". La surface de chaque module fait environ 40 cm sur 40 cm et l'épaisseur des canaux est de quelques mm [30]. b) Station de batteries en flux au vanadium en sortie d'une centrale solaire (Japon). A gauche, vue d'ensemble de 8 modules ("ou stacks") au vanadium de 1 kW chacun. A droite, cuves de stockage des réactifs pour une batterie au vanadium. Les cuves stockent plus de 4000 L de réactifs. A partir de [3] et [22].

1.3.2 Constitution d'une batterie en flux

A un stade commercial, une batterie en flux est typiquement construite selon le schéma de la figure 1.18. Deux compartiments avec un système de circulation, sont séparés par une membrane et pris en sandwich entre deux électrodes de carbone. Les collecteurs de courant sont généralement du cuivre ou de l'aluminium. Ils ne doivent en aucun cas être en contact avec l'électrolyte au risque d'être oxydés. Les éléments de la batterie (vis, joints...) sont en polymères chimiquement très résistants (polytetrafluoroéthylène (PTFE), polyvinylchlorure (PVC), polyvinylidène fluoride (PVDF)).

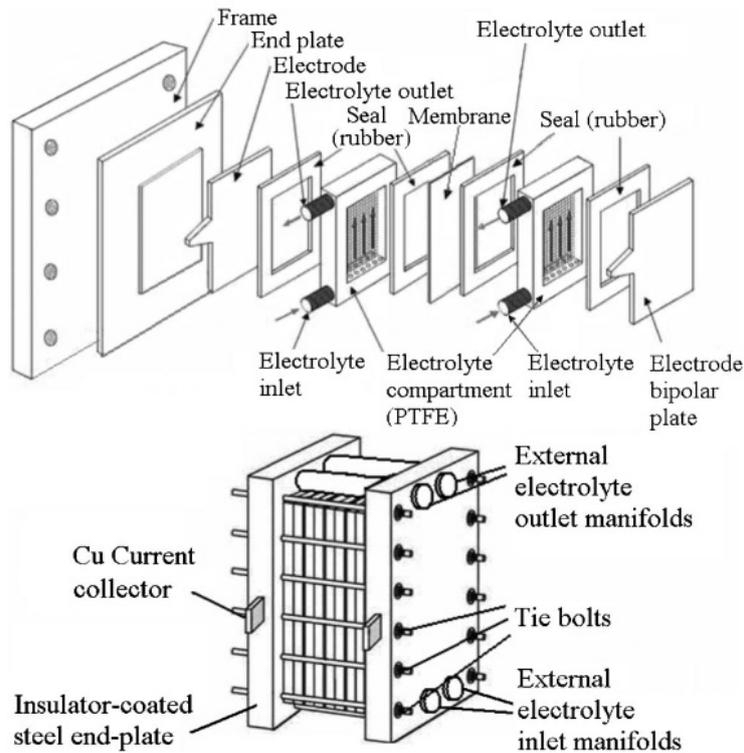


FIGURE 1.18: Constitution classique d'une cellule redox en écoulement et empilement d'unités dans une stack [3].

1.3.2.1 Les électrodes

Les électrodes doivent être inertes, avoir une bonne conductivité et une bonne résistance mécanique. Plusieurs travaux utilisent des métaux comme le titane [31], le nickel [32] [33] ou le platine [34]. En raison du coût élevé des métaux et du fort caractère oxydant du vanadium V(V), le carbone a été retenu pour constituer la plupart des électrodes. Plusieurs types de structures peuvent être utilisés comme le papier carbone [35], le carbone vitreux [33], le feutre carbone [36] ou la mousse de carbone [37]. La forte porosité du carbone peut parfois être utilisée afin de constituer des électrodes en 3D dans lesquelles l'électrolyte peut s'écouler [38] [39]. La puissance est alors améliorée mais ces électrodes poreuses ont une durée de vie limitée à cause du bouchage rapide des pores. Il est aussi possible de modifier chimiquement ces matériaux carbonés. Par exemple, doper ces matériaux avec des ions métalliques (Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ir^{3+} , Mn^{2+} , Au^{4+} , Bi^{3+} ...) peut favoriser la cinétique d'échange électronique [40] [41].

1.3.2.2 La membrane ionique

Pour empêcher le contact entre réactifs, il est nécessaire d'assurer une séparation entre les deux électrolytes (anolyte et catholyte) afin de ne pas perdre de la puissance à l'interface par réaction directe entre les réactifs. La jonction doit aussi permettre l'équilibre des potentiels chimiques et le transfert des charges ioniques.

Une membrane échangeuse d'ion doit vérifier plusieurs conditions. Tout d'abord, elle doit être résistante envers les différents électrolytes (acide sulfurique...). Elle doit avoir aussi une bonne conductivité ionique. Une mauvaise conduction ionique de la membrane entraîne des chutes ohmiques, donc une diminution du potentiel de la batterie. Cette

conductivité est liée à la taille des pores, la concentration de groupes ioniques, l'épaisseur de la membrane... La conductivité dépend du type d'ion : elle est plus grande pour les cations que pour les anions en raison de la plus faible taille des cations. Enfin, une membrane doit avoir une bonne sélectivité ionique et ne laisser passer que les ions assurant la conduction ionique (H^+ , SO_4^{2-} , Li^+ ...). Elle doit notamment limiter le passage des espèces réactives comme le vanadium.

La stratégie de fabrication d'une membrane est la suivante [42]. Un substrat poreux est utilisé pour servir de support mécanique à la membrane (téflon, polypropylène, polyéthylène...). Il doit être non dégradé par l'électrolyte de la batterie (pas de gonflement,...). Les pores sont ensuite remplis avec un polymère électrolyte ou une résine échangeuse d'ion, ce qui permet d'assurer la sélectivité de la membrane à certains ions. Si des groupements chargés négativement sont présents à la surface du polymère ($-SO_3^-$, $-COO^-$, PO_3^{2-} ...) seuls les cations seront échangés. Au contraire avec des groupes chargés positivement ($-NR_3^+$, SR_2^+ ...), on obtiendra une membrane perméable aux anions avec une répulsion électrostatique des cations. Pour maintenir le polyélectrolyte en place, une étape de réticulation peut exister.

Parmi les polyélectrolytes utilisés, le polymère Nafion est le plus commercialisé. Il s'agit d'un polymère de type téflon greffé par des chaînes latérales terminées par SO_3H . Les ions H^+ sont facilement conduits par cette membrane car d'après des études récentes [43], ils peuvent "sauter" de SO_3H en SO_3H , par échange cationique comme présenté sur la figure 1.19a). Les pores de cette membrane sont d'environ 40 Å. Ils sont formés grâce à une séparation de phase entre le squelette fluoré et les chaînes greffées SO_3H . Le squelette fluoré permet une bonne stabilité chimique et mécanique donc le Nafion peut même s'utiliser sans support poreux [42]. L'inconvénient majeur de cette technologie est son prix (500 \$/m² environ). De plus, dans les batteries au vanadium, la membrane, malgré de très bons résultats, ne bloque pas parfaitement les ions vanadium. Afin d'améliorer la sélectivité aux ions, il est possible de déposer une couche de polymères chargés à la surface du Nafion. Les polymères étudiés sont les suivants : poly(4-vinyl pyridine) [44], polyaniline [45], poly(styrène-sulfonate) PSS-poly(diallyldiméthylammonium) PDDA [46], polyéthylèneimine [47]... Enfin, il existe aussi d'autres types de membrane non fluorées basées sur des polymères sulfonés aromatiques [48] [49] présentés sur la figure 1.19b). Les monomères aromatiques assurent la rigidité du polymère. Ce type membrane est encore un sujet d'étude mais quelques membranes composées du polymère SPEEK ont été commercialisées [50]. Le principal souci est d'apporter une conductivité ionique suffisamment élevée par une fonctionnalisation plus importante en groupements ioniques [42].

Dans la suite, nous n'allons pas étudier ce point en détail : une membrane Nafion commerciale sera utilisée (Nafion 117, Fuel Cell). Toutefois, il convient de garder à l'esprit que l'optimisation des membranes dans les batteries en flux est un enjeu décisif dans la réduction des coûts.

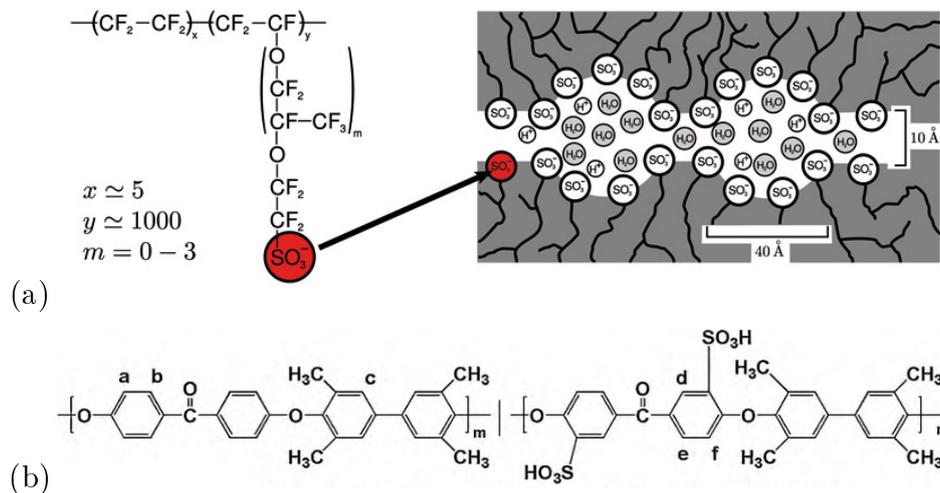


FIGURE 1.19: a) Représentation d'un monomère de Nafion et schéma de la séparation de phase entre la matrice fluorée et les groupes sulfonates dans le polymère Nafion [51] b) Monomère des membranes SPEEK : polymère poly(tetramethyldiphenyl ether ketone) sulfonate SPEEK xx , $xx = \frac{100n}{m+n}$ [52].

1.3.3 Les principales batteries en flux à base de composés inorganiques solubles

Depuis les années 70, les molécules redox inorganiques solubles ont été largement étudiées : le cérium, le fer, le brome et surtout le vanadium. Le potentiel standard de la plupart des couples simples liquide/liquide sont présentés sur l'image 1.20. La sélection d'un couple redox pour une application de batterie en flux se base principalement sur les critères suivants :

- Un coût raisonnable.
- Une bonne solubilité : celle-ci détermine la capacité de l'électrolyte. Plus la concentration en espèces redox est importante, plus la quantité d'électron que l'on peut extraire, est importante.
- Une bonne stabilité chimique de l'oxydant et du réducteur.
- Une différence de potentiel standard la plus élevée possible entre les deux couples redox de la batterie afin d'avoir le plus de puissance possible. Une cinétique électrochimique réversible ou quasi-réversible afin de limiter les surtensions.

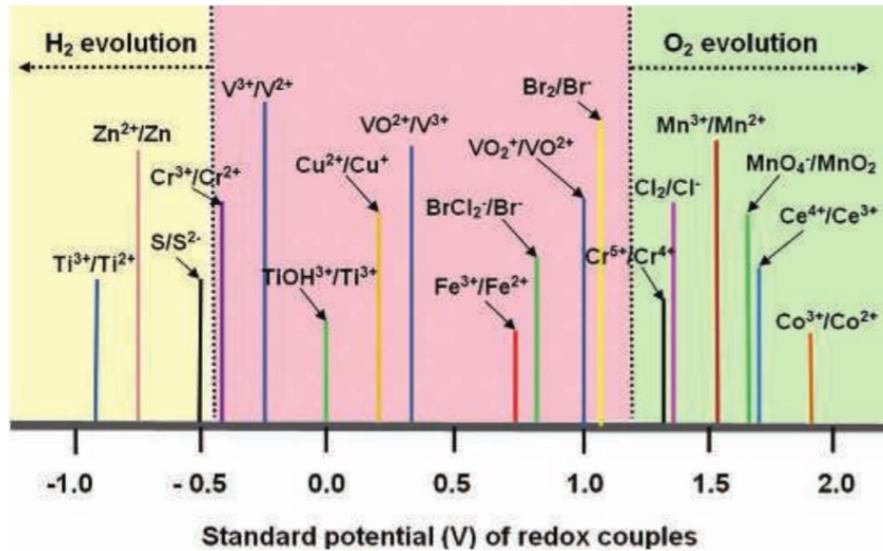


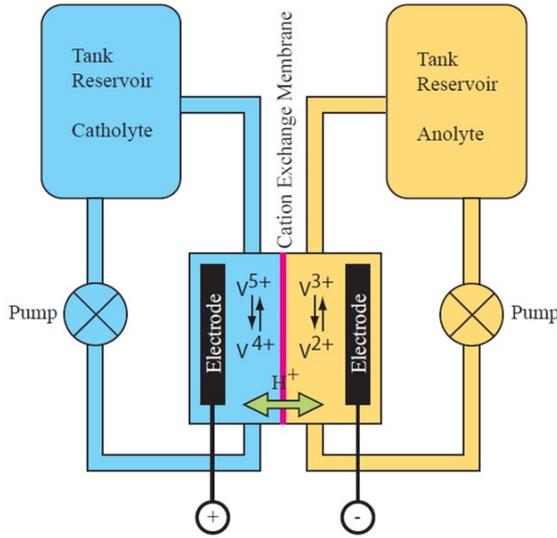
FIGURE 1.20: Potentiels standards (%ESH) des principaux couples inorganiques solubles utilisés dans la littérature pour les batteries en flux [24].

Les batteries au vanadium Il existe de nombreuses technologies de batterie en flux. La plus importante est la technologie au vanadium car c'est celle qui a la plus grande maturité technologique. Le vanadium a été l'élément privilégié pour commencer le développement de batterie en flux car l'ion vanadium possède de nombreux degrés d'oxydation (+II, +III, +IV, +V). Ainsi, il est possible de réaliser une batterie entièrement liquide, avec des électrolytes au vanadium des deux côtés (figure 1.21). Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

-A la cathode : $VO^{2+} + H_2O \leftrightarrow VO_2^+ + 2H^+ + e^-$ ($E^0 = 1$ V %ESH)

-A l'anode : $V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+}$ ($E^0 = -0.26$ V %ESH)

Les électrolytes sont des solutions de $VOSO_4$ 1 M dans de l'acide sulfurique 2 M. La tension nominale standard est de 1.26 V [3] [53]. Ces batteries ont l'avantage d'être réversibles même en cas de cyclage profond [54]. Les batteries redox en écoulement au vanadium ont été largement étudiées par le groupe de Maria Skyllas-Kazacos [55] [56] [36] [2] [57] [58] et ont déjà été sujettes à l'industrialisation. Par exemple, une usine électrique 4 MW/6 MWh a été installée au Japon par la compagnie SEI en 2005. L'accumulateur a montré alors une durée de vie exemplaire de 270 000 cycles et servait essentiellement à lisser les fluctuations de courant créées par les éoliennes [22].

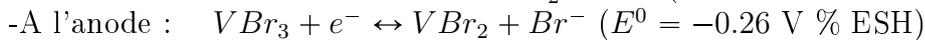
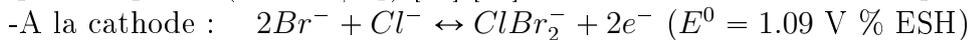


Species	Salt	Battery state
V^{2+}	VSO_4	charged
V^{3+}	$0.5 V_2(SO_4)_3$	discharged
V^{4+} ou VO^{2+}	$VOSO_4$	discharged
V^{5+} ou VO_2^+	$0.5 (VO_2)_2SO_4$	charged

FIGURE 1.21: Principe de fonctionnement d'une batterie en flux au vanadium et tableau des différentes espèces de vanadium utilisées pour les électrolytes [14].

La cellule au vanadium a cependant une énergie de stockage limitée en raison de la solubilité finie du vanadium dans l'électrolyte (30 Wh/kg pour 1 M de vanadium). La solubilité des espèces dépend aussi de la température. Pour des concentrations supérieures à 2 M, en dessous de $10^\circ C$, il y a recristallisation de V^{2+} et de V^{3+} sous forme d'oxyde. Au-delà de $40^\circ C$, c'est V^{5+} qui précipite en V_2O_5 [3]. De plus, l'ion V^{+5} a tendance à dégrader rapidement la membrane Nafion [54].

D'autres technologies sont ensuite apparues, utilisant le vanadium et un autre couple redox : bromine [59] [59], manganèse [60], cérium [61] [62], glyoxal [63], cystine [64], polyhalide [65] [66], acetylacetonate [67], dioxygène [68]... Ces technologies ne seront pas toutes détaillées, seule la technologie Vanadium/Bromine est présentée car elle a été d'avantage étudiée. Les couples utilisés sont $V^{II}Br_2/V^{III}Br_3$ et $ClBr_2^-/Br^-$. L'utilisation du brome permet d'augmenter la solubilité du vanadium autour de 2 M et donc la densité de courant ($30-50 \text{ mA/cm}^2$ contre $10-30 \text{ mA/cm}^2$ pour une batterie entièrement au vanadium) ainsi que la capacité (60 kWh/kg) [69] [59]. On obtient les deux demi-équations suivantes :



Un des inconvénients majeur de cette technologie est le dégagement de vapeur de brome toxique. Pour cela, le groupe de Skylas-Kazacos s'est tourné vers l'utilisation de complexes de bromide pour éliminer les émanations toxiques [70]. Une variante consiste aussi à remplacer le couple $V^{II}Br_2/V^{III}Br_3$ par $V^{II}Cl_2/V^{III}Cl_3$, c'est le principe des batteries Vanadium/Polyhalide [65].

En plus du vanadium, d'autres espèces peuvent être utilisées comme le chrome, le cérium, le zinc... La figure 1.22 compare le voltage de charge et de décharge pour quatres types principaux de batteries en flux : Zinc-Bromine (Zn-Br), Zinc-Cerium (Zn-Ce), Bromine-Polysulfure (S-Br) et Vanadium-Vanadium (V-V). On peut noter que les batteries contenant du zinc ont un plus haut voltage que la batterie au vanadium. Néanmoins, il peut y avoir des problèmes de formation de dendrites car le zinc se dépose sous forme solide à l'électrode. La batterie S-Br est similaire au vanadium en termes de voltage mais l'électrolyte de brome est fortement toxique en raison de l'émanation de Br_2 .

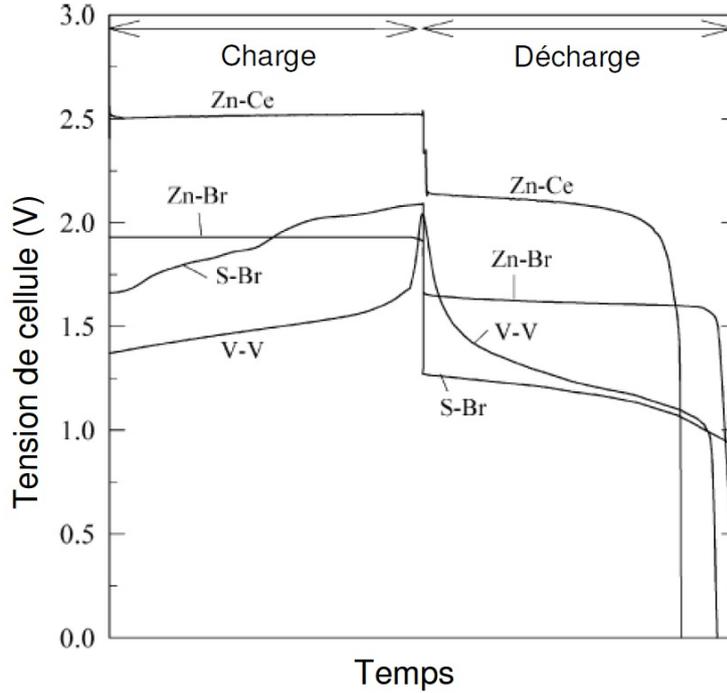


FIGURE 1.22: Comparaison des réponses en tension, lors d'un cyclage charge/décharge, de différentes mono-cellule redox à circulation : Vanadium-Vanadium (V-V, 30 mA/cm^2), Zinc-Bromine (Zn-Br, 15 mA/cm^2), Brome-Polysulfure (S-Br, 40 mA/cm^2) et Zinc-Cerium sans membrane (Zn-Ce, 20 mA/cm^2). A partir de [71] et [72].

Pour plus de détails, on peut se référer aux paragraphes suivants qui présentent les caractéristiques des technologies principales de batterie en flux.

Les batteries Fer-Chrome Historiquement, les premières batteries en écoulement ont été imaginées par la NASA dans les années 70 pour stocker l'énergie solaire [3] [73] [74] [74]. Cette batterie utilise le transfert d'un électron entre les couples du fer et du chrome dans un électrolyte d'acide HCl. La tension nominale standard est de 1.18 V.

-A la cathode : $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ ($E^0 = 0.77 \text{ V \% ESH}$)

-A l'anode : $Cr^{2+} \leftrightarrow Cr^{3+} + e^-$ ($E^0 = -0.41 \text{ V \% ESH}$)

Les principaux inconvénients de cette batterie sont liés à la non réversibilité de la conversion du chrome. La cinétique de réaction du Cr^{3+} est ralentie par la formation de complexes comme $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ou $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$ [3] [54]. L'utilisation d'un catalyseur (Au, Pb, Bi...) est nécessaire. De plus, le bas potentiel du chrome induit la formation de H_2 , à cause de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction limite la capacité de charge de la batterie (environ 60% par rapport à la capacité théorique [24]).

Les batteries Zinc-Bromine La technologie Zinc-Bromine est qualifiée d'hybride car le zinc est sous forme solide [75] [76] [77] [78] [79]. Les demi-équations aux électrodes sont les suivantes :

-A la cathode : $3Br^- \leftrightarrow Br_3^- + 2e^-$ ($E^0 = 1.09 \text{ V \% ESH}$)

-A l'anode : $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$ ($E^0 = -0.76 \text{ V \% ESH}$)

L'électrolyte est composé d'une solution aqueuse de $ZnBr_2$. Même si la batterie est hybride, il faut deux compartiments liquides séparés par une membrane Nafion afin de

permettre aussi la circulation de Zn^{2+} (figure 1.23). L'avantage de cette batterie est le faible coût de ses composés. Cependant, la différence de cinétique de réaction entre le zinc et Br^- est un facteur limitant car cela provoque de la polarisation importante. Pour limiter la différence de cinétique, des électrodes poreuses de carbone sont souvent utilisées mais il y a des risques de formation de dendrites de zinc.

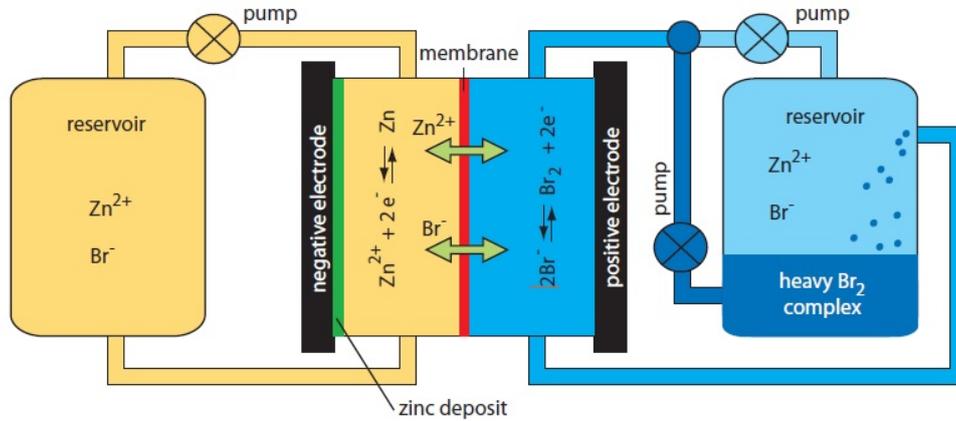


FIGURE 1.23: Principe de fonctionnement d'une batterie Zinc-Bromine [14].

Les batteries Brome-Polysulfure Le système Brome-Polysulfure a été développé par le Royaume-Uni dans les années 80 [80][55]. Ce système utilise des espèces faiblement couteuses et très solubles en milieu aqueux (environ 1 M pour NaBr et 2 M pour Na_2S_4). Les électrolytes doivent être séparés par une membrane et présentent les réactions suivantes : -A la cathode : $3Br^- \leftrightarrow Br_3^- + 2e^-$ ($E^0 = 1.09$ V % ESH) -A l'anode : $2S_2^{2-} \leftrightarrow 2e^- + S_4^{2-}$ ($E^0 = -0.65$ V % ESH) La batterie a une tension nominale standard de 1.7 V. Il y a certains verrous technologiques qui limitent la performance et leur installation sur le réseau. Par exemple, il peut y avoir des dépôts d'espèces soufrés comme S_2^{2+} ou HS^- sur les électrodes et la membrane. Pour y remédier, il est possible de traiter les électrodes [81]. De plus, la pollution croisées entre l'anolyte et la catholyte peut provoquer la formation de gaz toxiques comme Br_2 et H_2S .

Les batteries Zinc-Cerium La technologie zinc-cérium a été introduite par la compagnie Plurion dans les années 2000 [82] [71] [83] [31]. Les demi-équations aux électrodes sont les suivantes : -A la cathode : $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+} + e^-$ ($E^0 = 1.72$ V % ESH) -A l'anode : $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$ ($E^0 = -0.76$ V % ESH) Cette cellule a l'avantage d'avoir une tension nominale standard très haute, de 2.4V et d'utiliser un électrolyte moins corrosif que l'acide sulfurique à base d'acide méthanesulfonique. Les ions cérium peuvent se dissoudre à environ 1 M à partir du composé $Ce(CO_3)_3$ ou $Ce(CH_3.SO_3)_3$. Il faut noter qu'à cause du fort potentiel de cette batterie, il existe en parallèle, les réactions d'électrolyse de l'eau.

Les batteries Plomb-Acide Cette technologie utilise un seul électrolyte composé d'ions Pb^{2+} en solution dans de l'acide méthanesulfonique [84] [33] [55]. Les réactions d'électrodes impliquent la formation de plomb et d'oxyde de plomb PbO_2 sous forme solide sur les collecteurs de courant en carbone. Ainsi, il n'y a pas besoin de membrane

séparatrice, ce qui simplifie le design de la batterie (figure 1.24). Les réactions aux électrodes sont les suivantes (en charge) :

-A la cathode : $Pb^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow PbO_2 + 2H^+ + 2e^-$ ($E^0 = 1.45$ V % ESH)

-A l'anode : $Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$ ($E^0 = 0.12$ V % ESH)

La tension nominale standard vaut 1.69 V et l'efficacité de charge est de 85% environ. Il existe certains inconvénients comme la formation de dendrite de plomb, le détachement d'oxyde de plomb de la surface du carbone. La capacité est aussi encore trop faible à cause de l'électrolyse de l'eau.

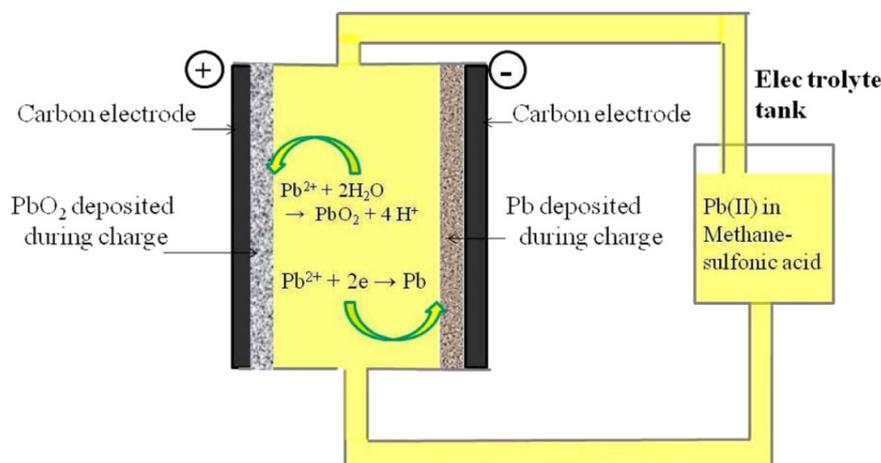


FIGURE 1.24: Principe de fonctionnement d'une batterie Plomb-Acide [55].

1.3.4 Avantages et inconvénients des batteries en flux

Les avantages des cellules en flux sont nombreux et sont largement décrits dans la littérature [22] [3] [24] [25] [85] [86] [54] [53].

Tout d'abord, l'énergie (i.e la capacité) et la puissance peuvent être dissociées et améliorées séparément. En effet, l'énergie est donnée par la taille des cuves de stockage des couples redox et leur concentration dans l'électrolyte. Plus les réservoirs sont grands, plus la quantité d'énergie stockée va être importante. Au contraire, la puissance est liée à la vitesse d'échange des électrons entre l'électrolyte et le collecteur de courant. Ainsi, cette grandeur est améliorée si le contact électrode/électrolyte, la taille des électrodes, la cinétique d'échange des électrons et le débit sont augmentés.

Ensuite, l'utilisation d'espèces solubles permet de s'affranchir des mécanismes complexes de diffusion dans les solides et de la formation de dendrites sur les électrodes [25]... La cellule en écoulement est donc aussi complètement réversible. L'électrolyte peut, en théorie, être utilisé un nombre infini de fois. La cyclabilité élevée de ces batteries est un argument clé pour le stockage massif de l'énergie (plus 10 000 cycles contre moins de quelques centaines pour les batteries statiques [3]). Le tableau de la figure 1.25 compare les performances de la batterie en flux avec les batteries lithium-ion et au plomb.

Enfin, cette technologie est particulièrement adaptée pour lisser les fluctuations de courant en sortie des parcs éolien car, grâce à l'adaptation rapide du débit, il est possible de moduler la puissance stockée ou fournie avec un temps de réponse très rapide.

	Batterie Li-ion	Batterie au plomb	Batterie en flux (vanadium)
Energie spécifique	100-150 Wh/kg	35 Wh/kg	20-25 Wh/kg (30 Wh/L)
Densité de courant	Jusqu'à 200 mA/cm ²	200-800 mA/cm ²	10-30 mA/cm ²
Potentiel	3.3-3.8 V	2 V	1.2 V
Capacité de stockage typique	Jusqu'au kWh (voiture électrique)	1200 Wh (batterie de voiture à 12V)	0.1-40 MWh
Durée de vie (cycles)	≈2000 cycles	≈500 cycles	>10 000 cycles (10 ans)
Coût	300-500 \$/kWh	150 \$/kWh	500-1000 \$/kWh

FIGURE 1.25: Ordres de grandeurs des performances des batteries lithium-ion, des batteries au plomb et des batteries en flux au vanadium. A partir de [14] [86] [20].

Les batteries liquides possèdent cependant des limites et des verrous technologiques.

Chaque cellule délivre une densité de courant plutôt faible : environ 10-30 mA/cm² pour une cellule au vanadium avec des électrodes de carbone, à débit fixé. En comparaison, une batterie lithium-ion fournit plutôt une densité de courant de 200 mA/cm². Pour expliquer la faible puissance des batteries en flux, il faut souligner que le transfert électronique ne se fait qu'à la surface du collecteur de courant et non en volume comme pour une électrode métallique au lithium. Des gradients de concentration proches des électrodes peuvent limiter le transfert de masse.

La capacité est aussi limitée en raison de la solubilité finie des composés redox dans l'électrolyte qui dépasse rarement quelques moles par litre. Si l'on compare en énergie volumique, une batterie au lithium a une énergie d'environ 150 Wh/L alors qu'une mole par litre d'espèce active fournit une capacité de 30 Wh/L (pour une tension nominale de 1.2 V) dans une batterie en flux. De plus, certaines espèces ne sont pas toujours stables en solution (risque de précipitation), il convient donc de se placer au maximum de solubilité en régulant la température de la cellule.

Enfin, les installations de batteries en flux nécessitent l'utilisation de beaucoup de capteurs et de pompes pour déplacer les réactifs. Ces installations sont coûteuses en énergie et difficiles à mettre en place. La figure 1.26 présente la part de chaque élément de la batterie en flux par rapport au coût total. On note ainsi que le séparateur ionique (membrane Nafion, environ 500 \$/m²) représente près de la moitié du coût. Pour une centrale de stockage de 0.25 MWh, le coût de revient du kWh est de plus de 4000 \$. Pour une centrale de 4 MWh, il descend à 800 \$/kWh. En effet, le coût se répercute alors plutôt sur la quantité de vanadium (environ 24 \$/kg). Par comparaison, le prix est de 300 \$/kWh pour une batterie Li-ion (d'après l'entreprise Tesla) et de 150 \$/kWh pour les batteries au plomb [85]. Ce prix est à comparer aussi avec la durée de vie de la batterie.

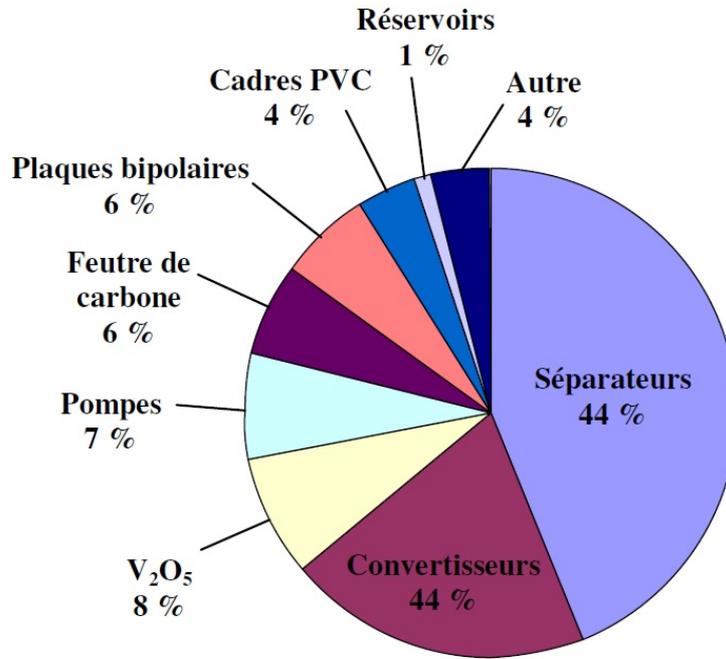


FIGURE 1.26: Coûts relatifs des constituants d'une batterie vanadium 1 MW/0.25 MWh comprenant 2,5 mol/L de réactif (avec électrolyte support mixte H_2SO_4/HCl)[72].

1.4 Les nouvelles stratégies d'optimisation des batteries en flux

Depuis les années 2000, on observe un regain d'intérêt pour les batteries en flux. De nombreuses stratégies sont imaginées pour augmenter la puissance et la capacité des batteries en flux, tout en diminuant les coûts. Pour augmenter la puissance et diminuer les coûts, les stratégies adoptées tournent autour de l'optimisation de la géométrie (meilleur contact électrode/électrolyte). De nouveaux composés chimiques redox sont aussi étudiés afin d'améliorer le voltage et la capacité des batteries. Dans cette partie, nous allons balayer les différentes idées et arriver à la stratégie qui sera plus amplement développée ici à savoir l'utilisation de particules redox.

1.4.1 Les électrodes poreuses

Les géométries de batteries en flux peuvent être diverses afin d'optimiser le contact entre l'électrolyte et l'électrode et donc d'améliorer la puissance (nombre de charges par unité de temps).

En particulier, les matériaux en carbone (papier, tissu, mousse, feutre...) sont très utilisés en raison de leur grande surface d'échange et de leur stabilité électrochimique pour les électrodes. Lorsque le carbone est très poreux, il est possible de s'en servir dans des architectures d'électrodes 3D. En particulier, Kjeang et Al. [38] [39] a inséré des électrodes en carbone poreux (papier carbone poreux à 78%) dans une puce millifluidique au vanadium (figure 1.27a). Le flux de vanadium pouvant circuler à travers ces électrodes, a fourni une densité de puissance record de 120 mW/cm^2 (figure 1.27b). Avec une technologie classique de cellule au vanadium avec des électrodes planes, la densité de puissance est plutôt de l'ordre de 30 mW/cm^2 . Il faut cependant noter que ces électrodes poreuses ont une durée

de vie limitée à cause du bouchage rapide des pores.

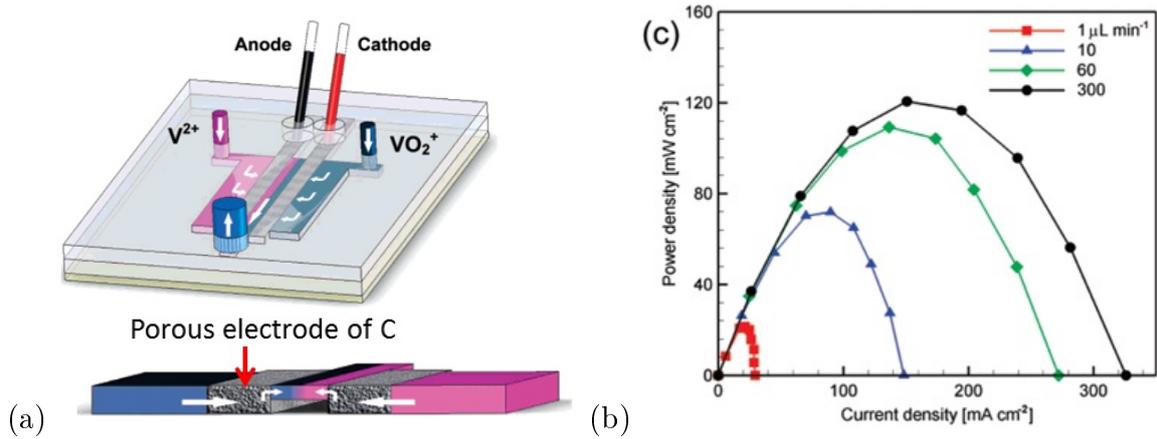


FIGURE 1.27: a) Schéma du montage microfluidique avec des électrodes poreuses de carbone b) Courbe de densité de puissance en fonction du débit [38].

1.4.2 L'utilisation du mélange chaotique

Pour pallier au faible contact entre les réactifs et l'électrode lors d'écoulements bas Reynolds, une approche originale consiste à utiliser le mélange chaotique afin de brasser les réactifs au contact des électrodes [34]. Pour une batterie en flux Cerium-Borohydrure, une densité record de 0.25 W/cm^2 a été enregistrée pour une concentration d'espèces active $[NaBH_4] = 0.15 \text{ M}$. Pour atteindre cette valeur, les électrodes sont structurées à la manière d'un chevron ce qui provoque des boucles de recirculation chaotique (figure 1.28b). Le principe du mélange chaotique par chevron, imaginé par Whitesides [87] (figure 1.28a), est utilisé dans les dispositifs microfluidiques afin de mélanger deux composants. En structurant les électrodes en chevron, les lignes de courant s'enroulent les unes avec les autres, provoquant une structure en mille-feuille qui diminue la distance de séparation entre composants. Le mélange par diffusion est donc plus rapide.

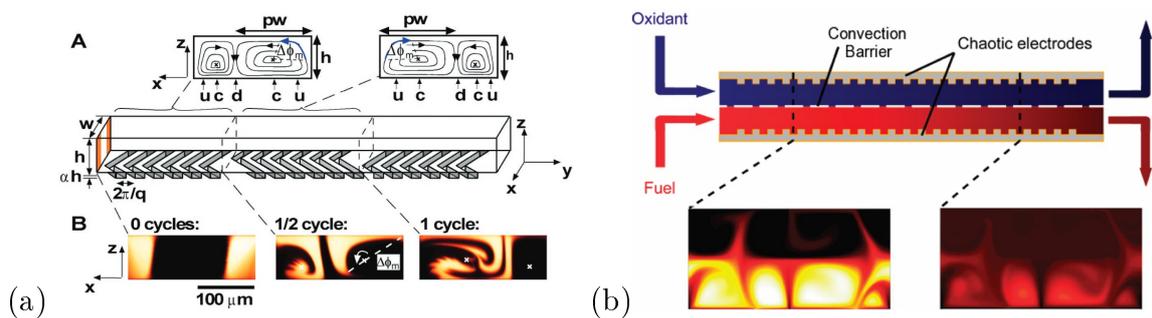


FIGURE 1.28: a) Principe de fonctionnement du mélange chaotique entre deux fluides. Le canal microfluidique est strié selon y avec un motif en "V" asymétrique appelé chevron. [87] b) Visualisation des flux chaotiques créés par les électrodes en chevron à l'intérieur du canal de la batterie Cerium-Borohydrure. Les flux convectifs entre l'oxydant et le réducteur sont empêchés par une membrane non sélective [34].

Dans une cellule redox utilisant des écoulements à plus forts nombres de Reynolds, il est aussi possible d'engendrer de la turbulence modérée pour favoriser le contact électrode-

électrolyte. Ces promoteurs de turbulence sont des collecteurs de courant quadrillés qui dévient les lignes de courant [88].

1.4.3 La microfluidique : une approche originale pour supprimer la membrane

Dans une optique de réduction des coûts, une idée astucieuse est l'utilisation des flux laminaires pour éliminer la membrane Nafion. En effet, l'utilisation d'une membrane de séparation entre les électrolytes est en partie responsable du fort coût de la batterie. De plus, son encrassement provoque une large perte ohmique, augmentant ainsi les surtensions.

En utilisant l'hydrodynamique à faible nombre de Reynolds (microfluidique), il est possible de faire circuler les deux électrolytes côte à côte dans un canal sans créer de mélange autre que par diffusion. Grâce à la laminarité des flux, il n'y a plus besoin de membrane car les lignes de courant entre la solution d'anolyte et de catholyte ne peuvent pas s'interpénétrer par convection. Un flux laminaire correspond à un nombre de Reynold $Re = \frac{\text{force convective}}{\text{force visqueuse}} = \frac{\rho UL}{\eta} < 1$. U est la vitesse moyenne du fluide, η sa viscosité, ρ sa densité et L , une échelle de longueur caractéristique de l'écoulement (épaisseur des canaux). Généralement, il est possible d'être dans le régime où $Re \ll 1$, lorsque l'échelle caractéristique des écoulements est inférieure au millimètre. Dans les géométries commerciales, c'est généralement le cas. Il existe néanmoins de la turbulence aux entrées. Dans notre étude, nous allons consacrer une partie à la réalisation d'une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane. Cette partie est présentée en Annexe C.

La figure 1.30 compare les performances et les géométries pour travaux de la littérature. Une première preuve de concept concernant la fabrication d'une batterie en flux sans membrane en géométrie microfluidique a été apportée par l'article de Ferrigno [89]. Les deux flux (anolyte et catholyte) se rejoignent au centre et s'écoulent côte à côte sans mélange convectif (figure 1.30a). Deux électrodes viennent au contact des fluides de chaque côté. Par la suite, des données expérimentales ont été apportées par Kjeang sur la décharge du vanadium [38] [39] [90] avec une géométrie d'électrodes poreuses en 3D comme sur la figure 1.30d). Actuellement, la géométrie la plus performante a été proposée par Braff et Al. [91] pour une batterie liquide/gaz Br_2/H_2 (figure 1.29). Une densité de puissance record de 785 mW/cm^2 a été enregistrée.

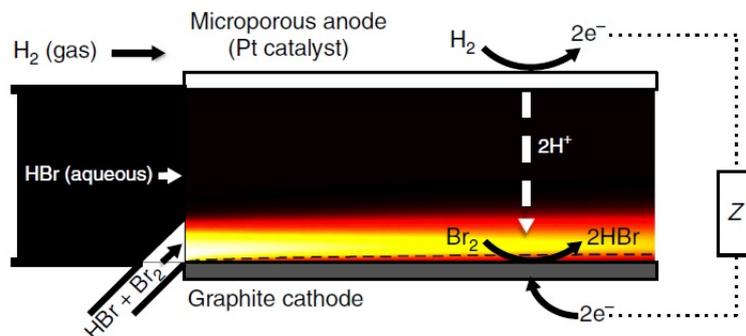
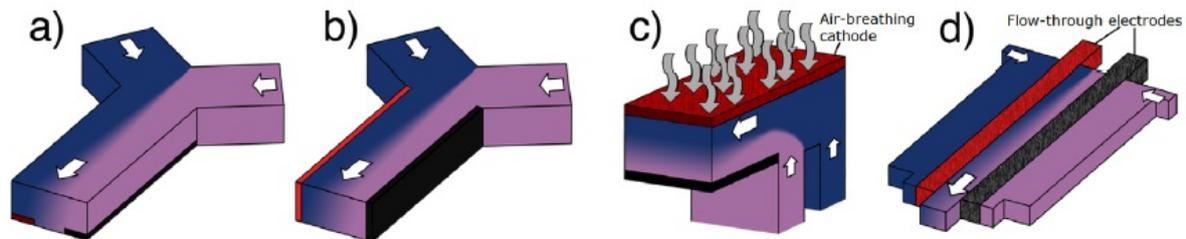


FIGURE 1.29: Montage expérimental proposé par [91]. Pendant la décharge, la solution de dibrome est réduite en acide bromique tandis que l'hydrogène est oxydé en haut de l'électrode poreuse.



Espèces	Catégorie	Géométrie de la batterie	Réactifs	Débits ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Pic de densité de puissance (mW/cm^2)
Ferrigno (2002)	Liquide/liquide	a)	$1\text{M V}^{2+}/1\text{M VO}_2^+$	1500 42	38 4
Choban (2005)	Liquide/liquide	b)	$1\text{M CH}_3\text{OH}/\text{O}_2(\text{aq})$	300	12
Kjeang (2008)	Liquide/liquide	d)	$2\text{M V}^{2+}/2\text{M VO}_2^+$	300 10	121 70
Jayashree (2010)	Liquide/gaz	c)	$1\text{M HCOOH}/\text{O}_2(\text{aq})$	300	55
Zebda (2010)	Liquide/liquide	a)	Glucose(enzyme)/ $\text{O}_2(\text{aq})$	300	0.55
Lee (2012)	Liquide/liquide	d)	$2\text{M V}^{2+}/2\text{M VO}_2^+$	300	93
Da Mota (2012)	Liquide/liquide	b) +membrane poreuse	$0.15\text{M NaBH}_4/0.5\text{M}$ nitrate de cérium et d'ammonium	3000	270
Braff (2013)	Liquide/gaz	c)	$\text{H}_2/5\text{M Br}_2$	110	795

FIGURE 1.30: Différentes géométries de batterie microfluidique sans membrane a) Co-flow horizontal b) Co-flow multi couches c) Co-flow avec électrode poreuse aux gaz d) Co-flow à travers des électrodes poreuses. Cette dernière géométrie a été utilisée par Kjeang [90] pour une batterie $\text{VO}_2^+/\text{V}^{2+}$. En dessous, tableau des différentes performances de la littérature. De haut en bas, les références sont [89] [92] [38] [93] [94] [90] [34] [91]. Image issue de [95].

Le problème majeur de ces systèmes microfluidiques est le mélange diffusif entre l'anolyte et le catholyte. Ce mélange provoque une diminution de la capacité car l'échange d'électrons se passe directement dans la zone de mélange et non plus aux électrodes. Cette baisse d'intensité a été observée expérimentalement dans nos travaux pour une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane dans l'annexe C. Ces géométries sans membranes, bien qu'originales et intéressantes d'un point de vue fondamental, ne peuvent pas être industrialisées car le mélange est inévitable, ce qui limite fortement la cyclabilité de la batterie.

1.4.4 L'amélioration de la chimie des électrolytes pour plus de capacité

Entre les années 80 et les années 2000, peu de recherches ont été menées sur les composés redox liquides pour les batteries à flux. Ce n'est que dans les années 2003 qu'une nouvelle génération de composés est apparue avec l'émergence des complexes métalliques et des molécules organiques. La chronologie des différents composés utilisés dans les batteries est présentée sur la figure 1.31.

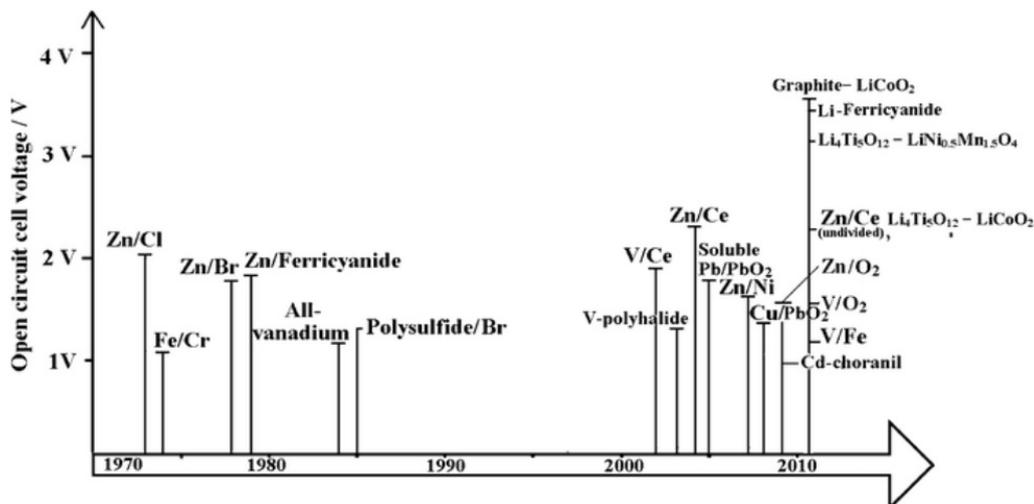


FIGURE 1.31: Chronologie du développement des batteries en flux [3].

1.4.4.1 Les complexes métalliques

Au fur et à mesure, on s'est tourné vers l'utilisation de complexes métalliques à partir des composés classiques des batteries en flux : chrome, fer, vanadium, cobalt, cérium, ruthénium. L'utilisation de ligands autour de centres métalliques permet de moduler la solubilité du composé tout en limitant sa diffusion à travers la membrane Nafion grâce à sa plus grande taille. Les ligands les plus utilisés sont la 2,2'-bipyridine, utilisée avec le ruthénium [96] ou le fer [97]. Il est aussi possible d'utiliser le ligand acétylacétonate [98][98] ou l'EDTA [99]. Le vanadium complexé acétylacétonate $V(acac)_3$ montre notamment une très bonne réversibilité [98]. Les couples associés sont $V(acac)_3^+/V(acac)_3$ et $V(acac)_3/V(acac)_3^-$ avec des potentiels standards respectifs de 0.45 V et de -1.76 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl. Sa solubilité est d'environ 0.5 M dans l'acétonitrile, le THF, le diméthylformamide et le diméthyl carbonate [100]. La solubilité limitée de ce composé est néanmoins un obstacle au stockage massif. Enfin, une dernière famille de composés a été étudiée par Hwang et Zhao [101] [102] : les ferrocènes et autres dérivées metallocènes. Le ferrocène a, par exemple, été employé comme cathode liquide en solvant DMF avec le lithium [103].

1.4.4.2 Les composés organiques

Les complexes métalliques, bien que prometteurs, se heurtent à la rareté des éléments métalliques ainsi qu'à la toxicité de certains composés. Ainsi des composés redox organiques de type quinone, sans centre métallique, sont aussi une piste intéressante car la chimie est moins onéreuse, moins toxique et plus adaptable. En particulier, la solubilité et ainsi que le potentiel peuvent être adaptés facilement grâce aux changements de groupes fonctionnels [104]. De plus, la cinétique de transfert de charge est aussi rapide que pour les complexes métalliques. Par exemple, l'acide 9,10-anthraquinone-2,7-disulphonique (ADQS) a montré de belles performances de réversibilité grâce à sa forte solubilité en milieu aqueux (1 M dans H_2SO_4). Il a été utilisé par le groupe d'Aziz et Al., avec le couple Br_2/Br^- (3 M HBr + 0.5 M Br_2) [105]. Avec ce système, la densité de puissance a pu atteindre $1 W/cm^2$ [106]. Plus tard, le brome a été remplacé par le ferrocyanure, non toxique et le composé 2,6-dihydroxyanthraquinone (2,6-DHAQ) a été utilisé comme anode [107] grâce à son faible potentiel (-0.8 V % ESH). Cette batterie non toxique, a montré un potentiel égal à 1.2 V. Les principaux composés organiques étudiés par Aziz et Al. ainsi que leur voltampérogramme, sont présentés sur la figure 1.32.

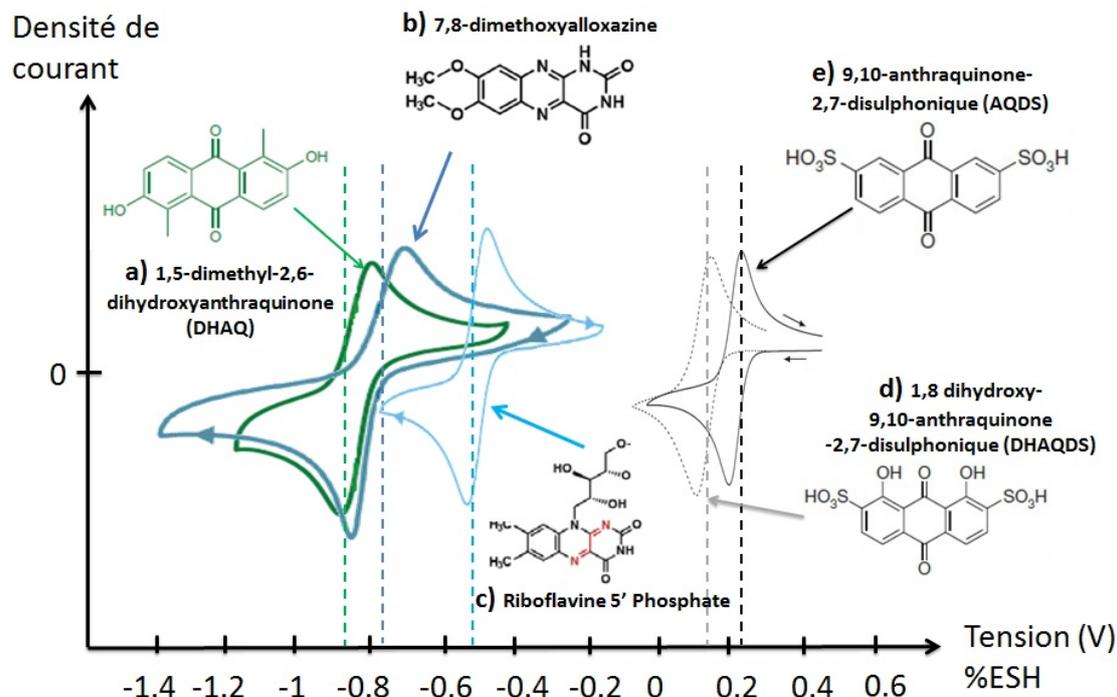


FIGURE 1.32: Molecules organiques utilisées dans des batteries en flux aqueuses par le groupe Aziz et Al. Composé a) [107] composé b) [108] (simulation) composé c) [108] composés d) et e) [105] (simulation).

Outre les quinones, la chimie autour du composé TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy) est aussi très dynamique car la solubilité de ce composé dans les solvants carbonate est très élevée (plus de 2 M dans le solvant EC/PC/EMC) [109]. En conséquence, en association avec le lithium, la batterie a montré une densité d'énergie de 130 Wh/L [110]. Quelques cyclages de cette batterie sont présentés sur la figure 1.33.

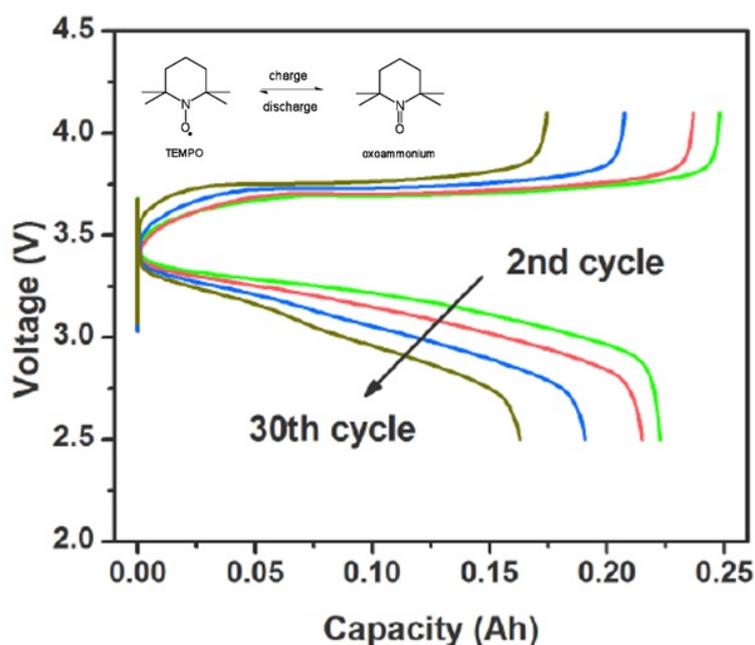


FIGURE 1.33: Profils de charge et de décharge à 5 mA/cm² du système Li/0.8 M TEMPO pour les cycles 2, 10, 20 et 30 [110].

1.4.5 Une approche novatrice : l'utilisation de particules redox

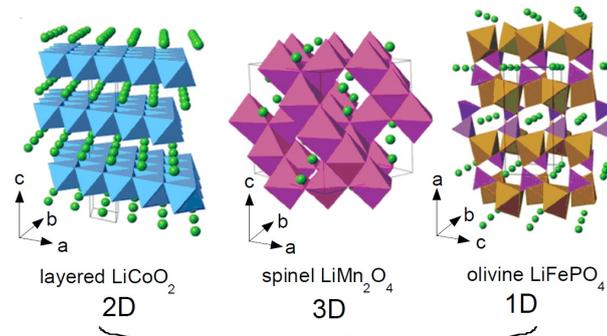
Les molécules solubles aussi bien organiques qu'inorganiques sont bien développées dans les batteries en flux. Elles ont, en général, une cinétique rapide d'échange électronique. Cependant, la capacité, définie comme le nombre maximum d'électrons que l'on peut extraire de l'électrolyte, est limitée par la solubilité de l'espèce. Par exemple, pour le vanadium, il est difficile d'excéder une concentration de 2 M dans l'acide sulfurique.

Depuis 2013, avec les travaux de Chiang et Al. au MIT, on se tourne vers l'utilisation de particules redox non solubles comme les matériaux d'intercalation du lithium. Ces matériaux, bien connus de la technologie lithium-ion, sont prometteurs. En effet, contrairement aux molécules, il n'y a pas de limite de solubilité et, sous forme de dispersion, on peut en ajouter une quantité importante sous réserve d'un bon écoulement de la dispersion. Le but de cette thèse s'inscrit dans cette thématique puisque l'objectif est de réaliser des électrolytes aqueux avec des particules d'intercalation du lithium afin de réaliser une batterie en flux.

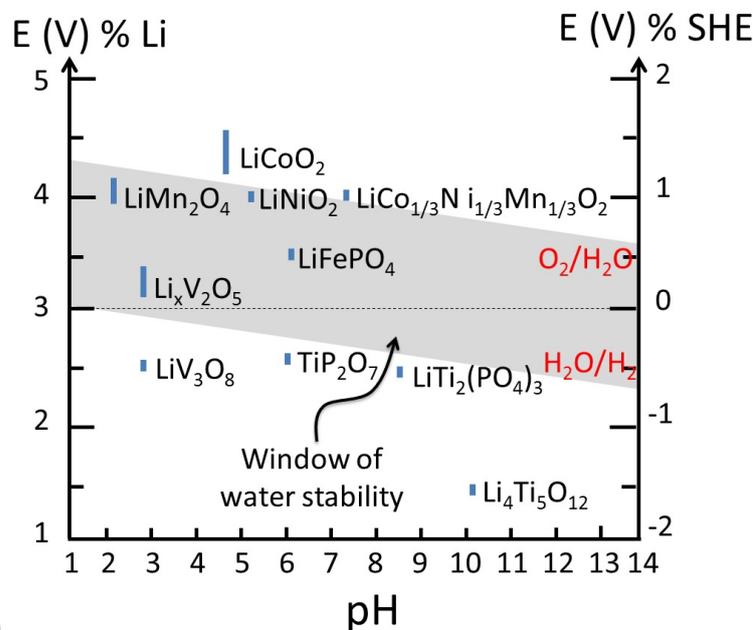
L'utilisation traditionnelle des particules redox dans les batteries Li-ion Les particules redox, non solubles, ont été étudiées par Goodenough depuis les années 80. Il s'est principalement intéressé à des oxydes possédant des métaux de transition (Mn, Co, Ti, Fe...). Lors d'une réaction redox, le degré d'oxydation du métal de transition change, ce qui induit, par conservation de la charge, une libération ou une incorporation d'un ion Li^+ dans la structure cristalline. Ces particules sont appelées composés d'intercalation du lithium. Il existe aussi des matériaux d'intercalation du sodium si l'ion intercalé est Na^+ mais c'est un domaine trop vaste qui ne sera pas abordé ici. Les particules d'intercalation du lithium peuvent être classées en trois catégories selon leur structure cristalline : les olivines ($LiFePO_4...$) [111], les spinelles ($LiMn_2O_4$, $LiMn_{3/2}Ni_{1/2}O_4$...) [112] et les structures lamellaires ($LiCoO_2$, $Li_xV_2O_5...$) [113]. La structure cristalline ainsi que la capacité de quelques composés sont présentés sur la figure 1.34a) et b). Toutes ces particules sont traditionnellement utilisées comme cathode dans les batteries lithium-ion sous forme d'un composite de particules redox, de noir de carbone et de polymère (PVDF...). Depuis 1992, $LiCoO_2$ est commercialement utilisé dans certaines batteries dans les véhicules électriques. En raison du coût du cobalt, d'autres matériaux sont apparus dans les années 90, moins toxiques et moins onéreux comme le $LiFePO_4$ (LFP) [114] [115] [116] et le $LiMn_2O_4$ (LMO). Ces particules cristallines seront présentées plus en détail dans le chapitre 6 et en annexe E.

Framework	Particle	Theoretical capacity of the pure material	Theoretical capacity in an electrolyte (20 wt %)
Layered	LiCoO ₂ (97.9 g/mol)	272 mA.h/g (exp: 140)	54 A.h/kg (2 mol/kg)
Spinel	LiMn ₂ O ₄ (180.7 g/mol)	148 mA.h/g (exp: 120)	30 A.h/kg (1.1 mol/kg)
Olivine	LiFePO ₄ (157 g/mol)	170 mA.h/g (exp: 160)	34 A.h/kg (1.3 mol/kg)

(a)



(b)

Dimensionality of the Li⁺-ions transport

(c)

FIGURE 1.34: Tableau récapitulatif des capacités pour plusieurs composés d'intercalation du lithium : comparaison de la capacité dans le matériau pur et dans un électrolyte de batterie en flux à 20% en masse de particules. Pour le matériau pur, les capacités expérimentales sont indiquées entre parenthèses. b) Structure cristalline des trois types de composés d'intercalation du lithium. c) Potentiel redox standard de quelques particules d'intercalation du lithium par rapport à la fenêtre de stabilité de l'eau. A partir de [117] et [118].

La figure 1.34c) présente les potentiels redox de quelques particules redox courantes dans les batteries Li-ion. Comme nous souhaitons réaliser des batteries aqueuses, les particules choisies doivent avoir leur potentiel redox dans le domaine de stabilité de l'eau. Nous étudierons notamment $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ et V_2O_5 dont les potentiels respectifs sont 4 V, 3.5 V et 3.3 V par rapport au lithium. De nombreux challenges sont à relever avec ces matériaux : ces particules sont-elles capables de réagir dans des électrolytes de batterie en flux (eau, acide sulfurique, milieu alcalin...)? Comment disperser ces particules

dans un électrolyte ? Ces particules vont-elles transmettre efficacement leurs électrons aux électrodes ?

Les molécules "shuttle" : une technologie mixte entre particules et molécules solubles Afin d'éviter le transport de suspension de particules, ce qui peut s'avérer difficile (agrégation, sédimentation, dissipation visqueuse...), Grätzel [119] a proposé une approche très originale. L'idée est de faire circuler des molécules solubles (molécules "shuttle"), d'effectuer la conversion et ensuite de transmettre ces molécules dans des cuves remplies de particules redox. Dans les cuves, un transfert électronique spontané se fait entre les particules et les molécules "shuttle". Le matériau redox se convertit et les molécules de transfert sont réinjectées dans la batterie en flux.

Le principe est détaillé sur la figure 1.35. Dans chaque compartiment (anolyte ou catholyte), il y a trois composés : deux couples de molécules "shuttle" (notés Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2) dans l'électrolyte en circulation et les particules redox (notée M/MLi) stockées dans les cuves. Si l'on détaille le fonctionnement d'une demi-batterie en charge (anolyte), le processus se déroule en deux étapes, mentionnées sur le schéma de la figure 1.35 par les chiffres 1 et 2. Tout d'abord, il a conversion des deux oxydants de départ (Ox_1 et Ox_2) en réducteurs (Red_1 et Red_2) au niveau des électrodes de la batterie en flux. Ensuite, l'électrolyte va circuler et entrer dans le réservoir avec les particules. Une réaction spontanée entre les particules (M) et le réducteur Red_2 va permettre la conversion des particule M et la régénération de l'oxydant de départ Ox_2 qui va repartir dans la batterie. Le mécanisme est le même pour la décharge, sauf que le transfert électronique avec les particules se fait avec le couple Ox_1/Red_1 .

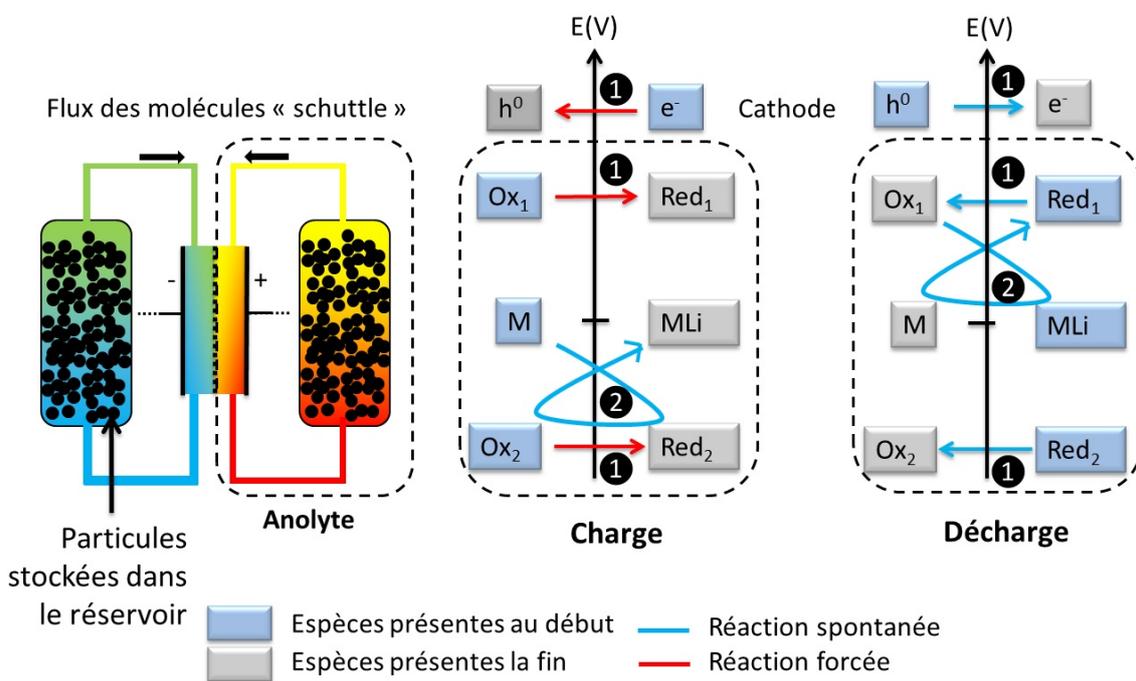


FIGURE 1.35: Principe de fonctionnement d'une batterie avec des molécules "shuttle". Le fonctionnement redox est détaillé pour une moitié de la cellule, en charge et en décharge.

Au final, dans cette technologie, on s'affranchit du transport difficile des particules dans les canaux de la batterie et l'on peut stocker beaucoup de capacité dans les cuves grâce aux particules redox. Le transport des molécules est, de plus, plus aisé et la cinétique de conversion est beaucoup plus rapide que pour les particules. Les limitations de

cette technologie sont liées au voltage de la batterie qui est fixé par les molécules "shuttle" et non par les particules. De plus, ce concept nécessite beaucoup de composés, avec des potentiels standards extrêmement bien ajustés par rapport aux particules employées. Grätzel [119] a mis en pratique cette idée pour la première fois au niveau d'une demi-pile, en utilisant deux molécules, le 1,10-dibromoferrocène et le ferrocène, comme molécule de transfert pour les particules de $LiFePO_4$ (figure 1.36). D'autres travaux plus récents [120] ont aussi montré qu'il était possible d'induire la conversion chimique d'un mélange solide carbone/polyaniline grâce à l'utilisation de médiateurs redox comme le vanadium V(IV/III) et le fer Fe(III/II). De façon générale, la mise en pratique de ce concept est difficile car il faut choisir un grand nombre d'espèces redox avec un potentiel précis. Ce ne sera pas l'idée abordée ici.

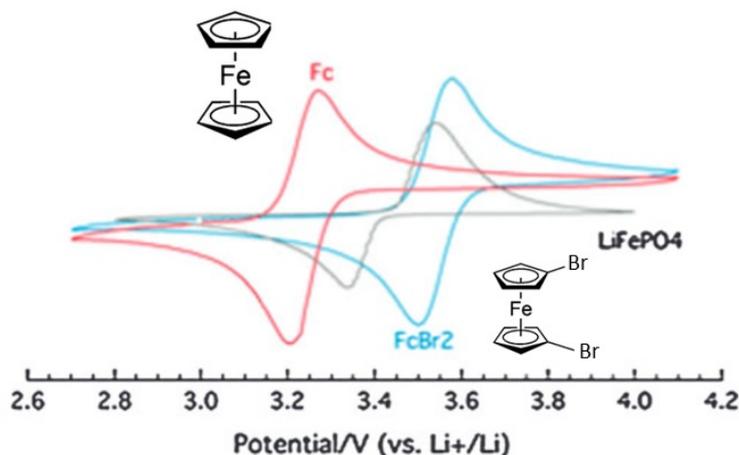


FIGURE 1.36: Exemple de composés pris pour la demi-batterie par Grätzel [119] : le 1,10-Dibromoferrocène ($FcBr_2$) et le ferrocène (Fc) sont les molécules "shuttle". Leurs potentiels encadrent celui des particules de $LiFePO_4$.

Le concept d'électrode liquide, une idée novatrice Ce paragraphe va être au coeur de cette thèse. Après avoir vu la stratégie des molécules "shuttle" pour permettre la conversion statique de particules, nous allons voir comme il peut être possible de faire circuler directement les particules dans une batterie en flux. Le problème sous-jacent est la faible diffusivité des particules vers les électrodes. En effet, contrairement, aux molécules solubles qui peuvent diffuser proche de l'électrode, les particules redox sont trop grosses pour permettre une quelconque migration vers l'électrode. L'idée proposée par le groupe de Chiang et Al. est de disperser avec les particules redox, des particules conductrices de carbone (inertes chimiquement). Si la solution est suffisamment percolée, ces particules de carbone vont former localement des chemins de percolation entre l'électrode et les particules, favorisant ainsi le transfert électronique et la conversion des particules redox sur toute l'épaisseur du canal. C'est le concept d'électrode liquide. La figure 1.37 présente le principe de fonctionnement des électrodes liquides.

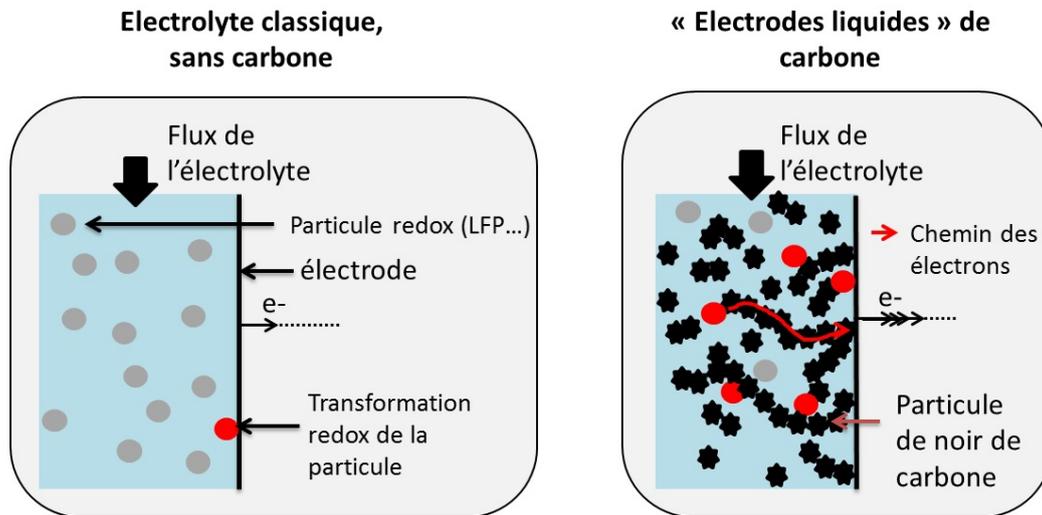


FIGURE 1.37: Principe de fonctionnement d'une électrode semi-liquide pour des particules de LMO. Les lignes en rouge sont des chemins de percolation pour les électrons.

Les avantages de ce concept sont multiples. Tout d'abord, il est possible d'utiliser des particules redox, ce qui permet de s'affranchir de la limite de solubilité inhérente aux espèces solubles. Pour fixer les idées, si l'on incorpore 20% en masse de particules dans des électrolytes (valeurs typiques dans nos travaux), on trouve une concentration en particule entre 1.1 et 1.3 M pour du LMO ou du LFP d'après le tableau de la figure 1.34a). On est très proche des concentrations typiques en vanadium dans les électrolytes classiques (entre 1 et 2 M). Ensuite, dans les électrolytes de carbone, la puissance peut être augmentée car la conversion électrochimique des particules s'effectue sur une épaisseur importante du canal. De plus, l'utilisation de particules pour l'anolyte et la catholyte permet de s'affranchir de la membrane Nafion, très coûteuse. Une simple membrane poreuse suffit car les particules sont suffisamment grosses. Enfin, pour des raisons de coût et de sécurité, il est possible de travailler en milieu aqueux.

Il reste cependant beaucoup de challenges à résoudre. A notre connaissance, seuls cinq articles présentent ce concept : [121] [5] [4] [122] et [123].

Parmi ces travaux, un seul se passe en milieu aqueux [5]. Les auteurs réalisent une batterie en flux intermittent LTP/LFP à 1 V. Ils obtiennent une densité de courant de 1 mA/cm^2 et donc une puissance d'environ 1 mW/cm^2 avec une charge de plugs (petits volumes d'électrolyte) supérieure à 80% en capacité. Un exemple de charge/décharge de deux plugs est présenté sur la figure 1.38. Le plateau de la batterie est stable autour de 1 V, avec de faibles surtensions. On peut noter que les particules redox utilisées sont recouvertes d'une fine couche de carbone, ce qui facilite le transfert électronique.

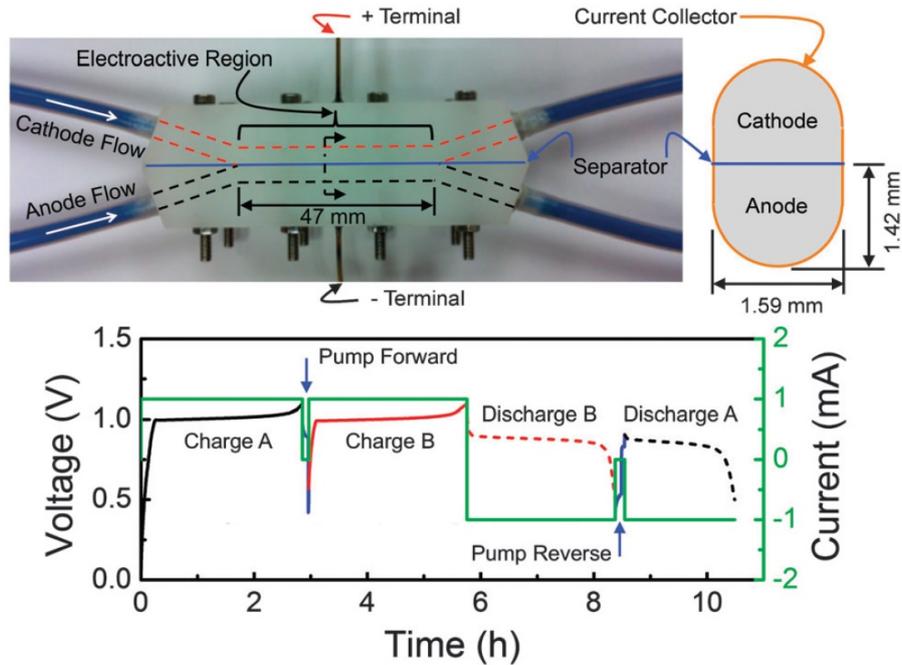


FIGURE 1.38: a) Charge et décharge de deux plugs d'une batterie aqueuse $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4$ en flux intermittent. Catholyte : 6% vol de LFP/2% vol. KB. Anolyte : 10% vol de LTP/2.5% vol. KB : carbone Ketjenblack. Le montage est présenté au-dessus. Issu de [5].

Dans les autres travaux, seuls les articles [122] et [4] présentent des résultats en flux continu, mais uniquement en demi-batterie (Li/LFP pour Tarascon et Al. [122] et Li/ Li_2S pour Chiang et Al.[4]). Tarascon et Al. présente des résultats de voltampérométrie cyclique sur une dispersion de carbone Ketjenblack/LFP. Chiang et Al. effectue des tests de charge en mode potentiostatique et récupère une densité de courant proche de 0.7 mA/cm^2 . Le voltage de la batterie en décharge est de 1.6 V, ce qui lui confère une puissance de 0.9 mW/cm^2 . La mesure d'intensité lors des cyclages potentiostatiques en flux est présentée sur la figure 1.39.

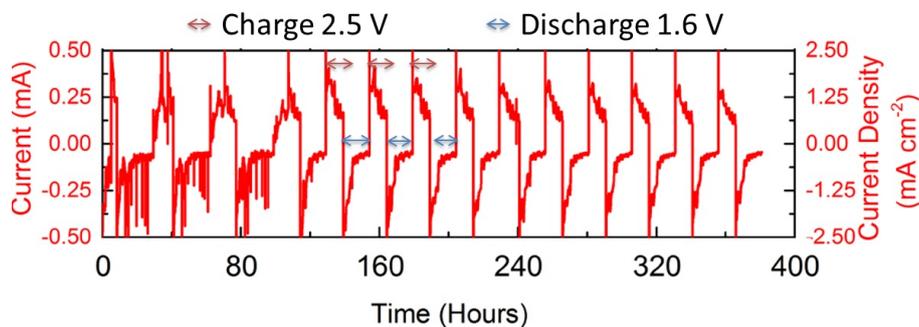


FIGURE 1.39: a) Charge et décharge potentiostatique à un flux continu de $0.08 \mu\text{L/min}$ d'une dispersion 2.5 M Li_2 /1.5% KB. Issu de [4].

D'autres articles mentionnent des tests de batterie à base de particules mais uniquement en statique comme [123]. Les densités de courant sont faibles (0.5 mA/cm^2) avec des surtensions de plus de 1.5 V entre la charge et la décharge. Chiang et Al. dans [121] réalise de meilleures performances pour des suspensions de LiCoO_2 , de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec

moins de 0.5 V de surtensions entre la charge et la décharge. Il s'agit de tests réalisés par rapport au lithium métallique. Ce n'est pas une batterie entièrement à base de particules.

Les courbes de la littérature sont assez difficiles à comparer car les géométries et le type de particules sont variés. Globalement, les densités de courants n'excèdent pas 1 mA/cm^2 et, à notre connaissance, un seul article mentionne une expérience en flux continu [4]. Au final, la principale difficulté réside dans la formulation des électrolytes de carbone, qui doivent être percolés électriquement. Si la conductivité est assez importante (1 mS/cm environ), la dispersion fournit une bonne densité de courant mais reste très visqueuse et seules des expériences par flux intermittent sont possibles [5]. Au contraire, si la dispersion est faiblement conductrice, alors les surtensions sont importantes [123].

1.5 Quelques points à retenir...

- Les batteries en flux sont plus adaptées au stockage massif d'énergie que les batteries lithium en raison du découplage puissance/énergie.
- La technologie repose sur l'écoulement d'électrolytes (anolyte et catholyte) dans lesquels sont dissouts les composés redox actifs. Le vanadium, le cérium, le brome, le fer, le chrome et le zinc sont les espèces les plus utilisées. Le coût est cependant élevé à cause de la membrane Nafion. De plus, la capacité ainsi que la puissance sont limitées par la solubilité des espèces (30 Wh/kg pour une batterie au vanadium contre 150 Wh/kg pour les batteries au lithium).
- Plusieurs stratégies existent pour augmenter les performances de batteries : on peut utiliser les flux laminaires pour supprimer la membrane, optimiser le contact électrolyte/électrode (brassage, électrodes poreuses...) et améliorer la chimie redox par la synthèse de nouvelles molécules organiques moins chères et plus efficaces.
- Le concept des électrodes liquides à base de carbone permet de relier la technologie des batteries en flux avec les matériaux d'intercalation du lithium utilisés dans le domaine lithium-ion. En ajoutant des particules de carbone dans des dispersions liquides de particules redox, il est possible de palier à la faible diffusion des particules redox par la création de chemins percolés jusqu'à l'électrode. Les études sur ce concept sont cependant encore très limitées et les densités de courant n'excèdent pas 1 mA/cm^2 .
- Le but de cette thèse est d'améliorer la densité de courant par la formulation d'électrolyte de carbone plus efficaces (meilleure conductivité, faible viscosité). Pour tester ces électrolytes, nous réaliserons une batterie en flux entièrement à base de particules redox. Contrairement à la plupart des travaux, nous nous positionnerons en milieu aqueux pour des raisons environnementales et de sécurité.

Objectifs et plan de la thèse : Le but de ce projet est de développer toutes les étapes qui conduiront à la réalisation d'une batterie en flux à base d'électrolytes de carbone contenant des particules d'intercalation du lithium ("électrodes liquides"). Les objectifs intermédiaires sont les suivants :

- Formulation de dispersions aqueuses de carbone avec une bonne conductivité et une viscosité raisonnable.
- Etude de la percolation électrique dans une dispersion
- Compréhension fondamentale de la conversion d'électrolytes simples sans carbone dans une batterie en flux
- Réalisation de montages de batterie à l'échelle millimétrique
- Comparaison entre électrolytes sans et avec carbone
- Utilisation des électrolytes de carbone avec des particules d'intercalation du lithium dans une batterie en flux

L'ensemble des travaux expérimentaux est divisé en six chapitres.

Le chapitre 2 décrit la formulation originale de dispersions aqueuses de noir de carbone à la fois percolées électriquement et capables de s'écouler. Nous verrons que ces formulations nécessitent la compréhension fondamentale de la percolation électrique et visqueuse. On étudiera en particulier l'effet du type de carbone dans l'agrégation des particules et l'effet du flux sur la conduction électrique. Cette partie a donné lieu à une publication [124] et un brevet Solvay.

Le chapitre 3 présente des études d'impédancemétrie sur les dispersions de carbone. En effet, ces dispersions présentent des courbes de Nyquist singulières et difficiles à comprendre en raison de la complexité de la polarisation. On proposera un circuit équivalent pour modéliser ces électrolytes de carbone et comprendre la percolation électrique liquide. Une étude en flux sera aussi réalisée.

Le chapitre 4 permet de comprendre l'électrochimie dans une batterie en flux pour des électrolytes simples sans carbone. Un modèle Matlab, en paramètres adimensionnés, est réalisé afin de comprendre la conversion d'électrolytes en flux dans un canal millifluidique. Ce modèle permet de prédire la puissance et le taux de conversion lors d'un passage sous l'électrode selon la tension ou le débit imposé. Ce modèle demeure extrêmement pratique pour anticiper les performances de n'importe quelle batterie en flux. Il sera confronté à des expériences sur des électrolytes modèles à base de ferrocyanure et d'iode (hexacyanoferrate/iode). A cet effet, une géométrie simple de batterie millifluidique est réalisée. Nous nous attarderons, en particulier, sur l'effet du débit et de la cinétique sur l'intensité la batterie.

Le chapitre 5 explore deux pistes d'amélioration des batteries en flux. La première piste propose la suppression de la membrane Nafion grâce l'utilisation de la laminarité des flux. Cette idée est développée en annexe C. Nous nous attarderons plutôt sur la seconde piste à savoir l'amélioration de la puissance grâce à nos électrolytes de carbone. Nous allons montrer que la puissance de la batterie hexacyanoferrate/iode peut ainsi être améliorée d'un facteur 10 en présence de carbone dans l'électrolyte. Cette observation expérimentale est accompagnée d'une simulation originale des électrolytes de carbone.

Le chapitre 6 est la dernière étape de la réalisation du projet. Après avoir vérifié la percolation électrique des dispersions de carbone et validé une hausse de puissance avec des molécules comme le ferrocyanure et l'iode, le chapitre 6 aborde l'utilisation de ces électrolytes de carbone pour les particules d'intercalation du lithium. Une première étape consiste à valider en statique le bon fonctionnement redox des particules en milieu aqueux et en présence de carbone. Des tests en flux sont présentés sur une batterie aqueuse *LFP/MnO₂*, entièrement à base de particules.

Enfin, le chapitre 7 ouvre sur quelques perspectives d'amélioration des batteries en flux à base de particules. Tout d'abord, il est possible d'améliorer les performances des particules d'intercalation du lithium. Nous étudierons pour cela une synthèse du LMO par spray drying, très efficace pour synthétiser beaucoup de particules avec plus de capacité. Bien sûr, cette expérience est un exemple d'amélioration et le domaine des batteries Li-ion fourmille de techniques et de matériaux toujours plus efficaces. Une dernière idée, plus éloignée des batteries en flux, consiste à utiliser directement les électrolytes de carbone mais sans particules cette fois. Dans ce cas, en utilisant du carbone poreux il est possible de réaliser des supercapacités en flux comme ceux du groupe de Gogotsi aux États Unis. Des expériences préliminaires seront présentées mais cette piste sera continuée dans une prochaine thèse.

Chapitre 2

Formulation et étude de dispersions percolées de carbone pour la réalisation d'électrodes liquides

Dans cette partie est détaillée la formulation de dispersions aqueuses de carbone. Elles serviront d'électrodes liquides pour des batteries en flux. Pour éviter les confusions, il faut garder à l'esprit que dans ce premier chapitre, aucun matériau ni molécule redox ne sera incorporé. Ces dispersions seront formulées uniquement avec du noir de carbone. Elles doivent cependant respecter un certain nombre de contraintes :

- Les dispersions doivent être des formulations aqueuses pour des raisons de sécurité et de coût. Ainsi, un surfactant sera donc employé pour disperser le carbone.
- La viscosité doit être la plus faible possible afin de limiter les pertes de charge lors de l'écoulement (entre 1 et 10 Pa.s environ)
- Les formulations doivent être stables à la sédimentation sur plusieurs semaines.
- Tous les composants de cette formulation doivent être inertes électrochimiquement parlant sur la fenêtre de stabilité de l'eau.
- Le point le plus important est que les dispersions doivent être électriquement conductrices. Cela signifie que le réseau de carbone doit être percolé afin d'assurer le transport des électrons au coeur de la dispersion. Une conductivité au moins égale à 1 mS/cm est souhaitable pour un bon transfert électronique.

Ce dernier point est très difficile à atteindre car une percolation électrique du réseau de carbone s'accompagne forcément d'une forte hausse de la viscosité. Après avoir présenté brièvement la chimie du noir de carbone, nous présenterons quelques paramètres pertinents pour atteindre ce compromis entre viscosité et conductivité. En particulier, nous verrons que le type de noir de carbone tient un rôle prépondérant dans la percolation. La seconde partie sera donc dédiée à la comparaison entre trois formulations à base de trois carbones différents : Acétylène black, Ketjenblack et Ensaco. Nous étudierons le lien entre percolation et mécanisme d'agrégation. La dernière partie traite des performances électriques des dispersions lors d'un écoulement : on étudiera notamment la dépendance de la conductivité électrique avec le flux.

2.1 Matériel et méthodes

2.1.1 Présentation du noir de carbone

Le noir de carbone est une particule conductrice, de faible coût, chimiquement inerte et largement utilisée dans le renforcement des composites [125], dans l'élaboration des électrodes de batterie [126] et dans les supercondensateurs [127] [29],[28]. Nous allons, ici, l'utiliser sous forme de dispersions aqueuses afin d'élaborer des électrolytes percolés liquides pour les batteries en flux.

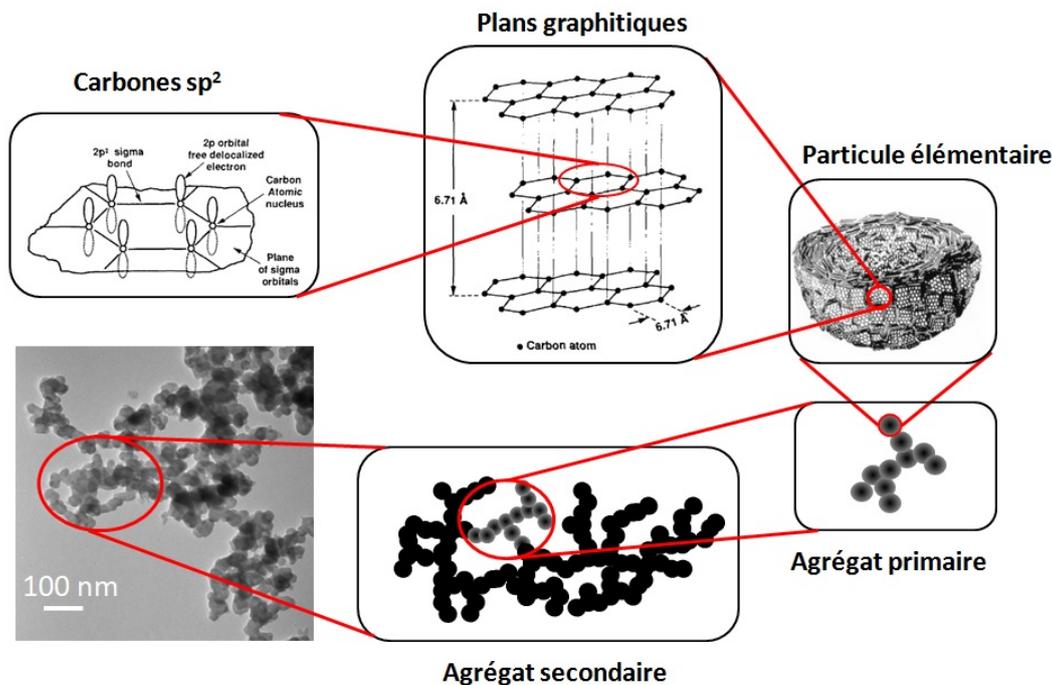


FIGURE 2.1: Structure multi-échelle du noir de carbone. A partir de [128], [129].

Le noir de carbone possède une structure multi échelle détaillée sur la figure 2.1. La particule élémentaire du noir de carbone est sphérique, de taille nanométrique. Elle est constituée d'un ensemble de plans graphitiques, plus ou moins organisés. Une cristallite de graphite est présentée en haut de la figure 2.1. Chaque carbone sp^2 possède trois carbones voisins via des interactions orbitales de type $\sigma - \sigma$. L'ensemble forme un plan avec une organisation hexagonale d'atomes de carbone. L'orbitale π du dernier électron délocalisé est orientée perpendiculairement au plan. Dans la direction du plan, le carbone est conducteur. Dans la direction perpendiculaire au plan, le carbone est un semi-conducteur. Néanmoins, ces plans graphitiques sont désorganisés à l'échelle de la particule élémentaire, ce qui donne, en moyenne, le caractère conducteur du noir de carbone. Ces particules élémentaires sont liées entre elles par des liaisons covalentes pour former un agrégat primaire indivisible. Ces agrégats primaires s'arrangent ensuite en agrégats secondaires grâce aux interactions de Van Der Waals. Ces agrégats adoptent des structures complexes. Ils sont facilement cassés par mélange, sonication ou cisaillement. Il existe une multitude de types de noir de carbone en raison de la variété des procédés de fabrication. Quelques procédés de fabrication sont résumés dans le tableau 2.2. Si le procédé de combustion est incomplet, il est possible d'avoir des fonctions oxydées à la surface du carbone comme des fonctions carboxyliques, des lactones, des fonctions alcool, des anhydrides carboxyliques et des éthers [130]. D'autres atomes peuvent parfois être présents selon l'origine du réactif de départ (atomes d'azote, soufre...).

Méthodes	Catégorie	Taille des particules élémentaires (nm)	Réactifs
Combustion incomplète	Noir de fumée (Lamp black)	50-100	Hydrocarbures de goudron
	Noir tunnel (Channel Black)	10-30	Gaz naturel
	Noir de fourneau (Furnace Black)	10-80	Gaz naturel Liquide aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique (Thermal Black)	150-500	Gaz naturel
	Noir d'acétylène (Acetylene Black)	35-70	Acétylène

FIGURE 2.2: Méthodes de fabrication du noir de carbone. A partir de [128].

2.1.2 Choix du surfactant

Il est possible de réaliser des dispersions de noir de carbone dans des solvants organiques avec du sel de lithium comme LiTFSI [131] [132] ou des solutions de polymère (PDMS [133] ou Polystyrène [134]) afin de réaliser des composites ou des encres. S'il est possible de disperser le noir de carbone sans surfactant dans quelques solvants organiques (NMP et DMF), il est en revanche indispensable de choisir un surfactant pour des dispersions en milieu aqueux car les particules de carbone sont hydrophobes. La majorité des travaux étudient plutôt les surfactants stabilisant les nanotubes de carbone [135] [136] mais, il semble raisonnable de penser que ceux-ci stabilisent aussi le noir de carbone. Comme nos travaux portent sur des dispersions en milieu aqueux, nous allons nous attarder brièvement sur le choix d'un surfactant. La figure 2.3 présente quelques exemples de composés utilisés pour stabiliser les nanotubes de carbone en milieu aqueux et organique.

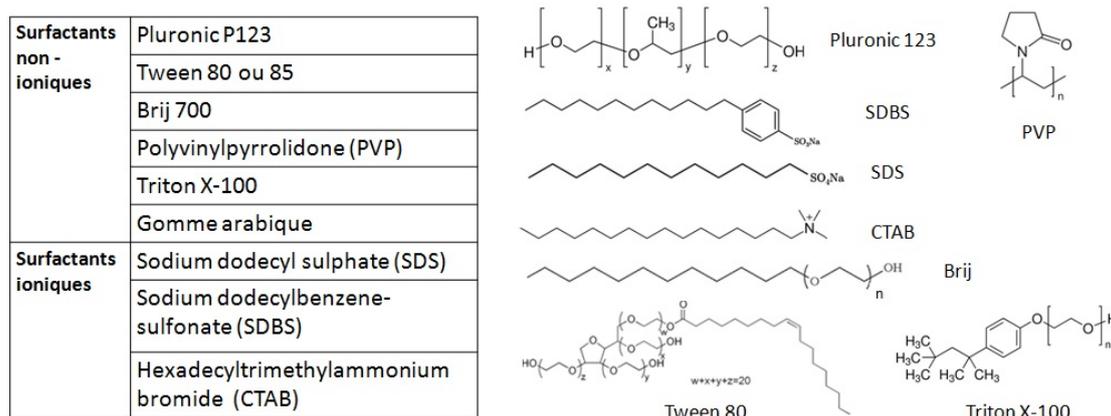


FIGURE 2.3: Surfactants classiques pour disperser les nanotubes de carbone en solvant organique et aqueux [135][137].

Le tensioactif SDS est le composé le plus simple utilisé pour disperser les nanotubes [138]. D'après [139], la stabilisation du SDS est d'origine électrostatique avec la présence de micelles à la surface du nanotube de carbone. Néanmoins, ce n'est pas le plus efficace. D'autres surfactants possédant un noyau aromatique comme le SDBS ou une double

liaison insaturée comme le Tween 80, pourraient s'adsorber plus facilement à la surface des nanotubes grâce aux interactions π [140]. Pour la suite des études, nous choisirons plutôt un surfactant non-ionique pour ne pas compliquer l'étude par l'ajout de charges dans le milieu. Nous choisirons la gomme arabique car elle s'avère être la plus efficace pour disperser le noir de carbone en milieu aqueux par rapport aux surfactants ioniques [141]. Cette conclusion n'est pas surprenante car il s'agit du surfactant traditionnellement utilisé dans la fabrication de l'encre de chine. La gomme arabique se compose d'une chaîne de polypeptides branchées avec de longues chaînes de polysaccharides [142] [143]. En solution aqueuse, elle présente une structure sphéroïdale d'environ 15 nm. Sa masse molaire se situe entre 800 000 et 300 000 g/mol. La stabilisation du noir de carbone de fait de façon stérique avec le complexe arabinogalactane-proteine (GAGP) de la gomme arabique. Il serait intéressant aussi d'étudier le Triton X-100 car celui-ci a montré d'intéressantes propriétés de stabilisation d'un mélange $Li_4Ti_5O_{15}/carbone$ [131]. Cependant, le solvant choisi est un solvant organique de batterie LiTFSI-PC. Il n'est pas certain que les résultats soient identiques en milieu aqueux. Dans un souci d'efficacité, nous nous limiterons à la gomme arabique qui est bien connue pour la stabilisation du noir de carbone en milieu aqueux. Comme nous serons amenés à réaliser des tests de batteries sur les dispersions de carbone, nous avons vérifié au préalable que la gomme arabique ne se dégradait pas de façon électrochimique sur la fenêtre de stabilité de l'eau [-1 ; 1,5V] par rapport à Ag/AgCl (voltampérométrie cyclique).

2.1.3 Protocole de dispersion et caractérisations

Les dispersions de carbone sont préparées selon le protocole suivant. Dans toute la thèse, sauf exception, les pourcentages sont massiques. Une solution aqueuse contenant 1,5% de gomme arabique (Molekula) est préparée et chauffée à 80°C jusqu'à dissolution complète. Suivant les conditions expérimentales, il sera possible d'ajouter un peu de polymère (alginate, carbopol...) dans cette phase aqueuse comme indiqué partie 2.2.3. Après refroidissement, les particules de noir de carbone sont ajoutées dans la solution précédente dans des proportions variant de 1% à 20% en masse. On étudiera plusieurs types de carbone : de l'acétylène black, du Ketjenblack ou du carbone Ensaco (cf partie 2.2.4). La dispersion est passée brièvement au vortex afin de bien imbiber le noir de carbone par la solution aqueuse. Puis, la formulation est homogénéisée soit par une sonde à ultrasons (45 min, pulses de 0.5 s avec 0.2 s de repos, 30% de la puissance maximum de la sonde 750 W, à 20 kHz), soit par un bain à ultrasons (45 min) soit par un mélange mécanique à l'ultraturax (T-25 digital Ultraturax IKA, rotor S 25N-18G IKA) pendant 5 min à des vitesses entre 500 et 4000 rpm (cf partie 2.2.2).

Afin de savoir si les dispersions sont compatibles avec une application de type batteries en flux, il faut effectuer des mesures de rhéologie et de conductivité électrique. Les protocoles de mesure sont détaillés juste après.

Mesure de la rhéologie des dispersions Un rhéomètre à contrainte contrôlée (AR1000 TA instrument) est utilisé pour réaliser les courbes de viscosité et de modules viscoélastiques. La géométrie utilisée est une géométrie plan-plan de 60 mm couverte de papier sablé de type 1200. L'utilisation du papier sablé est nécessaire afin de limiter le glissement aux parois. La granulométrie correspond à une taille de grain d'environ 15 μm , environ la taille des agrégats secondaires de carbone. L'écartement de la géométrie est fixé à 800 μm . Des expériences préliminaires ont montré, en effet, que les résultats de viscosité étaient indépendants pour des espacements supérieurs à 500 μm , ce qui valide ce choix de gap. Une rampe de cisaillement est appliquée de 500 à 0,1 s^{-1} avec 10 points de mesure par

décade. Pour la mesure du module élastique G' et visqueux G'' , une rampe de contrainte à 1 Hz est appliquée de 0,01 Pa à 100 Pa selon l'échantillon.

Mesure de la conduction électronique La difficulté expérimentale de cette mesure réside dans le fait que la conductivité électrique ne doit pas être confondue avec la conductivité ionique. Celle-ci n'est pas négligeable a priori à cause des nombreuses charges apportées par les polymères dissouts (alginate et gomme). Afin de mesurer uniquement la conductivité électronique, on effectuera la mesure à fréquence nulle afin de limiter les courants de polarisation aux électrodes, dus à la conduction ionique. La mesure est réalisée avec une cellule de conductimétrie liquide (XE100, Radiometer analytical) reliée en montage "deux électrodes" à un potentiostat SP 200 (Bio Logic SAS). Les électrodes de cette cellule sont symétriques, en platine platiné, de surface carrée $S=5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ et séparées d'une distance $e=5\text{ mm}$. La cellule est immergée dans la dispersion de carbone sur une hauteur de 1,5 cm (figure 2.4). Un plateau de tension à 1 V est ensuite appliqué entre les deux électrodes et le courant est mesuré aux temps longs (ie. fréquence nulle) après stabilisation des courants de polarisation. Cette valeur de courant $I_{plateau}$ mesurée permet d'avoir accès à la résistance électrique entre les deux électrodes ($E=RI_{plateau}$) et de remonter à la conductivité électronique grâce à la géométrie de la cellule.

$$\sigma_e = \frac{I_{plateau} e}{|E| S} \quad (2.1)$$

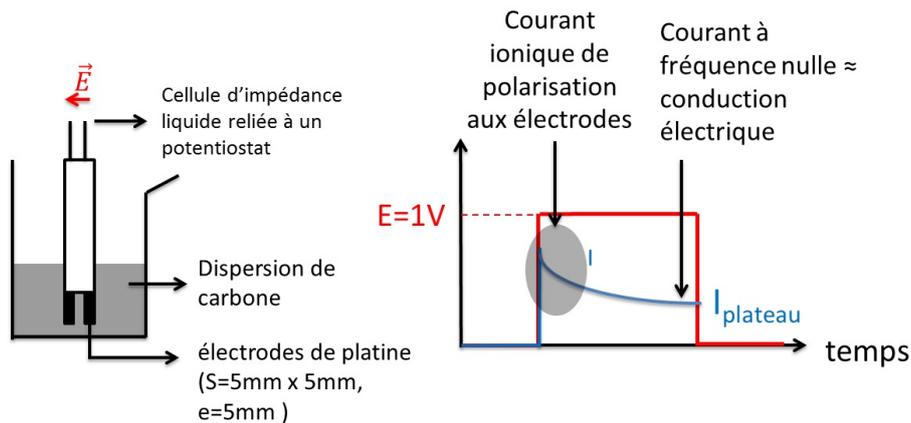


FIGURE 2.4: Mesure de la conductivité électronique σ_e des dispersions. Le courant utile est la valeur stabilisée $I_{plateau}$ lors de l'application du créneau de tension E entre les deux électrodes. Les courants de polarisation sont d'origine ionique et ne sont pas utilisés dans la mesure.

Cette procédure donne accès rapidement à la mesure de la conductivité électronique de la dispersion. Néanmoins, il faut préciser qu'il est difficile de mesurer des conductivités électroniques inférieures à 0.01 mS/cm avec cette méthode. En effet, cette ligne de base est un résidu de conductivité ionique (moins de 0,01% de la conductivité ionique initiale), celle-ci n'étant pas complètement éliminée même après un temps de stabilisation très long. De ce fait, on considérera que la dispersion a une conductivité électronique non négligeable lorsque sa conductivité est supérieure à cette valeur. Un échantillon ayant une valeur de 0.01 mS/cm sera considéré comme non percolé.

Mesure de microscopie Afin de visualiser rapidement les dispersions, on utilisera le microscope optique ainsi que des images TEM. Pour l'observation au TEM (Hitachi H-600, tension de marche 75 kV), les échantillons de dispersions sont passés systématiquement à la sonde à ultrasons pour casser les trop gros agrégats. Une goutte est déposée sur une grille de cuivre. La grille est séchée à l'air libre pendant une nuit avant observation au TEM.

2.2 La percolation électrique : un phénomène aux multiples paramètres

2.2.1 Théorie de la percolation

Le phénomène de percolation est une notion incontournable dans l'élaboration de nos électrodes liquides qui doivent conduire l'électricité. La percolation illustre plus largement un processus physique qui décrit pour un système quelconque, une transition d'un état vers un autre. Ce concept a été formulé par le mathématicien J.M. Hammersley en 1957 puis développé par les travaux de P-G. De Gennes. Dans notre étude, nous étudierons la transition entre un isolant et un conducteur. Les étapes sont présentées de façon schématique sur la figure 2.5. Cette transition est géométrique. Elle apparaît pour une fraction volumique critique en particules conductrices ϕ_c . En deçà de cette concentration, la dispersion est isolante, les particules de carbone sont séparées et ne forment pas un chemin conducteur. A la percolation, il y a formation d'un chemin conducteur (un amas infini) qui traverse l'échantillon de part en part. Après la percolation, il apparaît de plus en plus d'amas infinis jusqu'à couvrir la totalité du réseau. Il a été démontré numériquement que le seuil de percolation dépendait de la dimension du réseau et de la coordinance de chaque site. Par exemple, en 2D, pour un réseau carré de coordinance 4, $\phi_c = 0,59$. Pour un réseau 3D de type hexagonal compact (coordinance 12), $\phi_c = 0.20$ [144]. Au voisinage de la percolation, la conductivité est de la forme :

$$\sigma_e \propto (\phi - \phi_c)^\alpha \quad (2.2)$$

ϕ est la fraction volumique en particules, ϕ_c le seuil de percolation. α est un exposant dépendant de la dimensionnalité du réseau. Il peut varier si la taille globale du réseau n'est pas de taille infinie devant la taille des agrégats, ce qui est expérimentalement le cas.

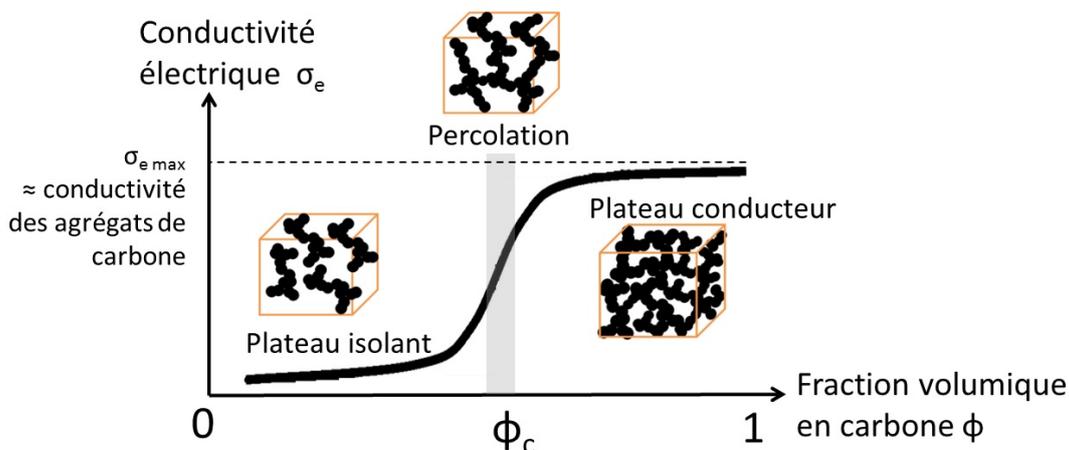


FIGURE 2.5: Courbe de percolation électrique.

Même si la percolation est une transition géométrique, il a été montré que la percolation dépendait aussi d'autres paramètres physico-chimiques comme :

- La nature des charges (taille, rapport de forme, surface spécifique...)
- Les interactions avec le tensioactif, la charge de surface
- Les conditions d'élaboration et de dispersion (température, vitesse, temps de mélange...).

Geng et Al. [145] a montré que l'utilisation d'un tensioactif lors de la dispersion de nanotubes de carbone pouvait reculer le seuil de percolation. En effet, les interactions entre particules sont moins fortes en raison de la barrière électrostatique du SDS autour des particules. Par contre, une fois percolé, la conductivité était meilleure car la formation de réseaux était favorisée par les tensioactifs.

L'effet du facteur de forme a aussi été montré par de nombreux travaux [146] [147]. Plus le facteur de forme est élevé, plus le seuil apparaît tôt. En effet, une particule anisotrope (longueur L , largeur r) possède un volume exclu supérieur à sa vraie taille. Si une autre particule pénètre dans cette zone de volume exclu, il existe une probabilité non nulle pour que les deux particules entrent en contact. De façon simplifiée, pour des particules très anisotropes et proche de la percolation, on a la relation [148] [149] [150] :

$$\frac{L}{r}\phi_c = 1,6 \pm 0,2 \quad (2.3)$$

Par exemple, pour un ratio $\frac{L}{r}$ proche de 1000, on a un seuil de percolation $\phi_c = 0,002$. On peut cependant noter que dans le cas de particules en forme de disque aplatis, comme le graphène, une transition de phase nématique a lieu avant le seuil de percolation [151]. L'utilisation du graphène n'est donc pas indiquée pour réaliser des dispersions percolées.

Enfin, les conditions d'homogénéisation ont aussi un grand impact sur la percolation. Par exemple, lors d'un mélange carbone/polyamide réalisé par extrudeuse [152], il a été montré que l'augmentation de la vitesse de rotation conduit à une conductivité électrique qui diminue, et un seuil de percolation qui se déplace vers des concentrations croissantes. Par observation au microscope, les agrégats primaires étaient beaucoup plus nombreux par rapport aux agrégats secondaires pour un cisaillement élevé. Le réseau de carbone est donc fragilisé à haute vitesse. De plus, ils ont observé aussi qu'une haute température permettait une meilleure conductivité en raison de la baisse de viscosité de la matrice polymère et du réarrangement plus aisé des agrégats.

De plus, il ne faut oublier qu'en même temps que la percolation électrique, il se produit une percolation visqueuse : lorsque le réseau de particule est connecté, la viscosité devient très forte. Cette remarque est très importante pour nos formulations : il est essentiel de trouver un régime où la percolation électrique existe mais où la viscosité reste raisonnable. Ce compromis est très difficile à atteindre.

2.2.2 Effet de la méthode de mélange

La méthode d'homogénéisation a une grande importance pour la formulation des électrodes liquides. Elle influence directement la conductivité électrique.

Lorsque l'on utilise une sonde à ultrasons pour homogénéiser les dispersions de carbone acétylène black (figure 2.6a), les dispersions ne possèdent pas d'agrégats plus gros que 10 μm . Ce sont majoritairement des agrégats de carbone primaires. Elles sont très

fluides (viscosité proche de l'eau) et très homogènes quelle que soit la quantité de carbone. Malheureusement, il n'y a pas de réseau percolé et la conductivité est inférieure ou égale à 0.01 mS/cm.

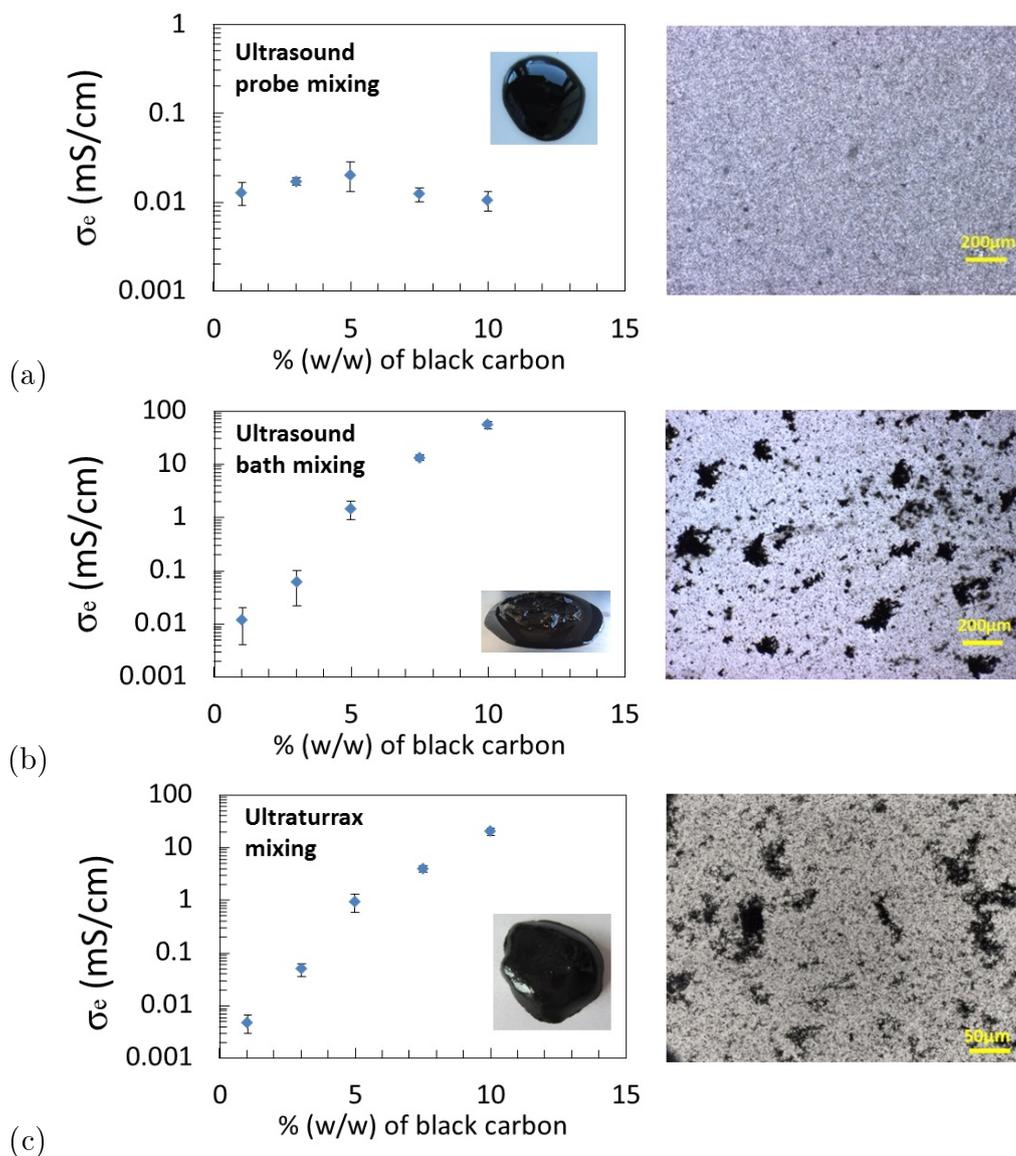


FIGURE 2.6: a) Courbes de conductivité électrique pour différents moyens d'homogénéisation de dispersions aqueuses d'acétylène black : a) sonde à ultrasons b) bain à ultrasons c) mélange mécanique par Ultraturrax (5 min à 1000 rpm). Les barres d'erreurs correspondent à quatre mesures. La photo au microscope correspond à chaque fois à un échantillon avec 1% de carbone quel que soit le moyen d'homogénéisation. Les photos dans les graphiques représentent l'aspect visuel d'échantillons avec 5% de carbone.

Lorsque la dispersion se fait avec un bain à ultrasons (figure 2.6b), nous obtenons un mélange d'agrégats primaires et de gros agglomérats de plus de 200 μm . La conductivité de la dispersion augmente avec le pourcentage de carbone et atteint environ 1 mS/cm à 5% de carbone. C'est une valeur importante qui montre qu'une percolation du réseau carboné existe. Malheureusement, dans ce cas, l'écoulement est très difficile à cause de l'in-homogénéité de la suspension comme le montre la photo de l'échantillon sur la figure 2.6b).

Le bon compromis se trouve dans une homogénéisation par voie mécanique à l'aide

d'un ultraturrax (figure 2.6c). La conductivité augmente avec le pourcentage de carbone à peu près comme pour les dispersions réalisées au bain à ultrasons. Cette méthode permet l'obtention d'un échantillon visuellement homogène comme présenté sur la photo de la figure 2.6c). Au microscope, les agrégats secondaires ne dépassent pas $50 \mu\text{m}$, ce qui suffit à donner une bonne fluidité à la dispersion pour des pourcentages en carbone inférieurs à 7.5%.

La méthode d'homogénéisation adoptée par la suite sera donc l'ultraturrax. Pour mieux caractériser le protocole, il nous reste à déterminer une vitesse de rotation optimale. Le graphe de la figure 2.7 représente la conductivité en fonction de la vitesse de rotation avec des temps homogénéisation de 5 min pour une dispersion avec 7.5% de carbone. On remarque qu'en dessous de 800 rpm, les conductivités sont plus élevées mais avec des barres d'incertitude beaucoup plus importantes en raison de la mauvaise homogénéisation. La différence de viscosité est en revanche très faible. L'échantillon homogénéisé à une vitesse de 500 rpm est légèrement plus visqueux à cause des agrégats plus nombreux. On choisira une vitesse de 1000 rpm dans la suite de nos études.

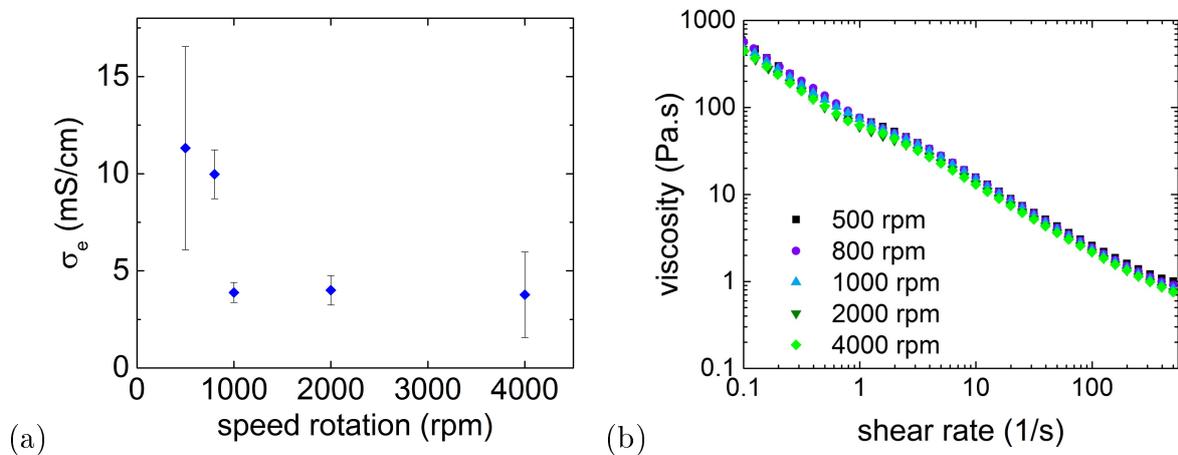


FIGURE 2.7: Mesure de la conductivité électronique σ_e a) et courbes de viscosité b) d'une dispersion à 7.5% de carbone acétylène black préparée à l'ultraturrax avec plusieurs vitesses de rotation (500, 800, 1000, 2000 et 4000 rpm) pendant une durée de 5 min. Les cisaillements correspondants sont $350, 560, 700, 1400$ et 2800 s^{-1} environ. Les barres d'erreur correspondent à quatre mesures.

2.2.3 Effet de l'ajout d'un polymère

Lorsque l'on disperse le carbone dans la phase aqueuse contenant simplement de la gomme arabique comme émulsifiant, on observe au bout de plusieurs jours une sédimentation du réseau de carbone. Afin de palier à ce manque de stabilité, un polymère est rajouté dans la phase aqueuse. Plusieurs polymères ont été testés avec différentes propriétés rhéologiques.

Tout d'abord, nous avons testé l'ajout d'un polymère carbopol (Carbopol EDT 2691 polymer 500g, Lubrizol), dans les dispersions de carbone. Ce polymère possède une rhéologie de fluide à seuil et pourrait empêcher la sédimentation. La formule de ce polymère est indiquée dans l'encadré de la figure 2.8a). Lors de la préparation, le carbopol est dissout en phase aqueuse avec la gomme arabique à 50°C sous agitation. Puis, après dissolution complète, un ajout de soude NaOH permet de gélifier la solution. Le pH est fixé proche de 11 pour tous les échantillons. La figure 2.8a) présente les résultats de conductivité électrique pour plusieurs concentrations de carbopol dans une dispersion à 5% de car-

bone. On note, juste après formulation, une forte conductivité (1.6 mS/cm pour 0.05% de carbopol). Cette valeur diminue lorsque la concentration en carbopol augmente. En effet, plus le milieu est visqueux, plus la contrainte appliquée lors du cisaillement est importante avec l'ultraturrax. Ainsi, le réseau de carbone est déstructuré pendant le mélange et le réarrangement des agrégats est difficile à cause de la viscosité du milieu. Malgré les bonnes performances de conductivité, ces valeurs ne sont pas stables avec le temps et l'on observe déjà de la sédimentation un jour après préparation. Sur la figure 2.8a), la valeur de la conductivité diminue d'un facteur deux minimum, après un jour, quelle que soit la concentration en carbopol étudiée. Cette déstabilisation peut être due à la fragilisation du réseau de carbopol en raison de la baisse du pH. La figure 2.8b) montre, en effet, que le pH diminue rapidement après préparation.

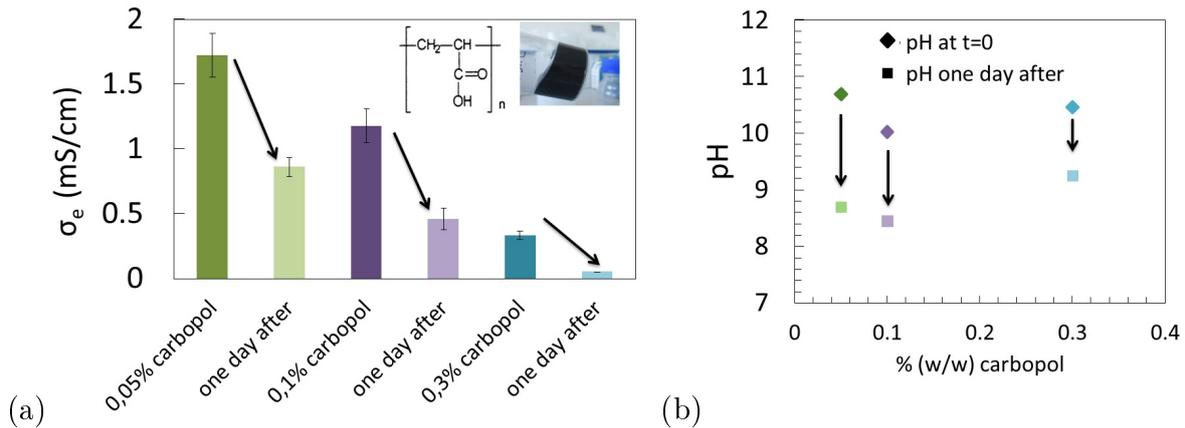


FIGURE 2.8: a) Conductivités électroniques de dispersions avec 5% de carbone acétylène black (mélange à l'ultraturrax 1000 rpm pendant 5 min) et plusieurs pourcentages de carbopol. Les barres d'erreur correspondent à deux mesures. La photo représente l'échantillon avec 0,3% de carbopol après préparation. La conductivité est présentée après préparation et un jour après b) Mesures du pH des dispersions après préparation et un jour après.

D'autres polymères ont été testés comme le HPAM (polyacrylamide partiellement hydrolysé) à une concentration de 0.2%. Ce polymère possède une forte viscosité élongationnelle et des forces normales non nulles. Malheureusement, en présence de HPAM, la conductivité des dispersions ne dépassait pas 0.01 mS/cm.

Le dernier polymère testé est l'alginate (Aldrich, sel d'alginate de sodium, ref 180947). Ce polymère de sucres, dont la formule est présentée sur la figure 2.9, possède simplement une viscosité newtonienne. Après optimisation de la quantité (tests réalisés entre 0.2 et 0.7% (w/w) d'alginate), nous choisissons d'ajouter 0.5% d'alginate de sodium dans la phase continue avec la gomme arabique. Une plus grande concentration rend la dispersion trop visqueuse et donc provoque une conductivité plus faible lors du cisaillement. Une concentration trop faible ne permet pas d'empêcher la sédimentation. A 0.5% d'alginate, il n'y a pas de sédimentation des dispersions de carbone ni de variation de la conductivité sur plusieurs semaines (figure 2.9). Ces propriétés de stabilité sont remarquables. L'effet stabilisant de l'alginate est plutôt surprenant car ce n'est pas un polymère à seuil, il a juste une viscosité newtonienne. Il semblerait que cette stabilité vienne de la formation d'un réseau d'alginate entre les particules de carbone comme visualisé sur la figure 2.9 sur l'image TEM. Comme la gomme arabique et l'alginate ont une structure similaire, il est possible que l'alginate ait une bonne affinité avec la gomme arabique et donc s'accroche à la surface des particules de carbone. Nous avons, par ailleurs, vérifié par d'autres images TEM que ce réseau était formé par l'alginate et non par la gomme arabique. Ce filet

d'alginate qui s'accroche aux particules pourrait permettre le maintien du réseau carboné. Cette hypothèse mérite néanmoins des études complémentaires avant d'être validée.

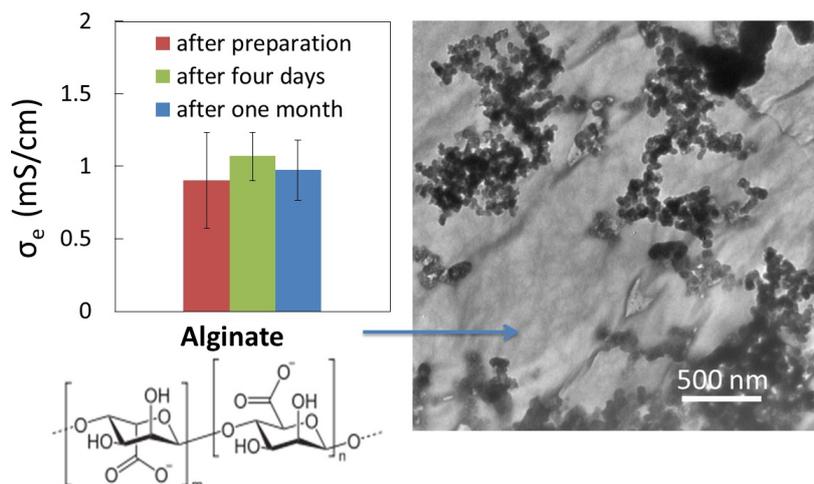


FIGURE 2.9: Evolution de la conductivité électronique d'une dispersion avec 5% de carbone acétylène black (mélange à l'ultraturrax 1000 rpm pendant 5 min) et 0.5% d'alginate. Les barres d'erreur correspondent à trois mesures. Une image TEM de cet échantillon (après sonication) est présentée à droite. On observe une matrice de polymère d'alginate entre les particules de carbone.

En conclusion de ce paragraphe, le polymère alginate est le plus adapté pour réduire la sédimentation. Il sera donc ajouté dans la phase aqueuse dans notre formulation finale.

2.2.4 Effet du type de carbone

Enfin, nous avons étudié l'effet de la nature des particules conductrices de carbone. En particulier, trois types de carbone sont étudiés. Le premier est un carbone acétylène (acetylene black, 50% compressed, Alfa Aesar). Il sert d'additif conducteur bon marché notamment dans les supercapacités. Réalisé par combustion thermique, il est réputé être le plus pur au niveau du taux de carbone. Cette remarque sera effectivement vérifiée par la suite. Le second est un carbone hautement conducteur utilisé dans la préparation des électrodes solides de batteries au lithium (ENSACO 250P Timcal). Le dernier est un carbone poreux utilisé dans les supercapacités (Ketjenblack EC 600JD) et mentionné dans les travaux de Kjeang. Leur propriétés sont rappelées dans le tableau ci-dessous 2.10 :

Noir de carbone	Référence	Densité de la poudre (g/L)	BET (aire surfacique) (m ² /g)	absorption du DBP (cm ³ /100 g)
Acétylène black	Carbon black compressed 50 %, acetylene black (Alfa Aesar)	80-120	80	200-250
Ketjenblack	Ketjenblack 600 JD (AkzoNobel)	100-120	1270	495
Ensaco	Carbon black 250P ENSACO (Timcal)	120-250	62	190

FIGURE 2.10: Propriétés des trois carbones commerciaux étudiés : l'aire surfacique par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), la densité de la poudre et l'absorption de DBP (dibutyl phthalate).

Résultats de conductivité électrique Les résultats de conductivité électronique sont présentés sur la figure 2.11 pour les trois types de carbone pour différents pourcentages en masse dans les dispersions aqueuses. Les dispersions ont différents seuils et surtout différentes allures de percolation. A faible pourcentage massique de carbone, les dispersions ne sont pas conductrices électroniquement, leur conductivité est égale à la ligne de base, soit environ 0,01 mS/cm.

La hausse de la conductivité électronique (percolation des particules de carbone) intervient à des pourcentages massiques de 6% et 14% pour le Ketjenblack et l'Ensaco respectivement. Pour les dispersions d'acétylène black, la conductivité électronique est significative dès 3% de carbone. Les comportements lors de la percolation sont cependant très différents. Pour les carbones Ensaco et Ketjenblack, la hausse de conductivité est brutale : σ_e est multipliée par un facteur 1000 avec un ajout de moins de 1% de carbone. La conductivité de ces dispersions après percolation stagne aux alentours de 100 mS/cm. Cette valeur correspond à une situation où les particules de carbone sont au contact. La percolation électrique s'accompagne d'une percolation en viscosité : les échantillons non percolés sont fluides comme de l'eau tandis qu'une fois la percolation franchie, les dispersions se présentent sous forme de pâtes très visqueuses incapables de s'écouler.

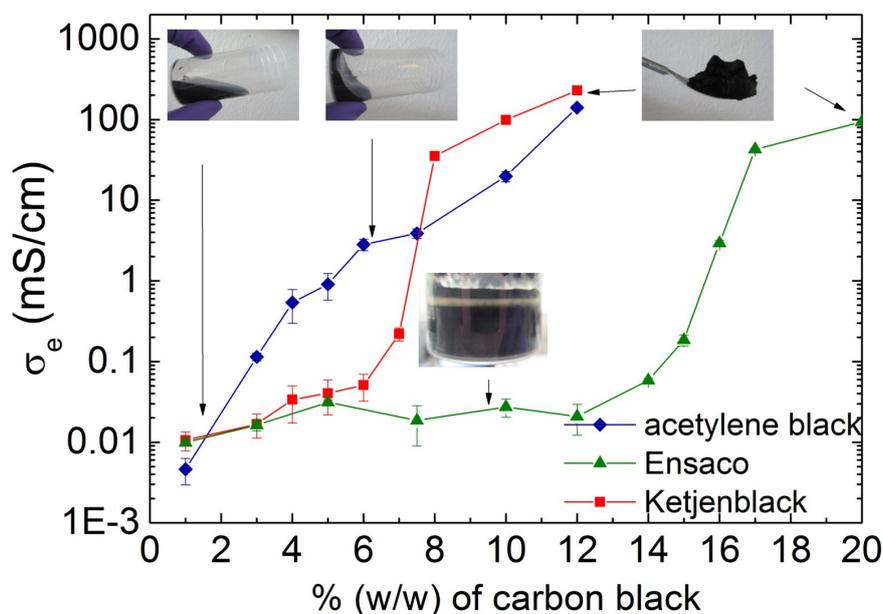


FIGURE 2.11: Conductivité électronique σ_e des dispersions selon le pourcentage massique de carbone incorporé (mélange à l'ultraturrax 1000 rpm pendant 5 min). Les photos associées aux dispersions sont présentées. Trois types de carbones sont étudiés : l'acétylène black, le Ketjenblack, et l'Ensaco. Quatre mesures sont réalisées pour chaque point (les barres d'erreur correspondent à l'écart type).

Pour les dispersions d'acétylène black (courbe bleue figure 2.11), la situation est différente. La percolation à la fois électrique et visqueuse des dispersions est beaucoup plus progressive. La conductivité augmente doucement avec la concentration de carbone : elle passe par des valeurs intermédiaires : 0,1 mS/cm à 3%, 1 mS/cm à 5%, 5 mS/cm à 7,5% et enfin 100 mS/cm à 10% de carbone. De même, la dispersion passe par un état de fluide à seuil pour des concentrations en carbone entre 3 et 7,5%. Ces dispersions d'acétylène black sont capables de s'écouler à ces concentrations et possèdent les propriétés conduc-

trices adaptées pour des applications de batterie en flux.

Résultats de viscosité Les résultats de viscosité présentés sur la figure 2.12 sont en accord avec les observations rapides précédentes. L'ajout de particules de carbone est responsable du comportement fluide à seuil des dispersions et de l'augmentation de leur viscosité. La phase continue contenant de l'alginate et la gomme arabique possède, en effet, une viscosité newtonienne de 0,01 Pa.s comme indiqué en pointillé sur la figure 2.12.

Sur les courbes de l'acétylène black (figure 2.12a et b), on voit nettement l'augmentation du seuil de contrainte et de la viscosité pendant la percolation électrique. Le seuil passe de 0,2 Pa à 200 Pa entre 1 et 10% de carbone. L'augmentation de ce seuil signifie bien la formation d'un réseau entre les particules de carbone. Les courbes de contrainte en fonction du cisaillement sont ajustées avec un modèle de Herschel Bulkley.

Pour le carbone Ketjenblack (figure 2.12c et d), la hausse de la viscosité traduit aussi un début de percolation mais l'échantillon devient trop solide après 5% de carbone.

On peut aussi noter la présence d'un seuil de contrainte, quoique faible, pour les dispersions non percolées électriquement. C'est le cas des dispersions d'Ensaco présentent un seuil de 0.7 Pa (figures 2.12e) et f). Ce seuil est probablement dû aux interactions entre les polymères à la surface des particules de carbone. Il n'y a cependant pas de contact électrique (ou très faible) entre les particules de carbone. Ces dispersions sont, par ailleurs, peu stables et sédimentent en quelques heures. Cette sédimentation peut s'expliquer par le fait que le réseau de carbone n'est pas capable de supporter les forces de gravité. Si l'on calcule le nombre de Shield $\theta = \frac{\tau_0}{(\rho_s - \rho)gD}$ qui traduit un équilibre entre les forces de gravité et la contrainte seuil du réseau, on trouve une contrainte minimale de 1 Pa pour empêcher la sédimentation. D est la taille moyenne des agrégats (100 μm d'après la figure 2.17a), ρ_s et ρ sont les masses volumiques du carbone (2 g/cm^3) et de la phase continue assimilée à de l'eau. Cet ordre de grandeur n'est pas atteint pour les suspensions d'Ensaco, ce qui explique la sédimentation des agrégats de carbone. Pour les dispersions d'acétylène black, les propriétés dans le temps sont très stables.

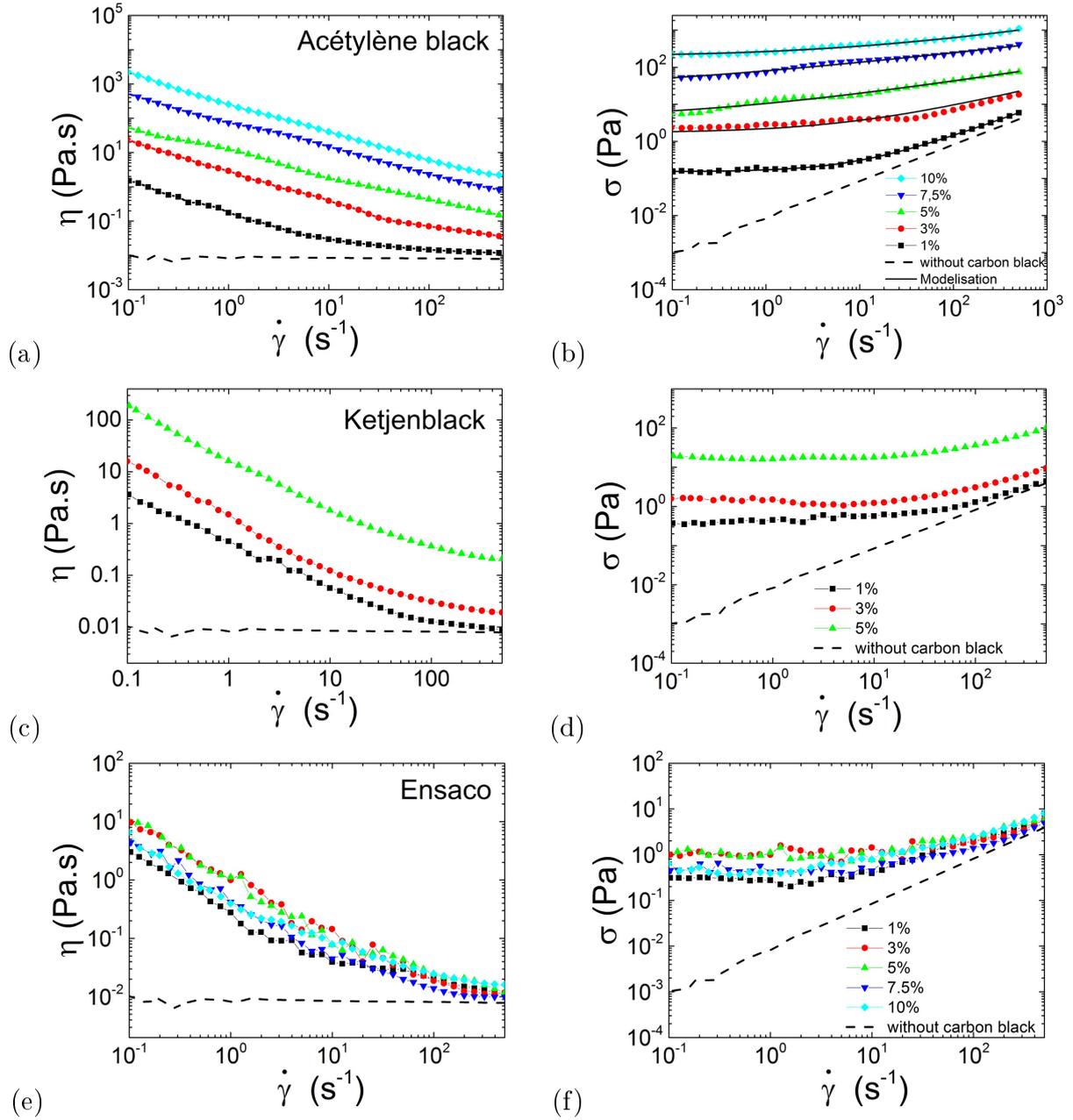


FIGURE 2.12: Courbes d'écoulement η et de contrainte σ en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les trois types de carbone : acétylène black (a) (b), Ketjenblack (c) (d) et Ensaco (e) (f). Plusieurs pourcentages sont présentés - - - sans carbone, ■ 1% de carbone, ● 3% de carbone, ▲ 5% de carbone, ▼ 7.5% de carbone et ◆ 10% de carbone (les pourcentages sont massiques). Les échantillons avec 7,5% et 10% de carbone Ketjenblack ne sont pas mesurés car ils ne peuvent plus être considérés comme des liquides. Les courbes de contraintes des dispersions avec l'acétylène black sont ajustées avec le modèle Herschel Bulkley sur la figure (b).

2.2.5 Protocole de formulation final

Après les études des différents paramètres présentés à la partie d'avant, nous pouvons en conclure que :

- Le mélange par voie mécanique à l'ultraturrax favorise la formation de réseau et donc améliore la conductivité par rapport à une homogénéisation par ultrasons.

- Plus la vitesse de rotation est importante, plus la conductivité diminue. Cependant, elle ne doit pas être trop faible afin de pouvoir disperser efficacement le carbone.
- Il faut ajouter un polymère qui viscosifie la phase continue afin d'empêcher la sédimentation du carbone. L'alginate est un bon choix.
- Le carbone acétylène black permet une percolation plus douce que l'Ensaco ou le Ketjenblack. Il permet la formulation de dispersions moins visqueuses et néanmoins conductrices.

Nous optons donc pour le protocole suivant (figure 2.13). Une solution aqueuse contenant 1,5% de gomme arabique (Molekula) et 0,5% d'alginate (Aldrich, sel d'alginate de sodium, ref 180947) est préparée et chauffée à 80°C jusqu'à dissolution complète des polymères. Après refroidissement, les particules de noir de carbone (acétylène black) sont ajoutées dans la solution précédente dans des proportions variant de 1% à 20% en masse. La dispersion est passée brièvement au vortex afin de bien imbiber le noir de carbone par la solution aqueuse. Puis, la formulation est homogénéisée par un mélange mécanique à l'ultraturrax (T-25 digital Ultraturrax IKA, rotor S 25N-18G IKA) pendant 5 min à une vitesse de 1000 rpm, ce qui correspond environ à un cisaillement d'environ 700 s^{-1} . La masse volumique d'une dispersion à 5% de carbone acétylène black est mesurée au pycnomètre et vaut 1,36 g/mL.

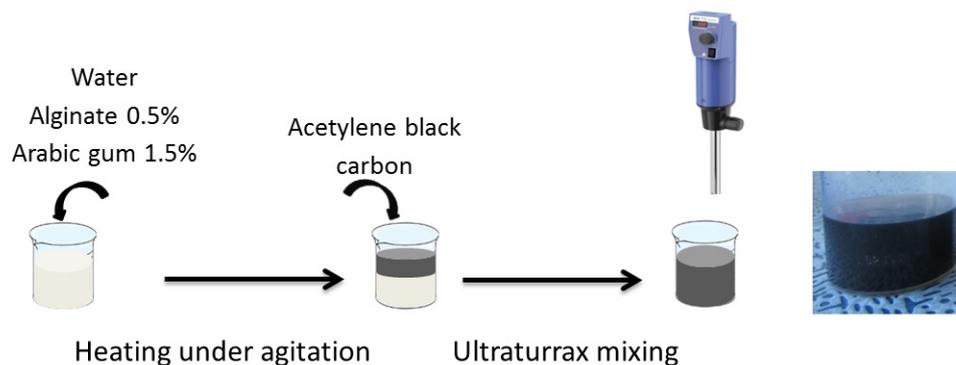


FIGURE 2.13: *Protocole final de formulation des électrodes liquides à base d'acétylène black.*

2.2.6 Discussion et comparaison avec la littérature

Dans cette partie, nous avons trouvé une formulation aqueuse à base d'acétylène black capable de s'écouler et d'avoir une très bonne conductivité électronique (entre 1 et 4 mS/cm pour des concentrations entre 5 et 7% en carbone). Ces dispersions sont stables sur plusieurs mois grâce à l'ajout d'un peu d'alginate qui viscosifie la phase continue. Ces dispersions ont un comportement de fluide à seuil rhéofluidifiant et sont capables de s'écouler dans des canaux millifluidiques. Par exemple, pour des valeurs typiques de canaux (épaisseur 2 mm) et pour un débit de quelques mL par minute, on trouve un cisaillement proche de 50 s^{-1} . A cette valeur, une dispersion à 5% de carbone a une viscosité de 1 Pa.s, ce qui est raisonnable. A 7.5%, la dispersion a une viscosité de 10 Pa.s. Le calcul plus précis des pertes de charge sera effectué paragraphe 5.2.5 sur une batterie hexacyanoferrate/iode.

Par rapport à la littérature, les valeurs de conductivité de nos dispersions sont parmi les meilleures (figure 2.14). La conductivité est comparable à celles des dispersions de Ketjenblack des travaux de Chiang et Al. [5], elles aussi réalisées en milieu aqueux. En solvant organique, les exemples de dispersions conductrices de carbone sont plus nombreux. En particulier, le groupe de Chiang a réussi à formuler une dispersion avec 1.5% (v/v) de Ketjenblack ayant une conductivité record de 9 mS/cm [4]. Afin d'être plus précis dans la comparaison, il aurait fallu savoir les viscosités des dispersions mais elles ne sont pas toujours données dans les articles. Nous nous sommes donc contenté de reporter les travaux qui mentionnent un écoulement des dispersions.

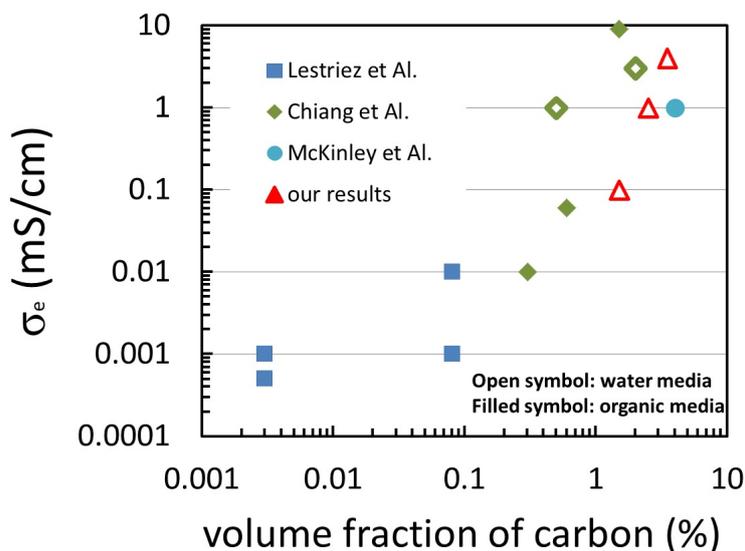


FIGURE 2.14: Comparaison des conductivités électriques de la littérature et ceux de notre étude (à 3, 5 et 7.5% en carbone). Les valeurs répertoriées dans la littérature correspondent à des dispersions qui peuvent s'écouler et sont issues de [121] [4] [5] [153] et [132]. Le groupe de Lestriez a étudié du carbone C45 et du Ketjenblack, le groupe de Chiang et McKinley du Ketjenblack uniquement, et nos résultats sont pour de l'acétylène black.

2.3 Compréhension de la percolation selon les différents carbones

Nous avons observé des différences au niveau de la percolation selon le type de carbone employé : acétylène black, Ketjenblack et Ensaco dans la partie 2.2.4. En particulier, nous avons remarqué que les dispersions d'acétylène black présentaient une augmentation de la viscosité et de la conductivité plus progressive avec la fraction en carbone. Cette montée en conduction et en viscosité est beaucoup plus brusque pour les deux autres carbones Ketjenblack et Ensaco. Nous n'avons, cependant, pas expliqué ce point. Cette partie approfondit cette observation grâce à des études plus poussées sur nos différents carbones. Nous allons montrer notamment que les mécanismes d'agrégation et l'état de surface des carbones jouent un grand rôle dans la percolation visqueuse et électrique.

2.3.1 Matériel et méthodes pour l'analyse des carbones

Afin de comprendre les phénomènes de percolation au sein des dispersions selon le type de carbone, nous utiliserons des méthodes de microscopie, de zétamétrie et d'XPS.

Mesure de zétamétrie La mesure du potentiel zéta permet d'obtenir une mesure de la charge proche de la surface de nos particules de carbone. En effet, lorsqu'une particule de noir de carbone se trouve en solution aqueuse, il se crée une double-couche d'ions à sa surface, avec majoritairement des ions de charge opposée à la particule. La double-couche d'ions est composée de deux parties [154] : la couche de Stern et la couche diffuse. Le schéma de la figure 2.15 résume la situation. Dans la couche de Stern, proche de la particule, les ions sont adsorbés à sa surface. On considère cette couche compacte d'ions comme un condensateur et la décroissance du potentiel est linéaire avec la distance. La couche diffuse d'ions correspond à une zone où les ions subissent à la fois la force électrostatique de la particule mais aussi l'agitation thermique. Le potentiel ψ respecte la loi de Poisson : $\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon}$ avec ρ la densité de charge et ϵ la permittivité du milieu. Lorsque l'agitation thermique domine, cette équation est résolue en suivant l'approximation de Debye-Huckel et conduit à une décroissance exponentielle du potentiel lorsque l'on s'éloigne de la surface chargée. Le potentiel zéta se lit à une distance appelée "plan de glissement". Cette limite englobe tous les ions qui vont bouger avec la particule lors d'un mouvement. Plus de détails peuvent être trouvés dans [154].

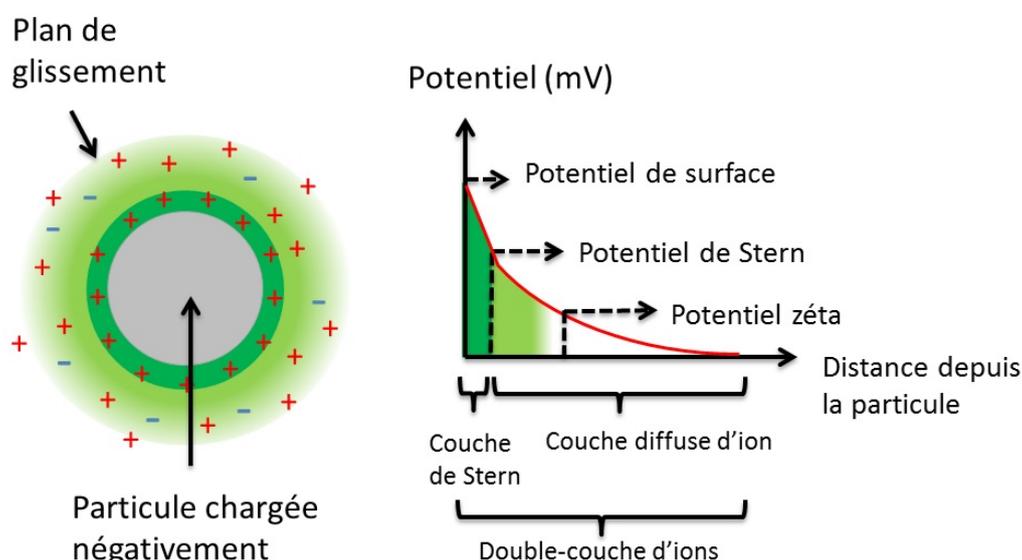


FIGURE 2.15: Représentation schématique des différentes couches d'ions autour d'une particule chargée négativement.

Il existe deux méthodes de zétamétrie : la méthode électrophorétique et électroacoustique. La méthode électrophorétique est basée sur la mesure de la vitesse électrophorétique de la particule v en présence d'un champ E , ce qui permet de déterminer la mobilité électrophorétique U_e de la particule via la relation $v = U_e E$. U_e est ensuite relié au potentiel zéta ζ grâce à la formule de Henry équation (2.4) . Comme la vitesse est mesurée par un laser, l'échantillon doit être peu concentré, transparent et ne pas sédimenter. Pour des dispersions de carbone, la méthode électroacoustique est plus adaptée car on peut travailler à très fortes concentrations et sous agitation. Les mesures sont effectuées avec une sonde DT-300 de Quantachrome. Le principe est le suivant : un pulse d'ultrason de pression ΔP est envoyé dans la solution de particules. A cause de leur inertie, les particules oscillent dans le champ de pression acoustique. Lors de cette oscillation, la couche diffuse d'ion entourant la particule est donc légèrement décalée à cause du mouvement de celle-ci. A cause de la dissymétrie de la couche diffuse d'ion, il s'en suit la brève apparition d'un dipôle ainsi que la génération d'un petit courant alternatif de polarisation appelé

courant de vibration colloïdal (colloidal vibration intensity CVI). La théorie développée par O'Brien permet de relier le CVI à ΔP grâce à la formule :

$$CVI = A(\omega)F(Z_T, Z_S)\phi\frac{\rho_P - \rho_M}{\rho_M}U_e\Delta P \quad (2.4)$$

$A(\omega)$ est une constante de l'appareil, $F(Z_T, Z_S)$ est fonction de l'impédance acoustique du récepteur et des particules de carbone et ϕ , la fraction volumique en particule. Enfin, ρ_P et ρ_M sont les densités respectives des particules et du milieu. Cette équation permet d'en déduire la mobilité électrophorétique U_e , puis le potentiel zéta z grâce à la loi de Henry :

$$U_e = \frac{2\epsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \quad (2.5)$$

Dans la formule, la constante diélectrique ϵ correspond à celle de l'eau et la viscosité η correspond soit à celle l'eau (1 mPa.s) soit à la phase continue d'alginate/gomme arabe (10 mPa.s) selon les expériences menées. La fonction de Henry peut être fixée à 1,5 dans un solvant polaire d'après l'approximation de Smoluchowski. Pour réaliser cette approximation, on considérera dans un souci de simplicité que les agrégats de carbone sont sphériques. Il est possible néanmoins d'ajouter un terme pour tenir compte de la polydispersité. Dans ce cas, une équation plus générale peut être trouvée dans la référence [155].

Afin d'effectuer des mesures de zétamétrie sur les différents carbones, on disperse 1% de particules de carbone dans deux phases continues aqueuses. L'une contient un mélange 10^{-2} M KCl)/0,5% alginate/1,5% gomme arabe pour visualiser l'interaction des polymères avec le carbone. L'autre contient uniquement 10^{-2} M de KCl dans de l'eau. Les particules de carbone sont dispersées avec une microsonde à ultrasons (Branson, pulsation à 20 000 kHz à 20% de la puissance nominale de la sonde de 200 W, durée 15 min). Dans la phase contenant la gomme arabe et l'alginate, la dispersion est facilement réalisée grâce à la présence de la gomme arabe : les agrégats sont bien dispersés avec une taille d'agrégats autour de 3 μm . Pour la solution de sel sans les polymères, la dispersion est plus difficile et les agrégats sont plus polydisperses, avec une taille centrée autour de 10 μm . Ces échantillons sont peu stables d'où la nécessité d'agiter pendant les mesures. Pour chaque échantillon, le potentiel zéta est mesuré à différents pH : un aller-retour est effectué entre les pH 2 et 11 grâce à des petits ajouts de potasse KOH ou d'acide concentré HNO_3 . On vérifie que le pH d'équilibre a bien été atteint car l'hystérésis des valeurs de potentiel zéta entre l'aller et le retour en pH est négligeable. La gamme de pH étudié, entre 2 et 11 permet de garder la conductivité ionique constante (1,7 mS/cm), globalement toujours dominée par la présence du sel KCl.

Mesure XPS et microscopie Des images TEM sont réalisées pour caractériser la taille et la forme des particules graphitiques primaires. Pour ce faire, le noir de carbone est dispersé dans l'eau par ultrasonication pendant 10 min. Une goutte est déposée sur une grille de cuivre. La grille est séchée à l'air libre pendant une nuit puis observée en TEM (Hitachi H-600, tension de marche 75 kV). De la microscopie optique et des mesures de SLS sont aussi réalisées mais sur les vraies dispersions conductrices de noir de carbone, en présence de gomme arabe, d'alginate, et homogénéisées par ultraturax.

Enfin, afin de caractériser l'état de surface des carbones, des mesures XPS sont réalisées sur la poudre de carbone par un spectromètre utilisant des rayons X monochromatique Al-K à 1486,5 eV (pic O 1s, C 1s et S 2p). Les électrons sont détectés grâce à un récepteur hémisphérique avec une énergie de passage de 40 eV. A cette énergie, la résolution est

de 0,2 eV. La poudre de carbone est déposée sur un scotch de cuivre et l'échantillon est analysé sous ultravide (10 mBar). Quatre points de $200 \mu\text{m}^2$ sont analysés soit en surface ou bien en profondeur après décapage à l'argon (4 nm et 8 nm sous la surface du grain de carbone).

2.3.2 Résultats des études sur les différents carbones

Résultats de microscopie Sur les images TEM des carbones de la figure 2.16, les particules graphitiques élémentaires ont des tailles respectives de 123 nm pour l'acétylène black (écart type 43 nm), 35 nm pour le Ketjenblack (écart type 14 nm) et 61 nm pour Ensaco (écart type 19 nm). Les tailles sont mesurées par imageJ sur une vingtaine de particules. Ces particules graphitiques se lient entre elles par des interactions qui sont non destructibles par ultrasonication. Elles forment des agrégats primaires de quelques microns environ. Sur ces clichés, on observe la porosité des particules de Ketjenblack, de couleur plus claire. Le facteur de forme $f = \frac{\text{longueur}}{\text{largeur}}$ est calculé pour les particules graphitiques élémentaires mais aucune différences flagrante n'est notée. Le ratio f tourne autour de 1,5 pour les trois carbones, ce qui ne semble pas discriminant pour expliquer les différences de percolation.

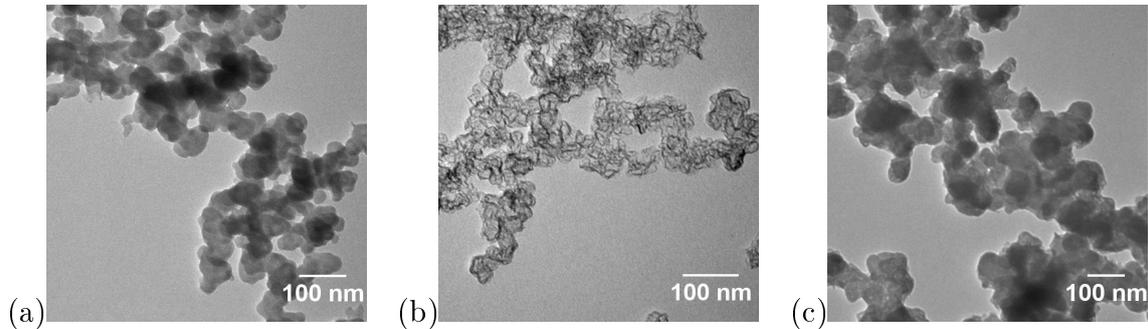


FIGURE 2.16: Image TEM des différentes poudres de carbone (a) Acétylène black (b) Ketjenblack (c) Ensaco.

Après avoir analysé les particules élémentaires, la figure 2.17 nous présente la taille et la forme des agrégats, cette fois, secondaires, issues de l'assemblage des agrégats primaires au sein des dispersions en présence d'alginate et de gomme arabique. Les résultats en SLS (figure 2.17a) montrent une distribution en taille large, centrée autour de $200 \mu\text{m}$ pour Ketjenblack et Ensaco. Pour le carbone acétylène black, le pic est plutôt vers $150 \mu\text{m}$ avec une population de petits agrégats vers $10 \mu\text{m}$. La forme des clusters de carbone est cependant très différente. Les dispersions de Ketjenblack ou d'Ensaco, présentent des agrégats plutôt sphériques et denses (figure 2.17b et c). Ceux de l'acétylène black ont la forme de filaments, plus aérés (figure 2.17d)). Cette morphologie fractale des agrégats dans les dispersions d'acétylène black permet d'expliquer la percolation électrique plus progressive de la figure 2.11. En effet, le réseau de carbone est plus souple et moins compact que pour l'Ensaco et ou le Ketjenblack, ce qui permet un réarrangement des contacts entre agrégats secondaires lors de la percolation. La hausse de viscosité est, de ce fait, également beaucoup plus progressive pendant la percolation.

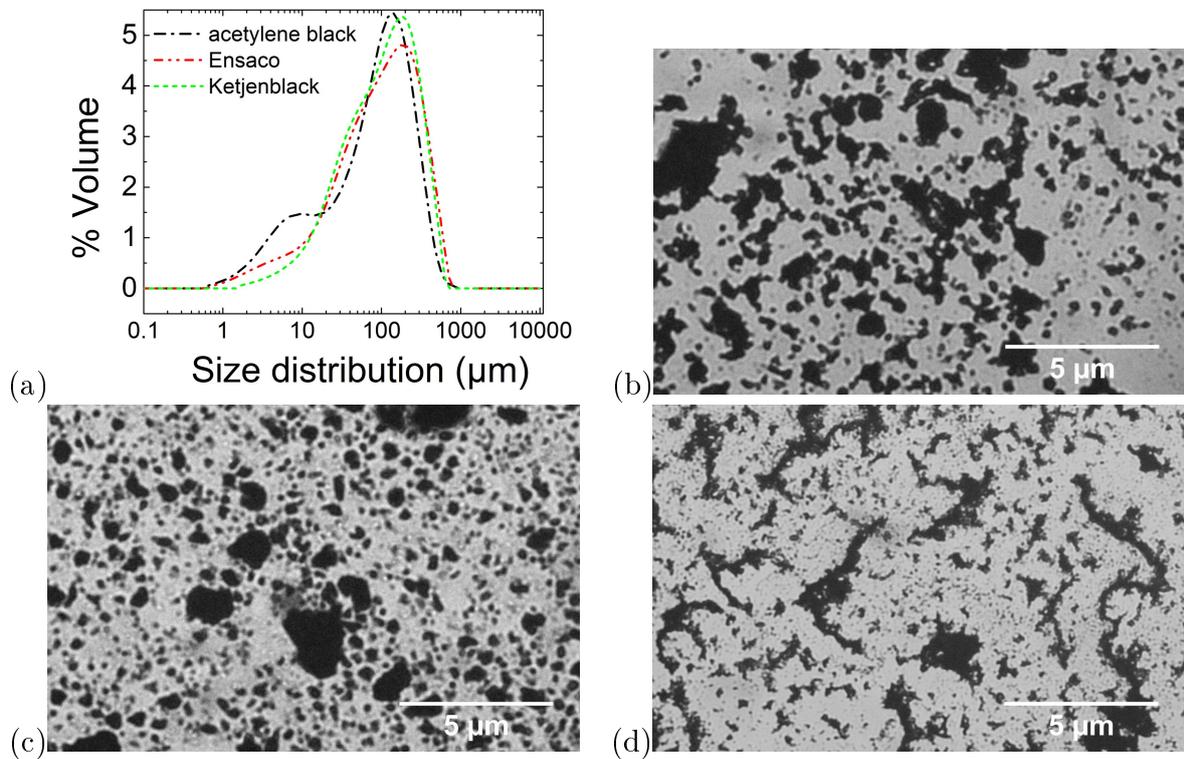
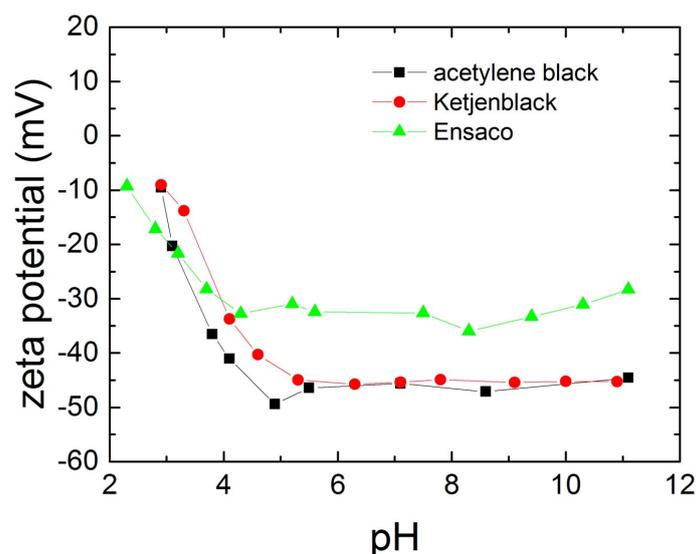
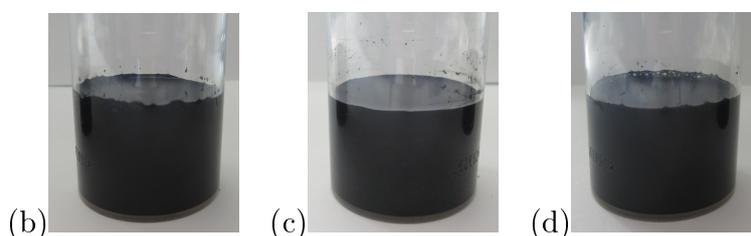


FIGURE 2.17: a) Distribution en volume des agrégats de carbone dans des dispersions contenant 0,5 d'alginate, 1,5% de gomme arabique et 1% de carbone. Pour chaque type de carbone, la distribution est une moyenne sur trois mesures. Des images au microscope optique accompagnent la figure pour différencier les morphologies d'agrégats pour les trois types de carbone (b) Ensaco (c) Ketjenblack et (d) acétylène black.

Résultats de zétamétrie Les mesures de potentiel zéta permettent également d'obtenir des informations sur la charge de la surface des particules de carbone avec ou sans émulsifiant. Sur la figure 2.18, en présence de la gomme arabique, la charge est identique entre les trois types de carbone et les particules de carbone sont bien dispersées (photos figure 2.18). On confirme donc que tous les carbones en sont recouverts. Leur charge est négative, autour de -40 mV pour les pH neutres ou basiques. A pH acide, la charge des carbones devient nulle. Cette observation est cohérente avec la littérature trouvée sur la gomme arabique. La gomme arabique est constituée d'un squelette de polypeptidique auquel sont reliées des branches de polysaccharides de type arabinose et galactose. Elle présente donc des fonctions acides carboxyliques de $pK_a(\text{COOH}/\text{COO}^-)=4,1$ venant des protéines. Le pH de changement de charge de surface du carbone en milieu acide correspond bien au pK_a des fonctions acides carboxyliques de la gomme arabique.



(a)



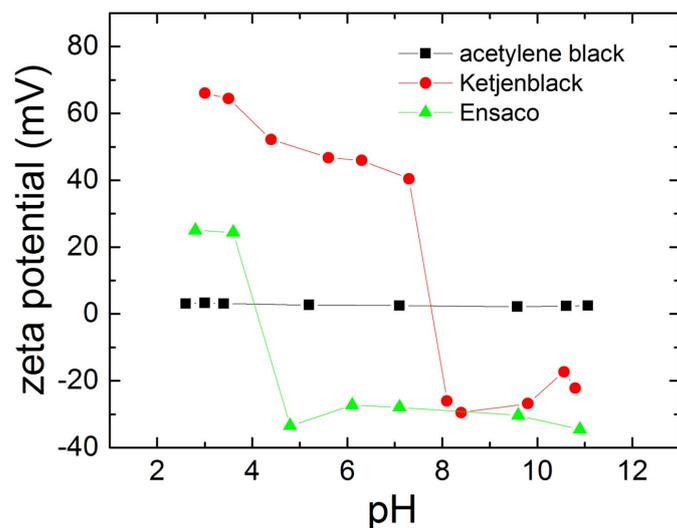
(b)

(c)

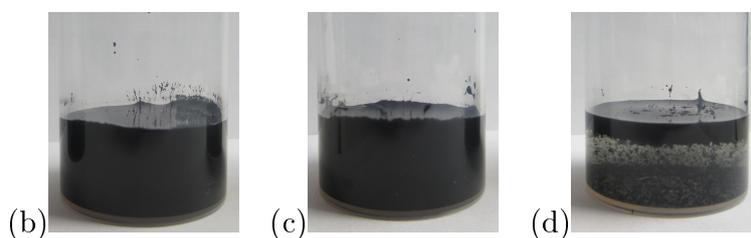
(d)

FIGURE 2.18: a) Evolution du potentiel zéta avec le pH pour des suspensions contenant 1% de carbone dispersé après 10 min de sonication. Le milieu aqueux contient 1,5% de gomme arabique, 0,5% d'alginate et 10^{-2} M de KCl. Au-dessous, les images des dispersions obtenues sont présentées pour les trois types de carbone : (b) Ensaco pH=7.5 (c) Ketjenblack pH=9 (d) acétylène black pH=7.5. Le pH correspond au pH juste après formulation.

Sans émulsifiant (figure 2.19), il existe une différence entre les charges de surface des différents carbones. Les carbones Ensaco et Ketjenblack sont négativement chargés à pH basique avec un potentiel zéta de -30 mV environ. A pH acide, leur charge devient positive. Le point isoélectrique de l'Ensaco est à pH=4, ce qui semble correspondre au pKa d'acides carboxyliques présents à la surface du carbone. Pour le carbone Ketjenblack, le point isoélectrique est plutôt autour de 8. On peut interpréter cette valeur comme une moyenne de pKa entre des fonctions acides carboxyliques ($\text{pKa}(\text{COOOH}/\text{COOO}^-)=4,1$) et des fonctions thiols ($\text{pKa}(\text{R-S-}/\text{R-SH})=9-10$). La présence de fonctions thiols a, par ailleurs, été confirmée par XPS. Globalement, pour les carbones Ensaco et Ketjenblack, la charge de surface est suffisamment élevée pour permettre une dispersion possible dans l'eau comme le montrent les photos de la figure 2.19b) et c). Au contraire, les particules d'acétylène black sont extrêmement hydrophobes et ne se dispersent pas dans l'eau, même après sonication. Comme le montre la photo de la figure 2.19d), l'eau ne mouille pas le carbone. La valeur affichée en zétamétrie est proche de zéro quel que soit le pH, ce qui caractérise des surfaces hydrophobes. La précision de la valeur est à prendre avec précaution car les particules de carbone sont peu mouillées par le solvant. On peut juste en conclure que le carbone acétylène black est très hydrophobe, plus que le Ketjenblack ou l'Ensaco.



(a)



(b)

(c)

(d)

FIGURE 2.19: (a) Evolution du potentiel zéta avec le pH pour des suspensions contenant 1% de carbone dispersé après 10 min de sonication. Le milieu aqueux contient uniquement 10^{-2} M de KCl . Au-dessous, les images des dispersions obtenues sont présentées pour les trois types de carbone : (b) Ensaco $pH=7.5$ (c) Ketjenblack $pH=9$ (d) acétylène black $pH=7.5$. Le pH correspond au pH juste après formulation.

Résultats d’XPS Ce résultat sur l’hydrophobicité de l’acétylène black est confirmé par les spectres d’XPS de la figure 2.20a). En effet, le pourcentage de fonctions oxygénées, hydrophiles, est plus important pour les deux carbones Ketjenblack (0,85%) et Ensaco (1,4%) que pour l’acétylène black (0,4%). Ces résultats sont identiques même après décapage à l’argon ce qui signifie que l’oxygène n’est pas apporté par une éventuelle oxydation à l’air ambiant. Les fonctions oxygénées présentes à la surface des carbones sont des fonctions COOR, COOH, CO, C=O et C-CO. Par souci de lisibilité, seule la décomposition du pic O 1s de l’acétylène black est représentée mais les courbes sont similaires pour les deux autres carbones. Pour le Ketjenblack, des fonctions thiols sont aussi présentes (environ 0,12%) en raison du traitement à l’acide sulfurique subit par ce dernier lors de sa synthèse. Le caractère graphitique peut aussi être mesuré à partir du spectre C 1s (figure 2.20b). Il correspond à la largeur à mi-hauteur du pic des fonctions C-C sp^3 à 285 eV. Ce paramètre prend généralement des valeurs entre 0,65 pour un carbone très graphitique à 1,5 pour des carbones très désordonnés. Il est de 0,92 pour le carbone Ketjenblack, 0,91 pour Ensaco et seulement 0,70 pour l’acétylène black. Ce résultat confirme que l’acétylène black est très hydrophobe, avec des plans graphitiques ordonnés.

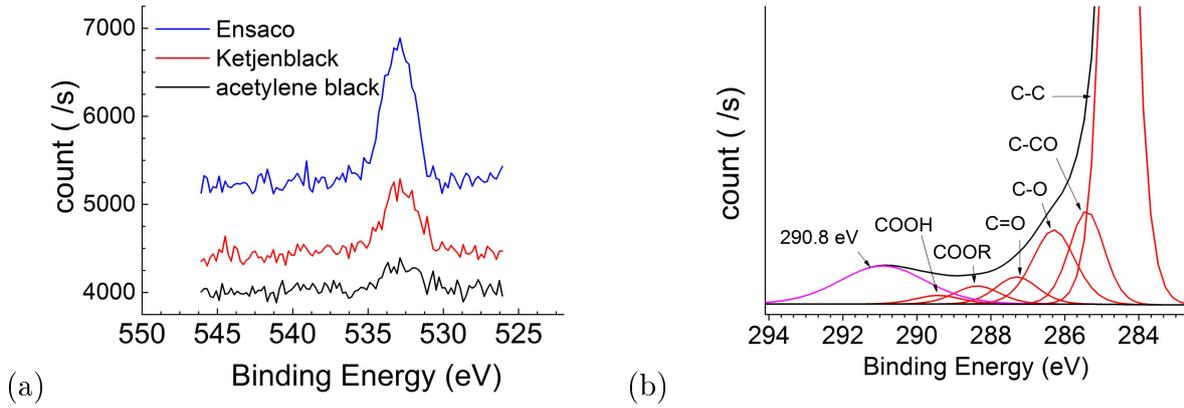


FIGURE 2.20: (a) Comparaison du pic de l'oxygène $O 1s$ pour les trois types de carbone. Le spectre est réalisé à haute résolution. (b) Le pic du carbone $C 1s$ est décomposé selon les différentes fonctions chimiques présentes à la surface du carbone.

2.3.3 Lien entre mécanisme d'agrégation et percolation électrique

Les dispersions d'acétylène black sont particulièrement adaptées pour des applications de batterie en écoulement en raison de leur forte conductivité et de leur viscosité modérée. La partie précédente a montré que ce carbone était beaucoup plus hydrophobe comparé au Ketjenblack et à l'Ensaco qui présentent plus de fonctions polaires oxydées à leur surface. Nous allons, dans ce paragraphe essayer de relier les différentes observations précédentes (propriétés macroscopique de conduction, percolation douce, hydrophobicité du carbone...) au mécanisme d'agrégation.

Pendant la phase d'homogénéisation, deux interactions interviennent principalement : l'interaction carbone/carbone et l'interaction carbone/gomme arabique. Les résultats de zétamétrie ont montré qu'il n'y avait aucune différence selon le type de carbone : la gomme arabique recouvre tous les carbones et leur apporte une charge de surface négative. Cependant, cet émulsifiant étant un polymère, le temps d'adsorption de celui-ci à la surface des grains de carbone est très lent. L'agrégation est donc d'abord gouvernée par l'interaction carbone/carbone. D'après la théorie DLVO, l'interaction entre deux colloïdes identiques (ici, deux particules de carbone) est la somme de deux contributions : la répulsion électrostatique G_{EL} et les forces attractives de Van Der Waals G_{VDW} . Localement, les particules de carbone étant considérées comme planes, on a un profil d'énergie respectant l'équation suivante [156] :

$$G_{tot} = G_{EL} + G_{VDW} = \frac{\kappa}{2\pi} Z e^{-\kappa D} + \frac{-A}{12\pi D^2} \quad (2.6)$$

$$\text{avec } Z = 64\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 \tanh^2\left(\frac{ze\phi}{4k_B T}\right)$$

$\epsilon_0\epsilon_r$ est la constante diélectrique de l'eau, e la charge élémentaire, $k_B T$ l'agitation thermique à température ambiante, D la distance entre les deux colloïdes, κ est la longueur de Debye, ϕ le potentiel zéta et A la constante de Hamaker du carbone dans l'eau. Cette constante a une valeur de 1.15×10^{-19} J d'après la littérature [157]. En ordre de grandeur, on prendra une longueur de Debye typique de 1 nm. Si l'on trace ce profil d'interaction pour différentes valeurs du potentiel zéta, on obtient la figure 2.21. Pour des valeurs de potentiel zéta élevées en valeur absolue, on a une barrière répulsive électrostatique à cause

de la charge de surface des colloïdes. Il suffit d'avoir un potentiel zéta supérieur à 30 mV, en valeur absolue, pour avoir une répulsion entre particules à moyenne distance. Ce cas correspond typiquement aux particules de carbone Ketjenblack et Ensaco. Au contraire, pour un potentiel zéta très faible, c'est à dire une surface non chargée, très hydrophobe comme pour l'acétylène black, il n'existe pas de maximum positif de potentiel. On est donc toujours en situation où les interactions attractives de Van Der Waals dominent. Les particules s'attirent.

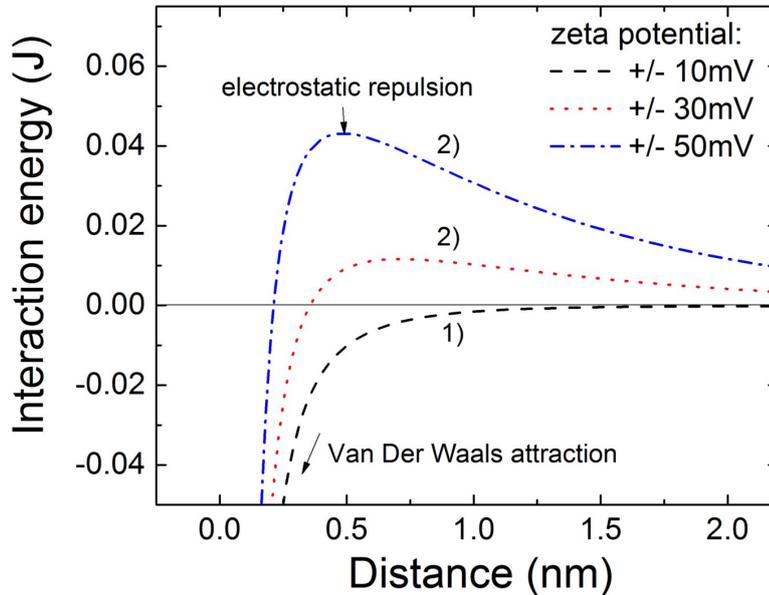


FIGURE 2.21: Potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales de carbone pour différentes valeurs de potentiel zéta. Les graphes sont tracés à partir de l'équation (2.6). Les courbes numérotées (2) correspondent à une situation où les particules sont répulsives à moyenne portée. La courbe notée (1) correspond à des particules uniquement attractives.

Selon la nature de l'interaction entre particules, il existe plusieurs types d'agrégation. Si les particules sont attractives, la particule qui entre en collision avec un agrégat sera immédiatement "collée" à lui avec une probabilité proche de 1. Il s'en suit une organisation lâche, de type fractal. La dimension fractale observée pour ce type d'agrégat est de l'ordre de 1,7 [158]. On parle de mécanisme d'agrégation limité par diffusion (DLA). Cette situation semble bien correspondre à l'acétylène black car les clusters de carbone observés par microscopie optique présentent des arrangements très fractaux et peu denses sur la figure 2.17d). Au contraire, quand une barrière répulsive existe à moyenne portée (à courte portée, les interactions de Van Der Waals dominent toujours), la probabilité d'accrochage entre deux particules est inférieure à 1. La particule peut se détacher plusieurs fois avant de s'agréger. Ainsi, le cluster peut se réarranger et devenir plus dense. Sa dimension fractale est proche de 2,1. Cette situation correspond aux particules de carbone Ensaco et Ketjenblack. Les dispersions présentent, en effet, des agrégats très compacts sur les figures 2.17b) et c). Il s'agit dans ce cas d'un mécanisme d'agrégation limité par réaction (RLA). Les deux mécanismes sont présentés schématiquement sur la figure 2.22.

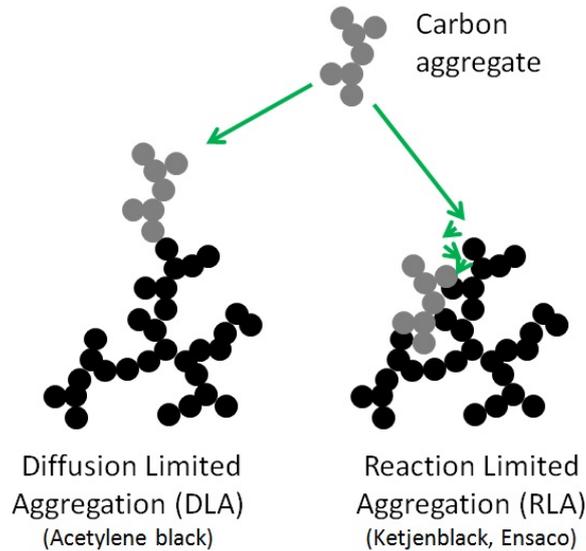


FIGURE 2.22: Représentation schématique des mécanismes d'agrégation RLA et DLA.

En conclusion, en raison de l'hydrophobicité très élevée de l'acétylène black, les dispersions d'acétylène black présentent des agrégats fractaux formés par DLA, souples, qui peuvent se réarranger au fur et à mesure de la percolation. Cet aspect explique la percolation électrique et visqueuse progressive observée sur les figures 2.11 et 2.12. Au contraire, les dispersions avec du carbone Ketjenblack ou Ensaco présentent des agrégats denses formés par RLA. La percolation de ces agrégats compacts est beaucoup plus abrupte. Au final, seules les dispersions d'acétylène black peuvent être utilisées dans des applications de types batteries ou supercondensateurs en flux. Un dernier aspect doit cependant être vérifié : il s'agit du comportement de la dispersion en écoulement.

2.4 Etude de la conductivité des dispersions sous écoulement

L'application visée étant l'utilisation de ces dispersions dans les batteries en flux, il est judicieux de vérifier la robustesse de la conductivité électronique lors de l'écoulement. Le réseau de carbone percolé doit être suffisamment conducteur même lors de l'application de contraintes. Ce test permet aussi de vérifier le bon écoulement des dispersions dans des canaux de petite taille car le dispositif expérimental présente un canal de hauteur 1 mm.

2.4.1 Méthode et modèle théorique de l'écoulement des dispersions

Les mesures de la conductivité électronique en flux sont réalisées uniquement sur les dispersions les plus prometteuses, contenant du noir de carbone acétylène, car elles seules sont capables de s'écouler et d'avoir une bonne conductivité. Le dispositif, spécialement réalisé pour cette expérience, est montré sur la figure 2.23. La dispersion de carbone est injectée dans un canal plat de section rectangulaire de longueur $L=4$ cm. La paroi haute et basse du canal est recouverte par deux grandes électrodes de papier carbone. En prenant en compte l'épaisseur du papier carbone la distance entre les deux électrodes est de $e=1$ mm. Chaque électrode couvre la longueur ($L=4$ cm) et la largeur du canal ($w=1$ cm), ce qui donne une surface de 4 cm². Chacune des deux électrodes est reliée au potentiostat et la mesure de la conductivité est réalisée comme précédemment grâce à la formule (2.1).

L'injection se fait en continue grâce à un pousse seringue et la mesure du courant se fait de façon simultanée après un temps de stabilisation de 3 min environ pour chaque débit. Les mesures sont réalisées des forts débits aux faibles débits.

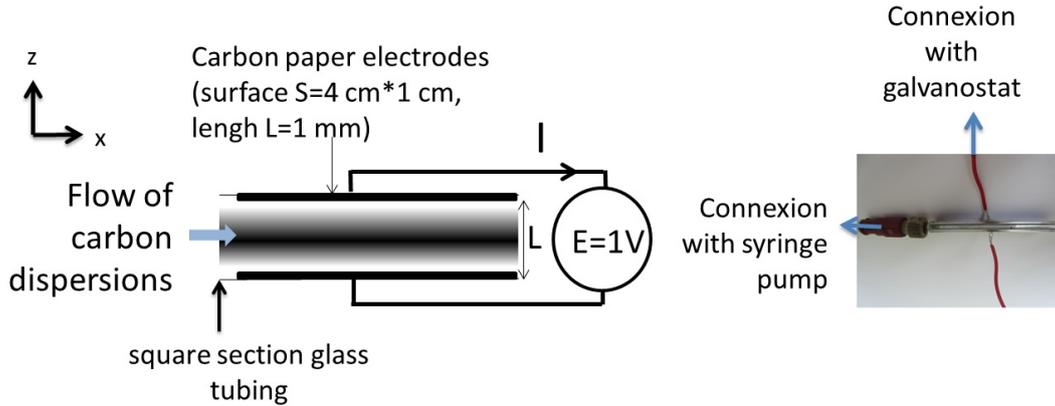


FIGURE 2.23: Montage réalisé pour la mesure de la conductivité électronique des dispersions en flux. Il est constitué d'un canal rectangulaire avec des électrodes en papier carbone sur les parois du haut et du bas.

Le débit étant un paramètre dépendant de la géométrie, il est plus adapté de tracer la conductivité électronique en fonction de la contrainte à la paroi à l'électrode. Pour cela, nous avons besoin de calculer le profil de vitesse des dispersions dans le canal. Les équations sont présentées ci-après et utilisent la rhéologie des dispersions. Les notations sont présentées sur la figure 2.24

Calcul du profil de vitesse des dispersions Lors de la mise en écoulement des dispersions (application d'un débit), une différence de pression se crée entre l'entrée et la sortie du canal : $\Delta P = P_{entree} - P_{sortie} > 0$. Le canal ayant une section rectangulaire avec une largeur ($w = 1 \text{ cm}$) très grande devant l'épaisseur ($e = 1 \text{ mm}$), on considérera que la vitesse est orientée selon la direction (Ox) et parallèle aux électrodes, avec une dépendance uniquement en z (épaisseur du canal). $z = 0$ au milieu du canal et $x = 0$ à l'entrée. Sous ces conditions, la différence de pression ΔP , la contrainte de cisaillement $\sigma(z)$, la vitesse $v(z)$ et le cisaillement $\dot{\gamma}(z)$ peuvent être reliés par les relations suivantes.

$$\sigma(z) = \frac{\Delta P z}{L} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(z) = \frac{dv(z)}{dz} \quad (2.7)$$

Comme les dispersions de carbone ont un comportement de fluide à seuil vérifiant le modèle de Herschley Bulkley (cf figure 2.12b), on a donc la relation suivante entre la contrainte et le cisaillement pour $z > 0$:

$$\sigma(z) = \sigma_0 + A \dot{\gamma}(z)^n \quad (2.8)$$

soit, en remplaçant dans l'équation (2.7),

$$\frac{\Delta P z}{L} = \sigma_0 + A \left(\frac{dv}{dz} \right)^n \quad (2.9)$$

σ_0 est la contrainte seuil. A , σ_0 et n sont trouvés expérimentalement avec les courbes de la figure 2.12b). Cette égalité est valable pour $z \geq 0$ mais pour $z \leq 0$, il suffit de changer

le signe de z car le profil est symétrique par rapport à $z=0$. On a donc, en réarrangeant l'équation (2.9) :

$$\frac{dv}{dz}(z) = \left(\frac{\frac{\Delta P z}{L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

soit :

$$v(z) = \frac{LAn}{(n+1)\Delta P} \left(\frac{\frac{\Delta P z}{L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} + \text{constante} \quad (2.11)$$

L'expression ci-dessus ne peut être résolue que si $\frac{\Delta P z}{L} - \sigma_0 \geq 0$ d'où $z \geq \frac{L\sigma_0}{\Delta P}$. Cette limite en $z_0 = \frac{L\sigma_0}{\Delta P}$ marque la limite entre la zone d'écoulement de la dispersion proche de la paroi et la zone où le fluide reste solide, en écoulement bouchon, au centre du canal (cf figure 2.24). En supposant un écoulement sans glissement à la paroi $v(e/2) = 0$, ce qui est vraisemblable au vue de la rugosité des électrodes de papier carbone, on a donc :

$$v(z) = \frac{LAn}{(n+1)\Delta P} \left[\left(\frac{\frac{\Delta P e}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} - \left(\frac{\frac{\Delta P z}{L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} \right] \quad (2.12)$$

Au milieu du canal, le fluide s'écoule avec une vitesse constante $v(z) = v(z_0) = \frac{LAn}{(n+1)\Delta P} \left(\frac{\frac{\Delta P e}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}}$, ce qui nous donne un profil bouchon. Le même calcul pour les z négatifs donne le profil de vitesse suivant $v(x)\vec{e}_z$ dans le canal pour un fluide à seuil :

$$v(z) = \begin{cases} \frac{LAn}{(n+1)\Delta P} \left[\left(\frac{\frac{\Delta P e}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} - \left(\frac{\frac{\Delta P z}{L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} \right] & \text{si } \frac{L\sigma_0}{\Delta P} < z < \frac{e}{2} \\ \frac{LAn}{(n+1)\Delta P} \left(\frac{\frac{\Delta P e}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} & \text{si } -\frac{L\sigma_0}{\Delta P} < z < \frac{L\sigma_0}{\Delta P} \\ \frac{LAn}{(n+1)\Delta P} \left[\left(\frac{\frac{\Delta P e}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} - \left(\frac{-\frac{\Delta P z}{L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{1+n}{n}} \right] & \text{si } -\frac{e}{2} < z < -\frac{L\sigma_0}{\Delta P} \end{cases} \quad (2.13)$$

Ces équations traduisent un écoulement de la dispersion proche des parois du canal (i.e pour $z \geq \frac{L\sigma_0}{\Delta P}$). Cet écoulement est dû au fort cisaillement. Au centre, le cisaillement n'est pas assez fort, la dispersion ne s'écoule pas et la vitesse est constante. Quelques exemples de profils de vitesse sont tracés sur la figure 2.24.

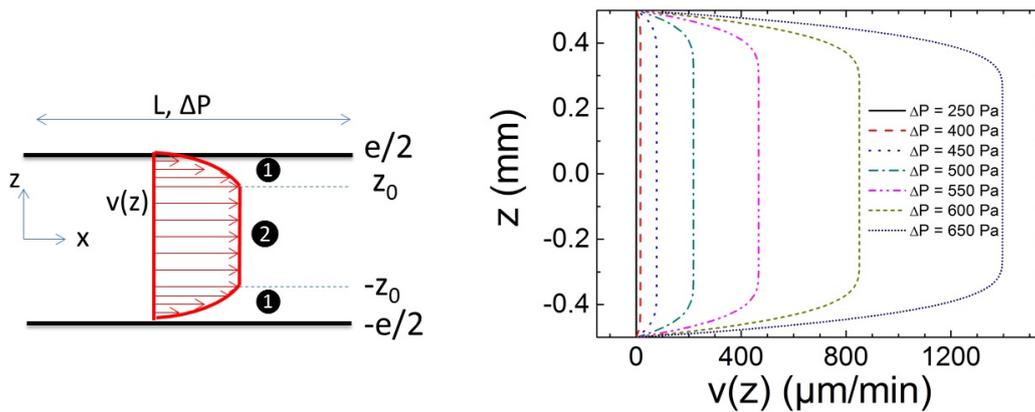


FIGURE 2.24: Notations prises pour l'étude de l'écoulement d'un fluide à seuil et courbes simulées du profil de vitesse dans le canal. $z_0 = \frac{L\sigma_0}{\Delta P}$ et marque la limite entre les domaines d'écoulement (1) et de profil bouchon (2). Les profils de vitesse sont tracés à partir des équations précédentes pour différentes surpressions ΔP . Les paramètres rhéologiques pris ces courbes sont $A=4$, $\sigma_0 = 7$ Pa et $n=0,45$. Ces valeurs correspondent à la rhéologie d'une dispersion d'acétylène black à 5% en masse.

Après intégration sur la section du canal, on obtient une relation liant le débit Q à la chute de pression ΔP .

$$Q = \frac{eLAnw}{(n+1)\Delta P} \left(\frac{\frac{\Delta Pe}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{n+1}{n}} - \frac{2w(LAn)^2}{(2n+1)(n+1)\Delta P^2} \left(\frac{\frac{\Delta Pe}{2L} - \sigma_0}{A} \right)^{\frac{n+1}{n}} \quad (2.14)$$

Grâce à cette relation (2.14), le débit est transformé en différence de pression, ce qui permet ensuite de calculer la contrainte à la paroi, en $z=e/2$ d'après l'équation (2.7) :

$$\sigma_w = \frac{\Delta Pe}{2L} \quad (2.15)$$

2.4.2 Résultats de conductivité en flux et rhéologie

Des dispersions d'acétylène black avec plusieurs fractions massiques de carbone (1, 3, 5 et 7,5% de carbone) sont injectées dans le dispositif présenté sur la figure 2.23 et la conductivité électronique est mesurée en flux sur la figure 2.25a). Afin de s'affranchir de la dépendance de la géométrie, le débit est converti en contrainte à la paroi sur la figure 2.25b) grâce aux relations (2.14) et (2.15). Dans tous les cas, il convient de noter que la conductivité mesurée est une conductivité moyenne mesurée sur toute la hauteur du canal qui ne correspond pas à une contrainte unique. En effet, en présence d'un profil de vitesse, la contrainte varie de 0 (au centre du canal) à σ_w à la paroi. Récemment, Helal et Al. [153] ont utilisé la géométrie du rhéomètre pour mesurer la conductivité de dispersions de carbone en solvant organique. On a, dans ce cas, une contrainte homogène dans le matériau. La réalisation d'un tel dispositif soulève néanmoins de nombreuses difficultés d'utilisation (connectique, friction...) et notre géométrie est beaucoup plus proche de celle d'une batterie en écoulement.

Sur les figures 2.25a) et b), les dispersions d'acétylène black voient leur conductivité électronique diminuer sous écoulement mais cette baisse dépend de la concentration en carbone. Pour 1% de carbone, la baisse de conductivité est brutale : σ_e diminue d'une décade à une contrainte de 0,3 Pa (800 $\mu\text{L}/\text{min}$). A 3% et 5% de carbone, la chute de la conductivité est moins prononcée mais existe à des contraintes seuil respectives de 1 Pa (100 $\mu\text{L}/\text{min}$) et 10 Pa (50 $\mu\text{L}/\text{min}$). A 7,5% de carbone, la contrainte n'affecte presque plus la conductivité qui reste constante à 2,5 mS/cm quel que soient les débits. Ces observations nous montrent que le réseau percolé de carbone est de plus en plus robuste au fur et à mesure que les dispersions sont concentrées. A faible concentration, la diminution de la conductivité est due à la rupture des contacts entre les agrégats secondaires de carbone. A l'échelle de l'agrégat primaire de carbone, il n'y a pas de cassures bien évidemment, les liaisons covalentes étant bien trop solides.

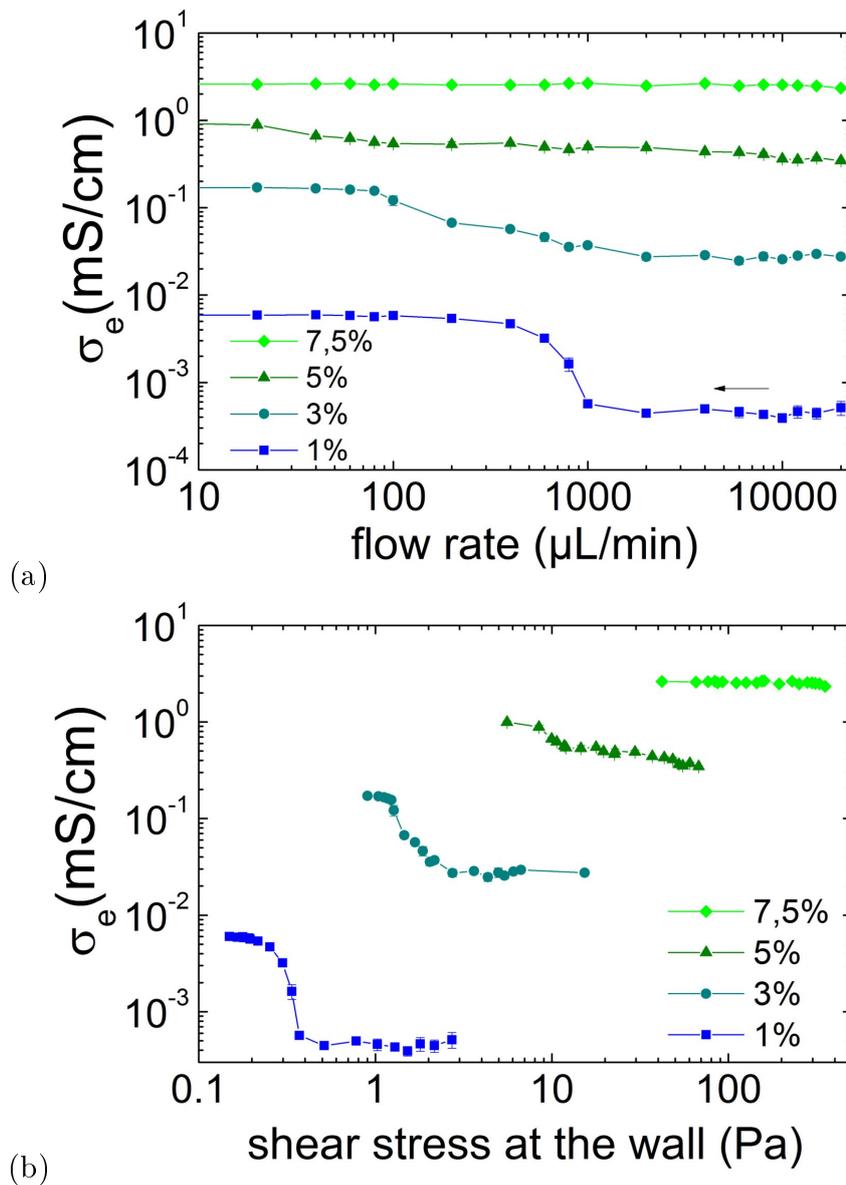


FIGURE 2.25: Conductivité électronique mesurée dans le dispositif de la figure 2.23 pour plusieurs concentrations massiques en carbone acétylène dans les dispersions. Les résultats sont présentés en fonction du débit (a) ou de la contrainte à la paroi (b). Les erreurs bars sont les incertitudes liées à la stabilisation du plateau de courant.

L'hypothèse d'une rupture des liens entre agrégats secondaires de carbone est confortée par les études viscoélastiques des dispersions avec un rhéomètre plan-plan sablé sur les figures 2.26a) et b). Les modules élastique G' et visqueux G'' sont mesurés en fonction de la contrainte sur la figure 2.26a). On remarque, tout d'abord, que les échantillons avec une concentration en carbone supérieure à 3% sont bien percolés car le module G' est supérieur au module visqueux G'' d'au moins une décade. Pour compléter l'étude, les modules sont mesurés en fréquence dans le domaine du plateau élastique sur la figure 2.26b). On confirme aussi le caractère percolé des échantillons à 3, 5 et 7,5% de carbone avec un module élastique toujours plus important que le module visqueux quelle que soit la fréquence. La zone d'augmentation de G' et G'' en forme de parabole aux hautes fréquences est un effet inertiel apporté par le rhéomètre. Sur le graphe de la figure 2.26a), on peut noter que la valeur de contrainte limite correspondant à la chute des modules G' et G'' augmente avec la concentration de carbone : elle est de 2 Pa, 20 Pa et 300 Pa pour les concentrations de 3 à 7,5%. Ces valeurs, correspondant à une dégradation de la

structure après le plateau élastique, coïncident avec la valeur de la contrainte où apparaît la diminution de la conductivité (figure 2.25b)). L'hypothèse d'une destruction des agrégats secondaires de carbone pour expliquer la chute de conductivité sous écoulement est validée. On peut noter que cette destruction est réversible car on opère de forts à faibles débits.

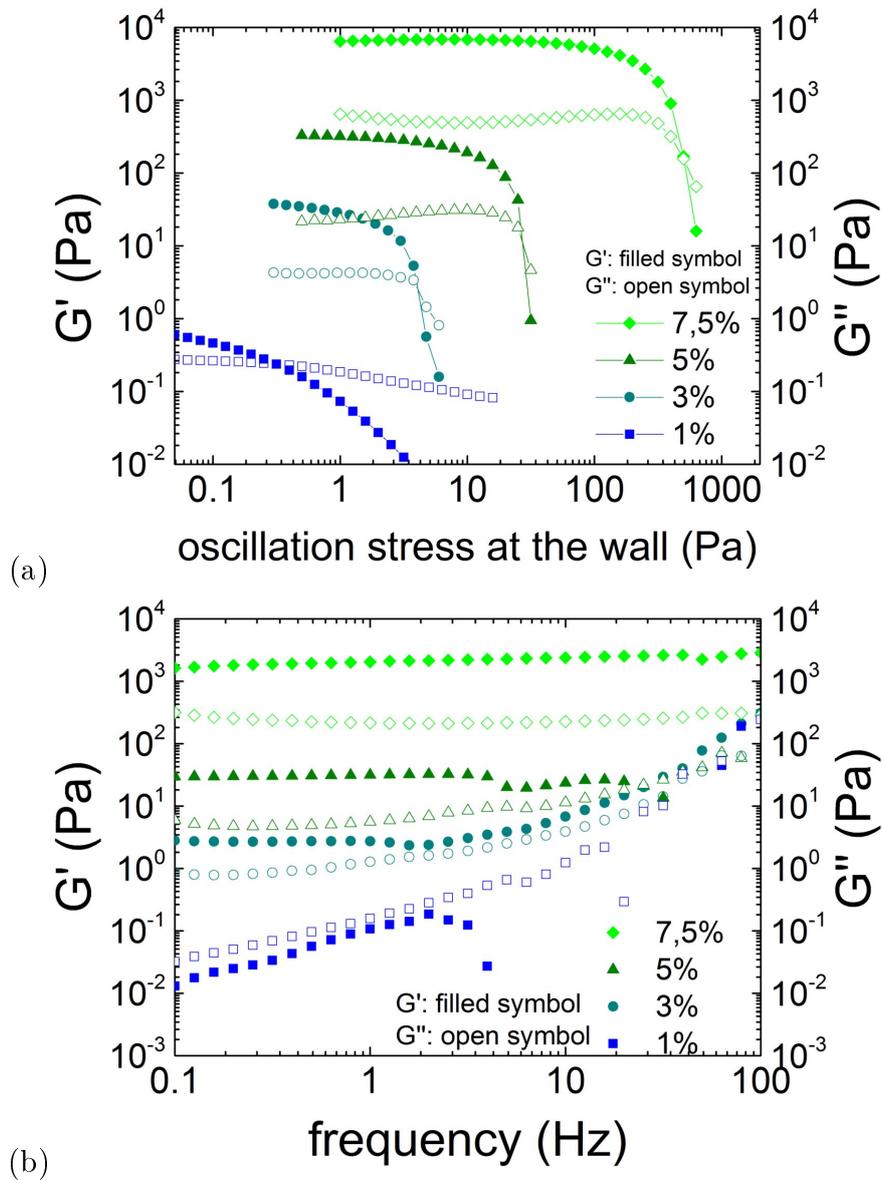


FIGURE 2.26: (a) Mesure de G' et G'' en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi σ_w (oscillations à 1 Hz) (b) Mesure de G' et G'' en fonction de la fréquence. Les contraintes imposées sont respectivement de 0,01 Pa, 0,5 Pa, 3 Pa et 10 Pa pour 1%, 3%, 5% ou 7.5 % de carbone acétylène black afin de rester dans le domaine linéaire. Toutes les mesures se font en géométrie de rhéomètre plan-plan sablé.

En conclusion de cette partie, nous remarquons qu'à partir de 5% en carbone, on peut considérer que le réseau est suffisamment solide pour résister à la contrainte de l'écoulement (la conductivité diminue très peu). Ces formulations sont donc adéquates pour être utilisées dans des applications de batterie en flux.

2.5 Quelques points à retenir...

- Afin d'obtenir une bonne conductivité électronique dans une dispersion de noir de carbone, il vaut mieux homogénéiser la dispersion à l'aide d'un Ultraturrax que d'utiliser les ultrasons.
- Le type de carbone employé est aussi très important : en milieu aqueux, un carbone très pur et hydrophobe (acetylene black) aura tendance à s'agréger sous forme d'amas très fractaux. La percolation est progressive grâce à la flexibilité des amas de carbone. Des carbones plus hydrophiles (Ketjenblack, Ensaco) s'agrègent en amas compacts et la percolation est brutale avec l'ajout de carbone.
- Nous avons réussi à formuler des dispersions d'acétylène black capables de s'écouler et d'avoir une très bonne conductivité électronique (entre 1 et 4 mS/cm pour des concentrations entre 5 et 7,5% en carbone). Ces dispersions sont stables sur plusieurs mois. Les conductivités sont parmi les meilleures de la littérature en milieu aqueux.
- Ces dispersions ont un comportement de fluide à seuil rhéofluidifiant. La viscosité des dispersions à 5% de carbone est de 10 Pa.s à 1 s^{-1} . Elle est de 1 Pa.s à 50 s^{-1} .
- En écoulement, les dispersions d'acétylène black montrent une conductivité électrique qui diminue car le réseau de carbone percolé se déstructure. Néanmoins, pour des concentrations élevées ($>5\%$ de carbone), le réseau est suffisamment solide et la conductivité ne baisse quasiment pas pour des débits allant jusqu'à 10 mL/min dans un canal d'1 mm d'épaisseur.

Chapitre 3

Etudes par impédancemétrie de la percolation électrique des dispersions de carbone

Nous avons formulé dans le chapitre précédent des dispersions aqueuses de carbone, à la fois percolées et capables de s'écouler.

Ce chapitre est dédié à quelques études complémentaires sur ces dispersions de carbone par spectroscopie d'impédance liquide. Une attention particulière est portée sur la compréhension de la percolation et de la polarisation aux électrodes grâce à la détermination d'un circuit équivalent de l'échantillon. Une seconde partie présentera brièvement des résultats d'impédancemétrie en flux.

3.1 Quelques notions autour de l'impédancemétrie

3.1.1 Intérêt et originalité des mesures

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la percolation électrique des dispersions d'acétylène black est progressive avec l'ajout de carbone et nous avons mesuré l'augmentation de la conductivité électronique en fonction de la concentration en carbone sur la figure 2.11. Jusqu'à présent, les mesures ont été réalisées uniquement à fréquence nulle afin de visualiser exclusivement la conductivité électrique. Dans cette partie, nous allons utiliser la spectroscopie d'impédance.

Même si nous n'avons pas besoin de ces mesures pour valider la formulation des dispersions, nous avons la chance d'avoir un système suffisamment liquide lors de la percolation électrique, donc mesurable par impédancemétrie liquide. C'est très intéressant pour comprendre ce qui se passe lors de la percolation.

Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'études d'impédancemétrie sur les matériaux avec des particules conductrices comme des composites carbone/polyéthylène [159], des fibres carbone/poly(acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène) [160], des composites graphite/polyuréthane [161], des composites silice/nanotubes/epoxy [162]... Des simulations ont aussi été menées sur des composites percolés dans des formes de réseau différent [163]. Ce sont, cependant, exclusivement des matériaux solides ou très fortement gélifiés [164]. Dans ce cas, différents types de circuits équivalents peuvent correspondre aux échantillons : un montage de type RC parallèle [159], un montage R-Warburg parallèle [164], deux circuits RC parallèle au moins [160] [161] [163] [162].

Globalement, pour ce type de circuit équivalent, l'interprétation est relativement simple : la résistance électrique de l'échantillon correspond à l'intersection entre le demi-cercle formé par le circuit RC et l'axe des abscisses en représentation Nyquist. C'est le cas par exemple sur la figure 3.1 où la résistance électrique R_{DC} se lit à l'extrémité du demi-cercle. La capacité correspond en général à la permittivité du solvant ou du polymère.

Cependant, avec des échantillons aqueux, en plus de la conductivité électronique de l'échantillon, s'ajoute la conduction ionique et surtout les capacités des doubles couches qui deviennent très complexes à étudier autour des particules conductrices. La percolation est très difficile à modéliser. A notre connaissance, le système que nous allons étudier, à savoir les dispersions aqueuses de noir de carbone formulées au chapitre 2, possède des courbes en impédancemétrie encore jamais visualisées dans la littérature car il s'agit d'un système qui percole à l'état liquide et en milieu aqueux.

Cette étude sera dédiée à la compréhension des courbes d'impédancemétrie et à la détermination d'un circuit équivalent. Nous modéliserons les courbes d'impédance brutes, sans éliminer la polarisation.

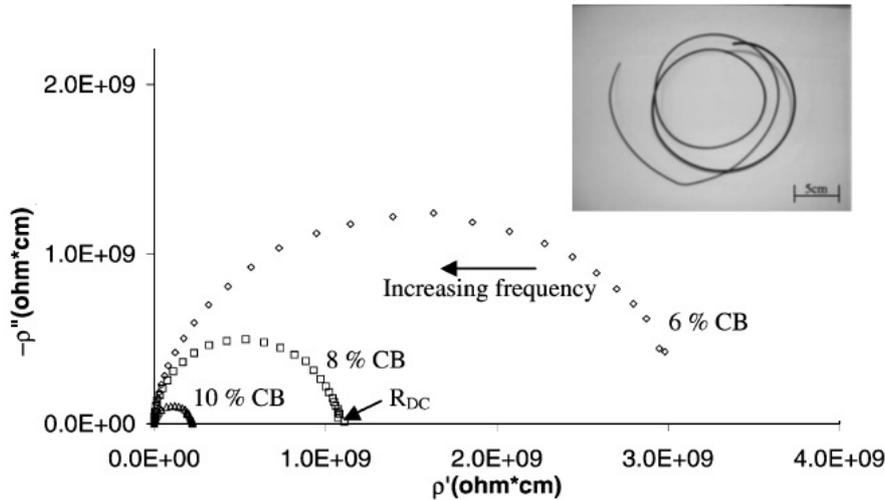


FIGURE 3.1: Tracés de Nyquist pour des fibres composites ABS/noir de carbone avec plusieurs fractions de noir de carbone. A partir de [160].

3.1.2 Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe (appelée parfois EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy) permet de mesurer l'impédance électrique d'un échantillon liquide. Expérimentalement parlant, lors d'une mesure d'impédance, une cellule avec deux électrodes est plongée dans l'échantillon liquide et l'impédance (parties réelle et imaginaire) est mesurée à différentes fréquences. Le montage est présenté sur la figure 3.6. En mode potentiostatique, une faible variation de tension sinusoïdale $E(\omega) = E_0 e^{i\omega t}$ est appliquée autour d'un potentiel d'équilibre E_0 à une cellule (électrode/électrolyte/électrode) comme illustré sur la figure 3.2. Dans ce cas précis, on peut assimiler la caractéristique courant/tension à une portion de droite aux alentours de E_0 : la pente donne accès à l'impédance. ω est la pulsation en rad/s. La réponse en courant $I(\omega) = I_0(\omega) e^{i(\omega t - \phi(\omega))}$, déphasée d'un angle ϕ , est mesurée. Il est donc possible d'en déduire l'impédance complexe $Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$ du cir-

cuit. $Z(\omega)$ s'écrit donc sous forme complexe $Z(\omega) = \left| \frac{E_0}{I_0(\omega)} \right| e^{i\phi(\omega)} = |Z(\omega)| e^{i\phi(\omega)}$ et dépend de la fréquence. Le mode galvanostatique est possible aussi. Dans ce cas, c'est l'intensité qui est imposée et non le potentiel.

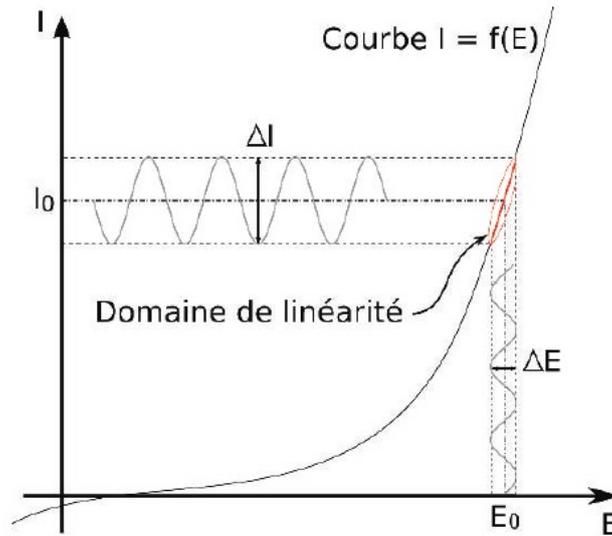


FIGURE 3.2: Courbe intensité-potential d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [165].

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance. ϕ le déphasage. $Re(Z)$ et $Im(Z)$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de Z . Ces quatre grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$\begin{cases} |Z| = \sqrt{Re(Z)^2 + Im(Z)^2} & \text{et } \phi = \arctan\left(\frac{Im(Z)}{Re(Z)}\right) \\ Re(Z) = |Z|\cos(\phi) & \text{et } Im(Z) = |Z|\sin(\phi) \end{cases} \quad (3.1)$$

L'impédancemètre donne les résultats sous plusieurs formes : soit par un diagramme de Nyquist ($Im(Z) = f(Re(Z))$), soit par un diagramme de Bode avec $|Z| = f(\omega)$ et $\phi = f(\omega)$. L'impédancemétrie est très utilisée car ses résultats peuvent souvent être corrélés avec des processus physico-chimiques tels que le transport de masse, la vitesse de réaction, les propriétés diélectriques, les défauts, la microstructure et l'influence de la composition.

La difficulté d'analyse provient du fait que la courbe d'impédance mesurée regroupe un ensemble de phénomènes physico-chimiques intervenant à différentes fréquences. Afin de comprendre ces courbes et séparer les différentes contributions, il nous faut trouver le circuit équivalent électrique de notre échantillon. Celui-ci est composé de divers éléments électriques (résistance, condensateur et bobine), chacun représentant un phénomène physico-chimique particulier.

3.1.2.1 Analogie entre éléments électriques et phénomènes physiques

Dans l'ensemble, les résistances représentent des phénomènes de transport d'espèces chargées libres. On a donc des résistances électriques (conduction des électrodes...), des résistances ioniques (chutes ohmiques dans l'électrolyte) et des résistances de transfert de charges lorsqu'une réaction faradique existe à la surface de l'électrode.

Les condensateurs modélisent plutôt des phénomènes de polarisation de matériaux diélectriques (charges liées). Il existe des capacités à plusieurs échelles. Par exemple, il y a la capacité macroscopique formée par les deux électrodes, la capacité des doubles couches de polarisation aux électrodes et la capacité due à des dépôts non conducteurs sur une électrode.

Les bobines sont assimilées plutôt à des artéfacts venant des câbles et de l'appareillage. Elles sont rarement employées dans les circuits équivalents.

D'autres éléments plus complexes peuvent être introduits dans les circuits. En réalité, les capacités ne sont pas parfaites et la phase n'est pas exactement de 90°. Cet écart à la réalité a été attribué à l'aspect fractal des électrodes, qui peuvent posséder des rugosités à plusieurs échelles [166]. Ces capacités imparfaites sont modélisées par un élément de constante de phase (CPE) d'impédance $Z = \frac{Z_0}{(i\omega)^n}$. Z_0 correspond à l'inverse d'une capacité parfaite. ω est la pulsation. n est déterminé empiriquement. Dans notre cas, nous allons utiliser cet élément pour modéliser les capacités non-idéales dues au carbone.

Le dernier élément que nous allons présenter est l'impédance de Warburg définie par $Z = \frac{W_0}{\sqrt{i\omega}}$. Elle prend en compte la consommation des espèces et la diffusion de matière vers les électrodes. Bien que cette expression ressemble à un élément de phase avec $n=0.5$, ce ne sont pas les mêmes phénomènes physiques qui entrent en jeu. Pour l'élément de phase, c'est la porosité des électrodes qui est à l'origine de cette quasi-capacité tandis que pour l'impédance de Warburg, c'est la diffusion des ions lors d'un processus électrochimique (réaction redox faradique). Le coefficient W_0 peut s'exprimer en fonction des concentrations en oxydant C_{ox} et en réducteur C_{red} à la surface de l'électrode. D_{ox} et D_{red} sont leurs coefficients de diffusion respectifs, A la surface de l'électrode, F la constante de Faraday et e , le nombre d'électrons échangés lors du processus redox :

$$W_0 = \frac{RT}{e^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right) \quad (3.2)$$

Nous n'allons pas expliquer cette expression mais quelques travaux détaillent son obtention [165] [167]. Cet élément ne sera pas utilisé pour notre modélisation car il n'y a pas de réaction faradique dans nos dispersions de carbone, juste de la charge capacitive.

Le tableau suivant récapitule les différentes impédances électriques.

Élément	Impédance Z	Admittance Y	Paramètres
Résistance (R)	R	$\frac{1}{R}$	R
Capacité (C)	$\frac{1}{iC\omega}$	$iC\omega$	C
Élément à phase constante (CPE)	$\frac{Z_0}{(i\omega)^\alpha}$	$\frac{(i\omega)^\alpha}{Z_0}$	α, Z_0
Impédance de Warburg (W)	$\frac{W_0}{\sqrt{i\omega}}$	$\frac{\sqrt{i\omega}}{W_0}$	W_0

FIGURE 3.3: Tableau récapitulatif des impédances et admittances de composants électriques élémentaires utilisés dans les circuits équivalents d'impédancemétrie. A partir de [15]

3.1.2.2 Circuit équivalent d'un électrolyte

Nous allons ensuite utiliser ces éléments dans le cadre de la modélisation d'un échantillon simple : un électrolyte entouré par les deux électrodes de la cellule d'impédancemé-

trie. Le schéma est décrit sur la figure 3.4. Quelques circuits équivalents seront présentés, du plus simple au plus complexe afin de modéliser cet échantillon avec ou sans réaction faradique [15] [168].

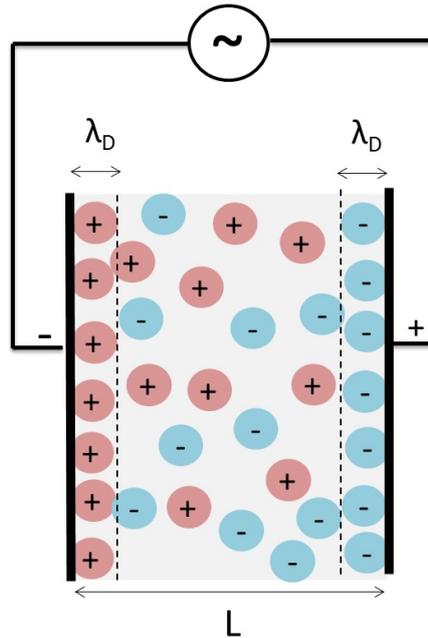


FIGURE 3.4: Schéma d'un électrolyte soumis à une tension alternative dans une cellule d'impédancemétrie à deux électrodes. La couche de polarisation des ions à la surface des électrodes est d'épaisseur λ_D et s'assimile en première approximation à la couche de Debye.

Modèle des électrodes polarisables sans réaction faradique Si aucune réaction faradique n'existe à la surface des électrodes, on peut représenter le circuit équivalent de l'échantillon par un circuit $R_i C_b$ en parallèle avec une capacité C_D en série (figure 3.5a). C_b représente la capacité macroscopique due à la polarisation des électrodes. Elle s'exprime comme $C_b = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{L}$ avec L , la distance entre les deux électrodes et A , la surface des électrodes. R_i représente la résistance ionique de l'électrolyte et matérialise le phénomène de chute ohmique $R_i = \frac{L}{A\sigma_b}$ avec σ , la conductivité de l'électrolyte (conduction ionique). Le temps de relaxation de la polarisation a pour expression $\tau_b = R_i C_b = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{L\sigma_b}$ et correspond à des fréquences de l'ordre du MHz. C_D représente la polarisation aux électrodes : une double couche d'ions de l'électrolyte est présente proche des électrodes. L'épaisseur de cette double couche correspond à peu près à la longueur de Debye λ_D (ou la longueur de Bjerrum s'il y a condensation des ions à la surface). Les valeurs typiques de ce type de capacité sont autour de plusieurs μF . Le temps de charge des doubles couches $\tau_D = R_i C_D \tau_b = \frac{L}{\lambda_D} \tau_b$ est plus important que la polarisation des électrodes car $L \gg \lambda_D$. Ainsi, la capacité des doubles couches est visible plutôt aux basses fréquences.

Modèle des électrodes polarisables avec résistance de transfert de charge Si on a, en plus, une résistance de charge non nulle aux électrodes due à une réaction faradique, une résistance R_{ct} est ajoutée en parallèle de C_D (figure 3.5b). Pour une réaction faradique, l'expression de la résistance de charge est donnée à partir de la relation de Butler-Volmer (1.13) et s'exprime à partir du courant de transfert I_0 : $R_{ct} = \frac{RT}{nFI_0}$. Cette expression est détaillée dans le chapitre 1, partie 1.2.3. Enfin, pour affiner le modèle, un élément de Warburg est ajouté afin de prendre en compte la diffusion des ions (figure 3.5

c). Comme la capacité macroscopique entre les deux électrodes est souvent négligeable, on obtient le circuit équivalent de Randles (encadré rouge sur la figure 3.5c)), bien connu de la littérature [15] [168]. Dans nos dispersions, nous ne faisons pas intervenir de réaction faradique. Cependant, nous allons voir que le modèle est assez proche en remplaçant la résistance faradique par la résistance électronique de la dispersion de carbone. L'impédance de Warburg deviendra alors un élément de phase.

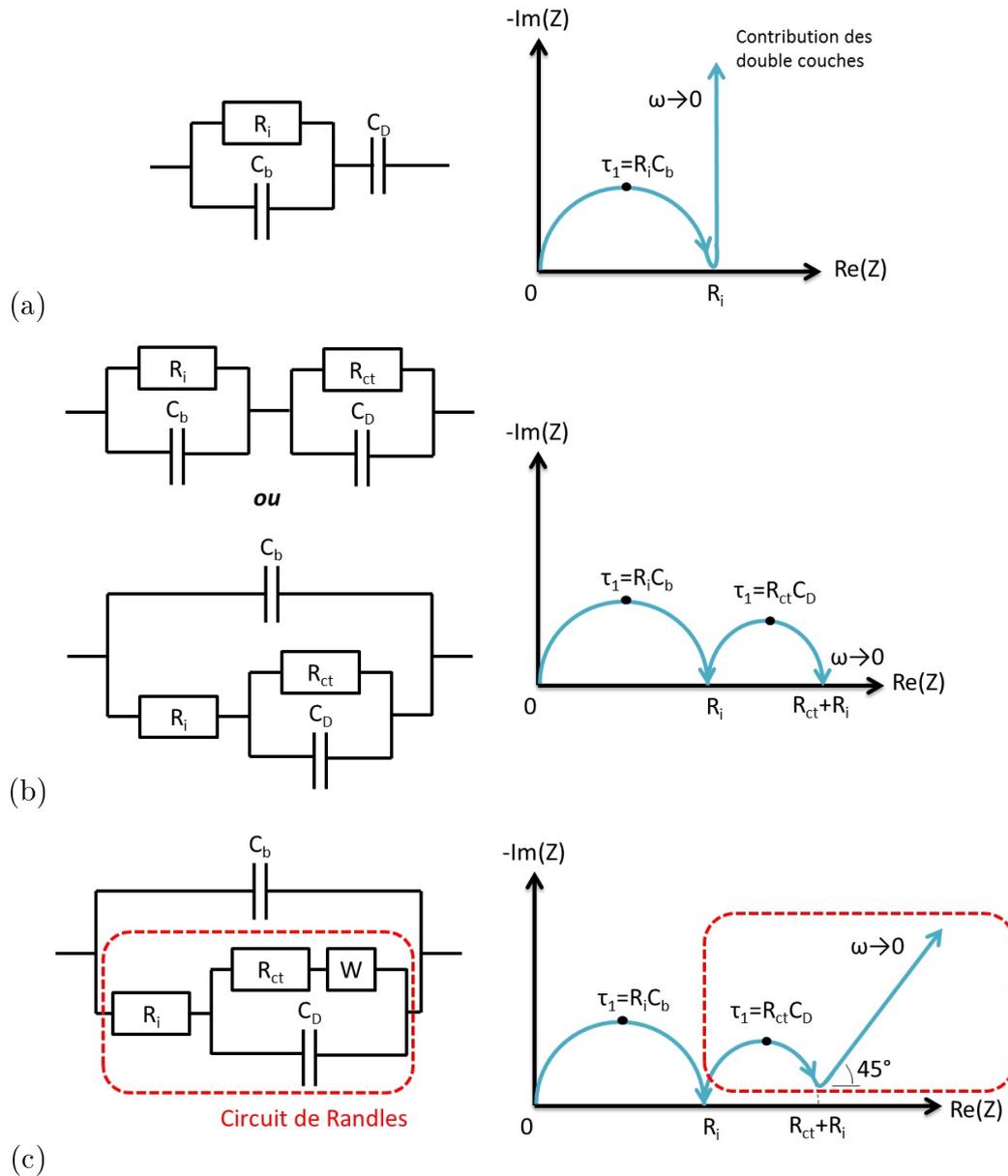


FIGURE 3.5: Courbes de Nyquist pour différents circuits équivalents utilisés pour modéliser l'ensemble électrolyte/électrodes visualisé sur la figure 3.4 : a) Electrodes polarisables sans réaction faradique, b) Electrodes polarisables en présence d'une réaction faradique, (c) Electrodes polarisables en présence d'une réaction faradique avec prise en compte de la diffusion des ions par l'impédance de Warburg. Cas du circuit de Randles, représenté dans le cadre rouge. A partir de [168] [15].

3.2 Spectroscopie d'impédance des dispersions en statique

3.2.1 Protocole expérimental

Les échantillons étudiés sont les dispersions de carbone contenant du carbone acétylène black formulées au chapitre 2. Pour rappel, les dispersions de carbone sont préparées selon le protocole suivant. Une solution aqueuse contenant 1,5% de gomme arabique et 0,5% d'alginate est préparée et chauffée à 80°C jusqu'à dissolution complète des polymères. Après refroidissement, les particules de noir de carbone sont ajoutées dans la solution précédente dans des proportions variant de 1% à 8% en masse. La dispersion est passée brièvement au vortex afin de bien imbiber le noir de carbone par la solution aqueuse. Puis, la formulation est homogénéisée par un mélange mécanique à l'ultraturrax pendant 5 min à une vitesse de 1000 rpm, ce qui correspond à un cisaillement d'environ 700 s^{-1} . Le type de carbone ajouté ici est l'acétylène black. Nous n'allons pas étudier les deux autres carbones (Ensaco et Ketjenblack) car seul l'acétylène black a les propriétés adéquates pour formuler des dispersions à la fois conductrices et capables de s'écouler.

La mesure d'impédancemétrie a été réalisée avec une cellule liquide d'impédancemétrie possédant deux électrodes de 25 mm^2 en platine platiné séparées d'une distance de 5 mm (XE100, Radiometer analytical). L'impédancemètre (Impedance Analyser 7260 Materials Mates) effectue les mesures de 1 Hz à 10^6 Hz avec 10 points par décade. L'amplitude pic-pic de la tension sinusoïdale est de 50 mV et le potentiel DC est nul. La cellule est immergée dans la dispersion de carbone sur une hauteur de 1,5 cm, comme présenté sur le montage de la figure 3.6.

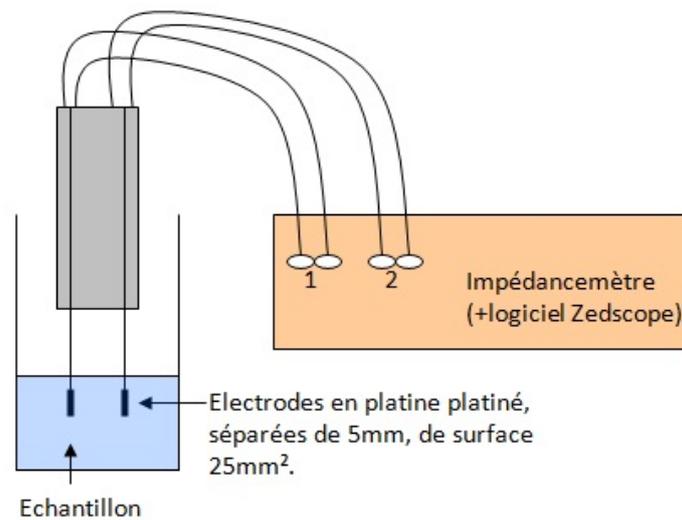


FIGURE 3.6: Représentation du montage d'impédancemétrie avec une cellule d'impédance à deux électrodes pour les échantillons liquides.

3.2.2 Résultats et premières analyses

Les graphes de la figure 3.7 présentent les mesures expérimentales de l'impédance sur nos dispersions de carbone acétylène black. Les résultats sont présentés en représentation Nyquist, en phase et en module.

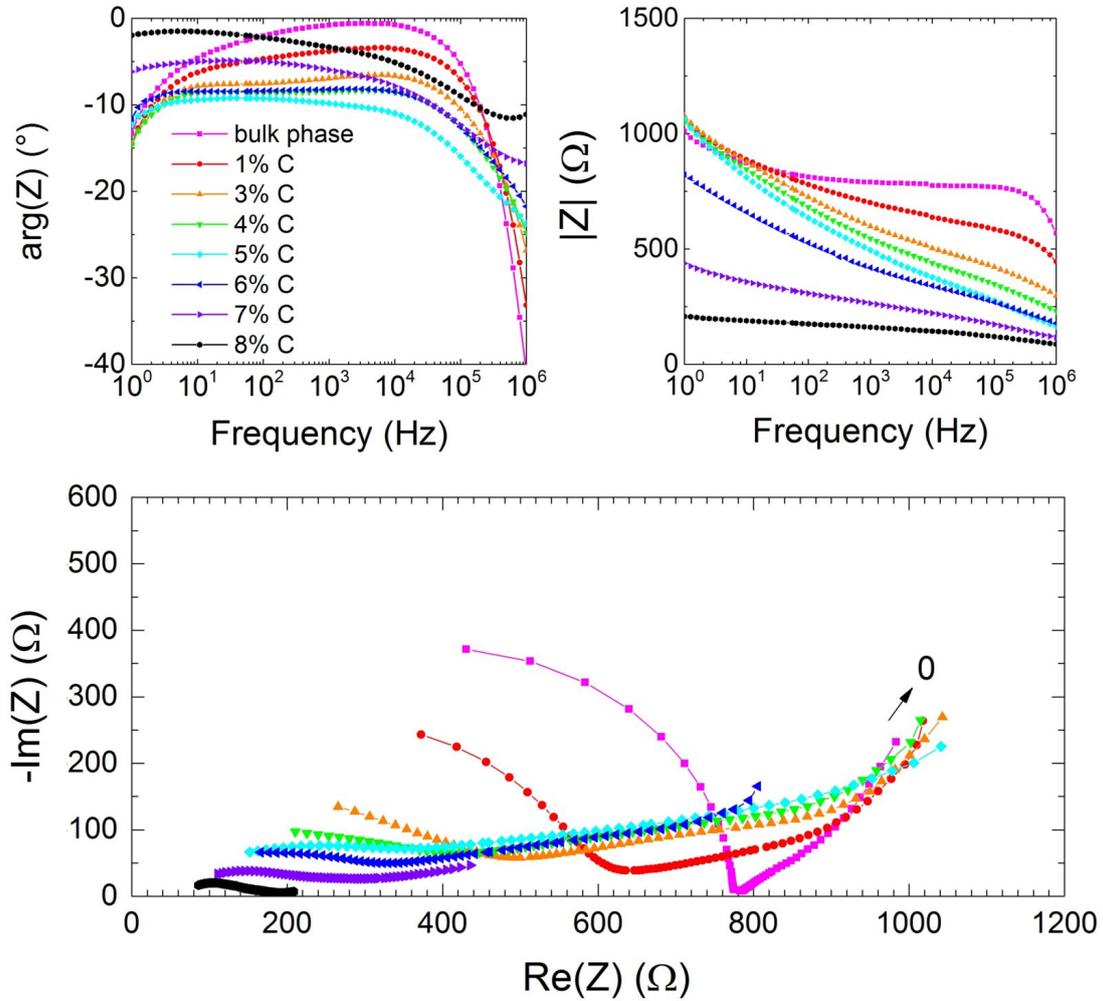


FIGURE 3.7: Courbes d'impédancemétrie obtenues pour différentes dispersions aqueuse de carbone avec plusieurs concentrations en carbone acetylene black. Les résultats sont présentés en phase, en module et en représentation Nyquist. Les basses fréquences se lisent vers la droite du graphe en représentation Nyquist. Les dispersions contiennent aussi 1,5% de gomme arabique et 0,5% d'alginate.

On remarque tout d'abord qu'il est difficile de comparer l'allure des courbes trouvées dans la littérature (cf figure 3.1) avec celles obtenues expérimentalement sur la figure 3.7. En effet, dans la plupart des articles de la littérature, l'allure de composites avec des particules conductrices (noir de carbone ou CNT) donne plutôt des courbes de Nyquist en demi-cercle alors que nos courbes expérimentales sont beaucoup plus complexes. Cette différence s'explique par le fait que nous avons affaire à une dispersion aqueuse avec des phénomènes de polarisation complexes.

Tout d'abord, nous pouvons nous intéresser aux deux échantillons extrêmes : la phase continue sans carbone et la dispersion la plus concentrée en carbone (8%).

Comme la phase continue est constituée de polymères en solution, l'échantillon possède une conductivité ionique. L'impédance, en représentation de Nyquist, est en forme de "V", c'est à dire qu'on visualise la capacité des doubles couches à basses fréquences et la capacité macroscopique à hautes fréquences. A des fréquences intermédiaires, l'échantillon se comporte comme une résistance ionique R_i . La résistance ionique se lit à l'intersection des deux branches et vaut environ 800 Ω . Sur le graphique du module, on visualise aussi la résistance ionique par la présence du profil plat entre 10 et 10^5 Hz, autour de 800 Ω . La

phase est proche de zéro dans cette gamme de fréquences. Les deux branches capacitives apparaissent pour $f < 10$ Hz et $f > 10^5$ Hz (phase négative et pente du module non nulle). En comparant avec des solutions de sel *KCl* à plusieurs concentrations, la valeur de R_i correspond à $1,5 \mu S/cm$, ce qui est en accord avec les mesures au conductimètre de la phase continue.

Pour l'échantillon le plus concentré en carbone, on a plutôt à faire à un échantillon conducteur électronique en raison de la présence du réseau percolé de carbone. Expérimentalement, nous sommes bien en accord avec cette constatation (cf figure 3.7) : la phase est proche de zéro et le module a un profil plat autour de 200Ω . En représentation Nyquist, les points sont très rassemblés avec une partie imaginaire faible : on est bien proche d'une résistance électronique pure R_e due au réseau percolé de carbone.

De façon simplifiée, lors de l'ajout de carbone, on passe d'un échantillon conducteur ionique à un échantillon conducteur électronique. Cette transition s'observe aussi sur le facteur de perte $\tan(\delta) = \frac{Im(Z)}{Re(Z)}$ de la sur la figure 3.8. En effet, le pic de dissipation énergétique, situé vers 3000 Hz pour la phase continue est due à la résistance ionique uniquement. Au contraire, pour l'échantillon avec 8% de carbone, le pic à 3000 Hz est totalement atténué tandis qu'un autre, à plus basses fréquences, apparaît vers 8 Hz. Ce pic correspond à la résistance électrique.

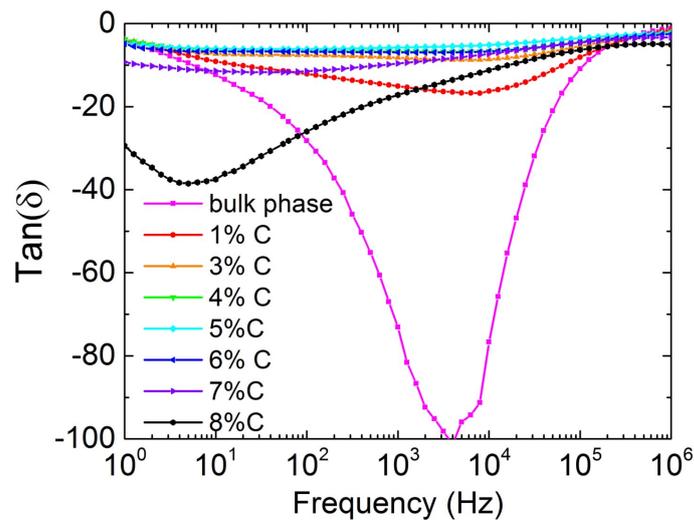


FIGURE 3.8: *Tracé du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la fréquence pour toutes les concentrations en carbone dans les dispersions.*

Ainsi, nous arrivons à comprendre la signification physique des courbes des deux échantillons extrêmes (sans carbone et 8% de carbone). Cependant, il est plus compliqué de comprendre les courbes aux pourcentages intermédiaires de carbone (3%, 4%, 5%, 6% et 7%). En effet, en module, les courbes ont une allure plutôt capacitives avec une pente négative du module allant jusqu'à 200Ω par décade pour la courbe bleue à 5% de carbone. La phase à cette concentration prend une valeur plateau vers -10° . De même, sur les courbes de Nyquist, les courbes pour des pourcentages de carbone intermédiaires ne coupent jamais l'axe des abscisses, ce qui signifie qu'il y a une partie capacitive qui apparaît lors de la percolation. Les courbes de Nyquist sont complexes et se divisent en plusieurs motifs.

3.2.3 Circuit équivalent de la percolation

Afin d'affiner notre compréhension des courbes d'impédancemétrie, nous avons eu recours à la détermination d'un circuit équivalent. Plusieurs étapes de compréhension ont été nécessaires afin de déterminer un modèle satisfaisant avec un nombre de paramètres le plus petit possible. Finalement, le circuit équivalent adopté pour décrire les dispersions de carbone est présenté sur la figure 3.9.

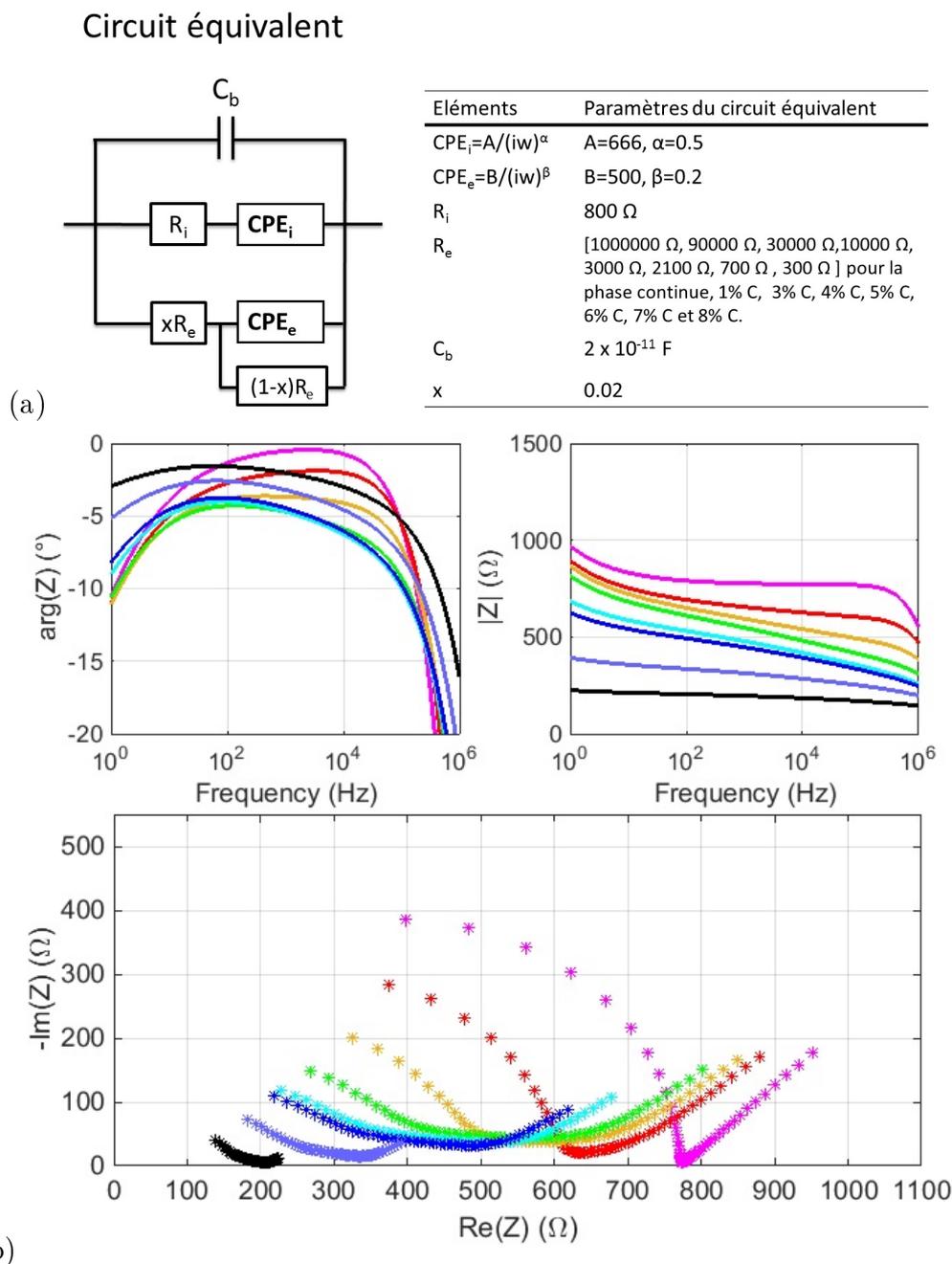


FIGURE 3.9: a) Circuit équivalent avec les valeurs prises pour les différents éléments du circuit. b) Représentation des courbes théoriques du circuit équivalent pour les paramètres suivants : $R_i = 800 \Omega$, $C_b = 2 \times 10^{-11} F$, $A=666$, $\alpha = 0,5$, $B= 500$, $\beta = 0,2$, $x=0,02$. La résistance électronique varie en fonction de la concentration en noir de carbone : $R_e=1000000 \Omega$ (*, phase continue) 90000Ω (*, 1% C) 30000Ω (*, 3% C) 10000Ω (*, 4% C) 3000Ω (*, 5% C) 2100Ω (*, 6% C) 700Ω (*, 7% C) 300Ω (*, 8% C)

Lorsque l'on trace les courbes d'impédance du circuit équivalent, nous obtenons la figure 3.9. Si l'on compare avec les courbes expérimentales de la figure 3.7, la ressemblance est frappante. Nous avons bien modélisé les phénomènes capacitifs dus au carbone pendant la percolation. La phase, en générale difficile à modéliser, est ici, très ressemblante avec l'expérience. La figure 3.10 superpose les courbes du circuit équivalent avec les expériences. La modélisation mime bien l'allure des courbes expérimentales.

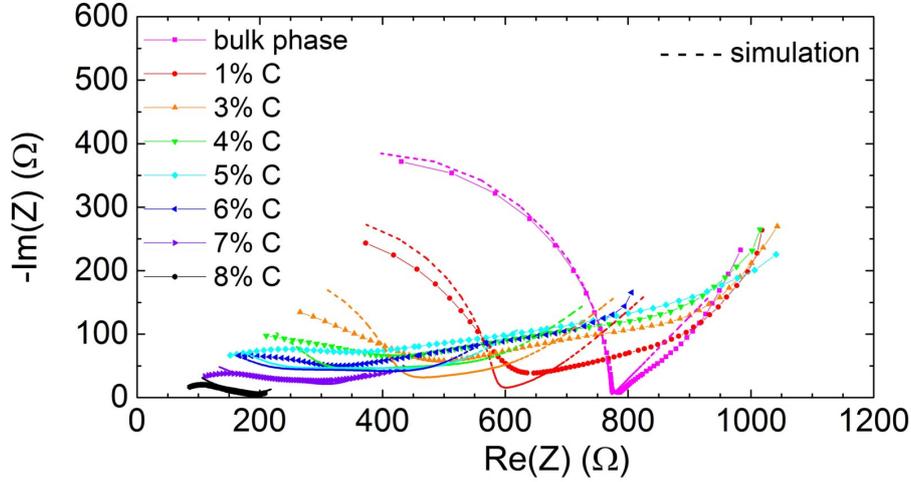


FIGURE 3.10: Comparaison modèle/expérience en représentation Nyquist pour les différentes dispersions. Les paramètres de la simulation sont les mêmes qu'à la figure 3.9

Le montage équivalent de la figure 3.9a) est constitué de plusieurs composants électriques, chacun représentant un phénomène physique. La plupart sont présentés sur la figure 3.11 (exemple de l'échantillon à 1% de carbone).

- R_i est la résistance ionique. Elle est lue expérimentalement à partir de la courbe de Nyquist sans carbone (abscisse de la pointe entre les deux branches) et vaut 800 Ω .
- L'élément à phase constante, $CPE_i = \frac{A}{(i\omega)^\alpha}$, représente les capacités des doubles couches des ions aux électrodes. L'angle lu expérimentalement sur l'exemple de la courbe 3.11 vaut $\theta_1=45^\circ$, ce qui nous donne donc $\alpha = 0,5$. A est pris égal à 660.
- C_b est la capacité macroscopique formée par les deux électrodes. Elle peut se calculer à partir de la distance entre les deux électrodes (5 mm) et la permittivité diélectrique de l'eau. Par le calcul, elle est proche de 10^{-11} F. Elle sera pris égale à 2×10^{-11} F dans la modélisation.
- L'élément à phase constante, $CPE_e = \frac{B}{(i\omega)^\beta}$, modélise les capacités apportées par les agrégats de carbone, en contact avec les électrodes. L'angle lu expérimentalement sur l'exemple de la courbe 3.11 vaut $\theta_2=15^\circ$, ce qui nous donne donc $\beta = 0,2$. B est pris égal à 500.
- R_e est la résistance électrique du réseau de carbone créée lors de la percolation. C'est cette valeur qui varie au fur et à mesure de l'ajout de carbone dans la dispersion. x permet de distribuer la résistance du carbone intervenant soit dans la conduction directe, soit dans les capacités.

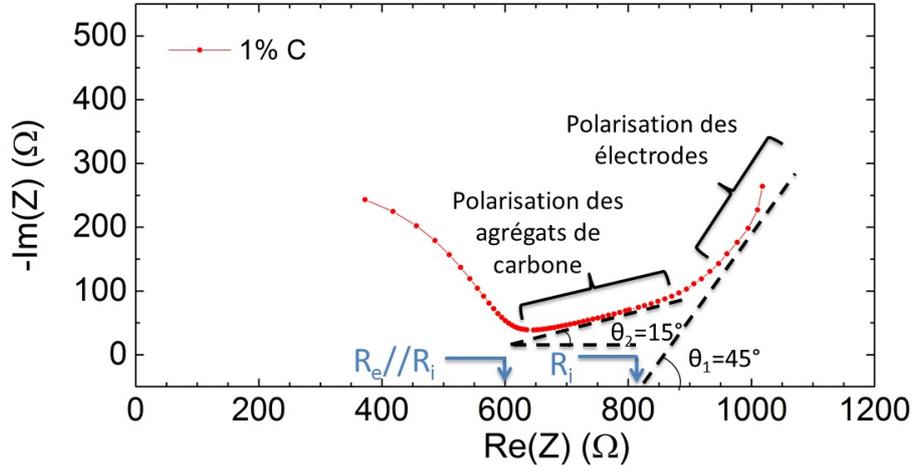


FIGURE 3.11: Visualisation de quelques grandeurs sur l'exemple de la courbe à 1% de carbone, en représentation Nyquist.

Au final, le modèle est assez complexe. Néanmoins, nous avons limité au maximum les paramètres de fit. Les valeurs α , β et R_i sont accessibles expérimentalement. C_b est obtenu par le calcul. A , B et x sont des paramètres de fit car il est difficile d'en extraire facilement des propriétés physiques liées à la rugosité de l'électrode. D'une courbe à l'autre, nous changerons uniquement R_e , la résistance électrique du réseau de carbone, ce qui paraît raisonnable lorsque l'on augmente la quantité de carbone. Les résistances R_e sont aussi des paramètres de fit. Cependant, il est possible de valider la vraisemblance du choix des valeurs de R_e prises dans le modèle en les comparant avec celles trouvées expérimentalement à fréquence nulle au chapitre 2 sur la figure 2.11. Les valeurs de R_e calculées à partir du circuit, sont converties en conductivité électronique σ_e connaissant le facteur géométrique de la cellule d'impédancemétrie : $R_e = \frac{1}{\sigma_e} \frac{L}{S}$ avec $S = 25 \text{ mm}^2$, la surface des électrodes et $L=5 \text{ mm}$, la distance entre les deux. La comparaison des mesures à fréquences nulles réalisées au chapitre précédent sont comparées avec les valeurs extraites du circuit équivalent sur la figure 3.12. On note un bon accord entre les deux méthodes ce qui valide le choix des valeurs de R_e .

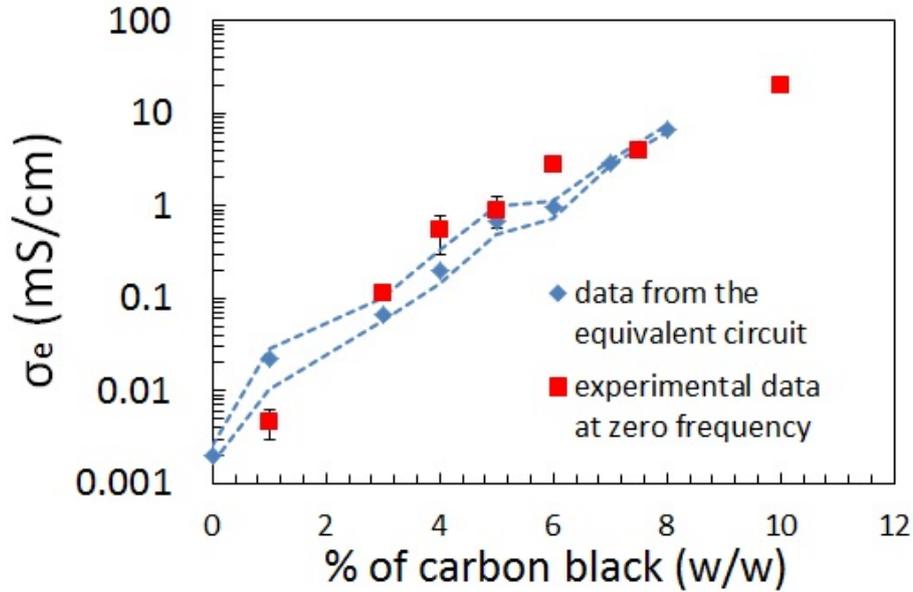


FIGURE 3.12: Correspondance entre la conductivité électrique σ_e extraite du circuit équivalent en impédancemétrie et celle mesurée au chapitre 2 à fréquence nulle (figure 2.11) pour les dispersions d'acétylène black. La zone en pointillés correspond à une marge d'incertitude au niveau des valeurs de résistances électriques prises dans le modèle pour fitter les courbes expérimentales. La barre d'erreur des points expérimentaux correspond à un écart-type sur quatre mesures à fréquence nulle.

3.2.4 Vraisemblance physique du circuit équivalent

Bien que le circuit équivalent soit assez complexe, il est possible de corrélérer la physique aux différents éléments du circuit. Les schémas 3.13 3.14 et 3.15 présentent le lien entre la physique de la percolation et le montage électrique équivalent pour tous les pourcentages de carbone.

Lorsque l'on est en présence de la phase continue, sans carbone, on a une résistance électrique du carbone R_e infinie (en pratique, on prendra une valeur très élevée). Le circuit se simplifie selon la situation présentée sur la figure 3.13. L'élément à phase constante $CPE_i = \frac{A}{(i\omega)^\alpha}$ représente les capacités des doubles couches des ions. Le paramètre α est pris égal à 0,5. C_b , la capacité macroscopique formée par les deux électrodes. Par le calcul, elle est proche de 10^{-11} F.

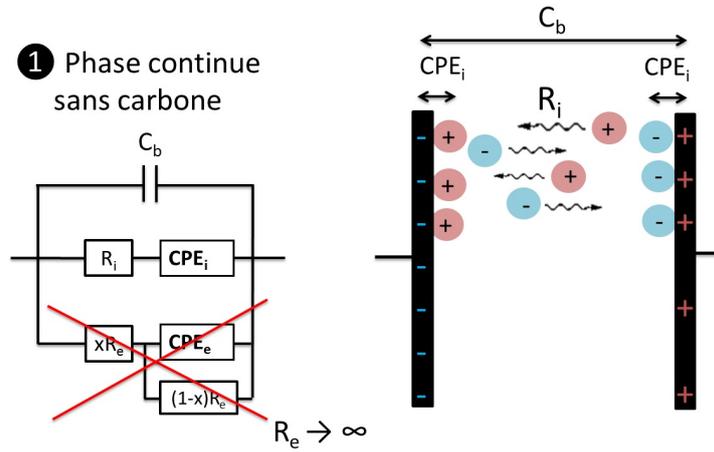


FIGURE 3.13: Circuit équivalent pour la phase continue ($R_e \rightarrow \infty$) et signification physique des éléments électriques du circuit équivalent de l'échantillon.

Pendant la percolation (entre 1 et 7% de carbone environ), la situation est schématisée sur la figure 3.14. Il commence à y avoir des agrégats formés à la surface des électrodes et dans la dispersion. Ces agrégats, lorsqu'ils sont connectés aux électrodes forment des capacités. Ce phénomène est matérialisé par l'élément à phase constante $CPE_e = \frac{B}{(i\omega)^\beta}$. Les capacités ne sont, bien sûr, pas parfaites en raison de la grande distribution de taille des agrégats. Cet élément de phase est en série avec une fraction de la résistance électrique xR_e et en parallèle avec l'autre partie de la résistance électronique $(1-x)R_e$. Le paramètre x est homogène à une fraction massique de carbone ($0 < x < 1$). Il est important dans le modèle et signifie qu'il y a deux populations d'agrégats de carbone : une partie des agrégats (correspondant à la résistance électrique xR_e) participe à la création de capacités, car ils sont connectés avec une seule électrode. L'autre partie du carbone, de résistance $(1-x)R_e$, permet de réaliser le réseau percolé entre les deux électrodes. C'est en quelque sorte, une résistance de fuite de charges. Ce paramètre x sera pris constant dans un souci de simplicité et vaut 2% dans les courbes simulées. Physiquement parlant, cela signifie qu'environ 2% du carbone est connecté à une seule électrode et peut participer à la création de capacité. Le reste est dispersé en solution, et va permettre de créer les chemins percolés.

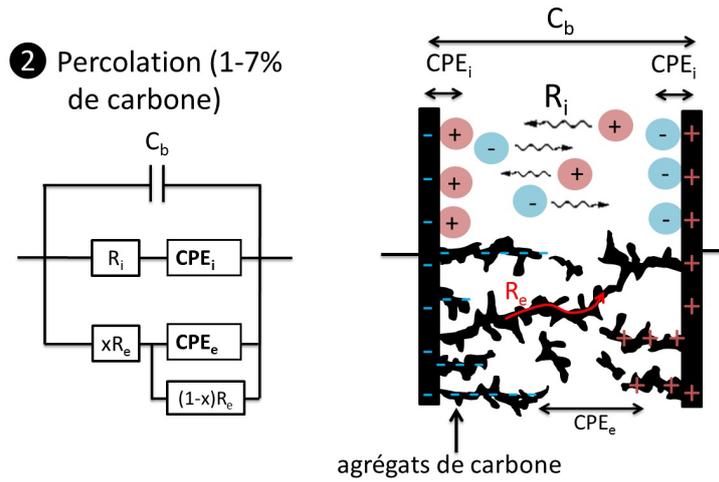


FIGURE 3.14: Circuit équivalent pour des dispersions pendant la percolation (entre 1 et 7% de carbone environ) et signification physique des éléments électriques du circuit équivalent de l'échantillon.

Lorsque le réseau est totalement percolé, nous sommes dans la situation de la figure 3.15. La résistance électronique devient si faible ($R_e \rightarrow 0$) qu'elle court-circuite la capacité due au carbone : tous les agrégats deviennent partie-prenante du réseau percolé, il n'y a plus d'agrégats non connectés aux deux électrodes. En conséquence, l'ensemble ($xR_e, (1-x)R_e, CPE_e$) devient équivalent à la résistance électronique du réseau R_e . L'échantillon devient principalement conducteur électronique, ce qui est en accord avec les courbes expérimentales à fortes concentrations de carbone (figure 3.7).

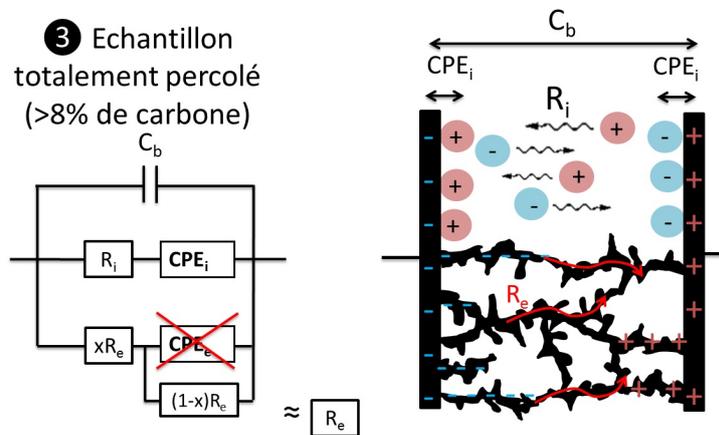


FIGURE 3.15: Circuit équivalent pour des dispersions totalement percolées (>8% de carbone environ) et signification physique des éléments électriques du circuit équivalent de l'échantillon.

3.3 Spectroscopie d'impédance des dispersions en flux

Afin de compléter cette étude, nous nous sommes aussi intéressés à l'étude de ces dispersions en flux et l'impact de ce facteur sur les courbes d'impédancemétrie. Comme le réseau de carbone est percolé, nous nous attendons à un effet de déstructuration du réseau avec le flux et une variation dans les courbes d'impédance. Cette étude vient compléter les mesures en flux de la conductivité électrique partie 2.4.

3.3.1 Montage expérimental

Pour étudier l'effet du flux, un dispositif a été réalisé spécifiquement pour des mesures d'impédance (figure 3.16). La dispersion de carbone est injectée dans un canal en verre de section carrée de longueur 3 cm. Les parois haute et basse du canal sont recouvertes par deux électrodes de papier carbone de surface $S=5 \times 5$ mm. En prenant en compte l'épaisseur du papier carbone, la distance entre les deux électrodes est de $L=5$ mm. Chacune des deux électrodes est reliée à l'impédancemètre. L'injection de dispersion de carbone se fait en continue grâce à un pousse seringue connecté à une extrémité du canal. Les mesures sont réalisées des forts débits aux faibles débits. Plusieurs échantillons sont étudiés : la phase continue et deux concentrations en carbone à 4% et 5% en carbone acétylène black. Les résultats sont présentés en représentation Nyquist, en phase et en module sur les figures 3.18 et 3.17.

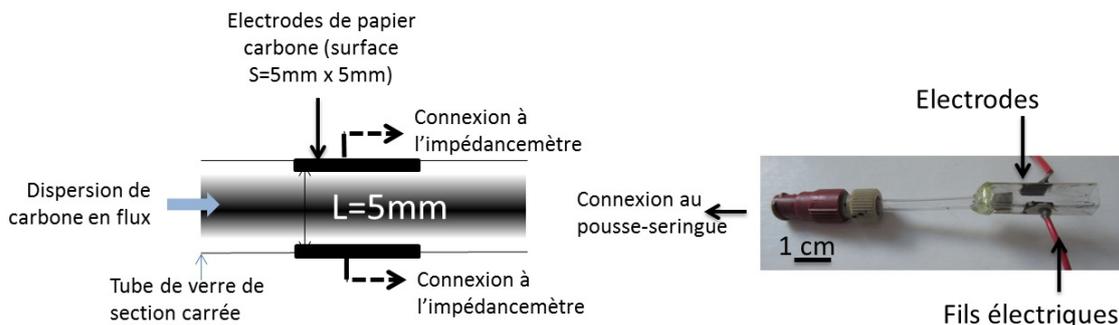


FIGURE 3.16: Montage expérimental pour les mesures d'impédance en flux.

3.3.2 Résultats expérimentaux et analyses

Les résultats sont présentés en représentation Nyquist, en phase et en module sur la figure 3.18 pour trois échantillons : la phase continue, une dispersion avec 4% et 5% de carbone. Le flux varie entre 0 et $5000 \mu\text{L}/\text{min}$.

Tout d'abord, on peut constater que le flux ne provoque aucun changement sur la phase continue d'après la figure 3.17. Comme pour les expériences en statique, celle-ci conserve un comportement globalement de résistance ionique. La phase est proche de zéro sur la figure 3.17b) et le module est proche de 800Ω sur la figure 3.17c), la valeur de la résistance ionique mesurée en statique. La contribution de la capacité macroscopique aux hautes fréquences ($f > 100\,000$ Hz) et de la capacité des doubles couches d'ions aux basses fréquences ($f < 1000$ Hz) se visualise par la diminution de la phase en valeur négative sur la figure 3.17b). La capacité macroscopique est cependant moins visible que la capacité des doubles couches. Aux basses fréquences sur la figure 3.17c), on visualise une montée du module caractéristique de la capacité des doubles couches. Le flux n'a pas

d'effet sur l'impédance de l'échantillon, ce qui signifie que la couche de polarisation des ions à la surface des électrodes n'est pas affectée au moins dans cette gamme de flux. La résistance ionique reste aussi constante.

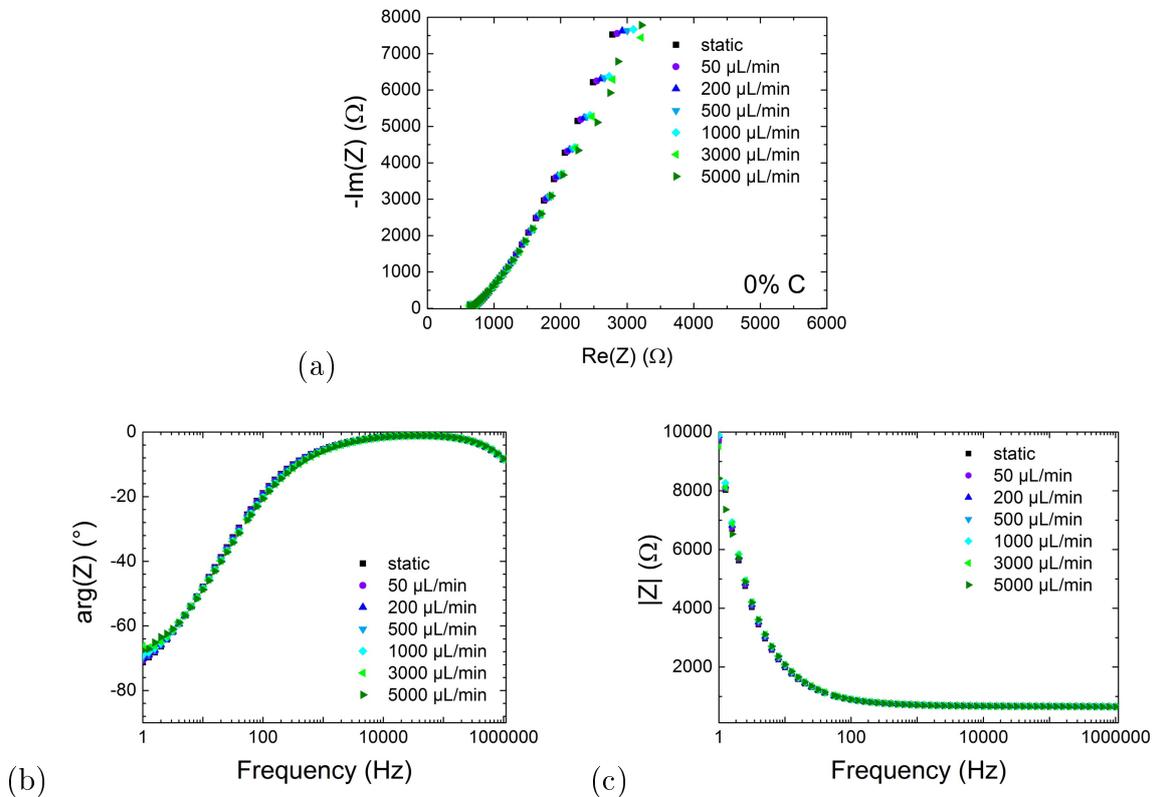


FIGURE 3.17: Courbes d'impédancemétrie à différents flux pour la phase continue sans carbone contenant 1,5% de gomme arabique et 0,5% d'alginate en masse. Représentation Nyquist a), phase b) et module c) en fonction de la fréquence.

Lorsqu'une dispersion de carbone est injectée dans la cellule d'impédancemétrie, la situation est différente et les courbes varient en fonction du flux.

Pour une dispersion à 4% de carbone, les effets sont visibles aux faibles fréquences ($f < 100$ Hz). La phase passe de -20° en statique à -60° à 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$ (figure 3.18 b)). Sur la courbe 3.18 c), le module augmente aussi avec le flux à faibles fréquences : il est de 1800 Ω en statique et monte à plus de 4000 Ω à 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$. Pour l'échantillon à 5% de carbone, la tendance est similaire mais se répercute de plus en plus loin en fréquence. La phase baisse d'environ 5° en présence d'un flux de 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$ (figure 3.18 e)) sur toute la gamme des fréquences. De même, le module augmente avec le flux (figure 3.18 f)). Cette augmentation dépend de la fréquence. A faible fréquence, le module passe de 500 à 1000 Ω entre 0 et 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$. Il augmente seulement de 100 Ω à la fréquence $f=10\ 000$ Hz.

En conclusion, nous pouvons dire que le flux favorise le comportement capacitif des dispersions de carbone : les branches ont une partie imaginaire toujours plus élevée en présence d'un flux (figures 3.18 a) et d)) en représentation Nyquist. La phase est également plus basse et le module plus élevé, ce qui se rapproche d'un comportement de type capacitif. On note que ce changement a lieu plutôt aux faibles fréquences. Cependant, il

semble que plus la dispersion est concentrée en carbone, plus l'impact du flux se répercute aux hautes fréquences.

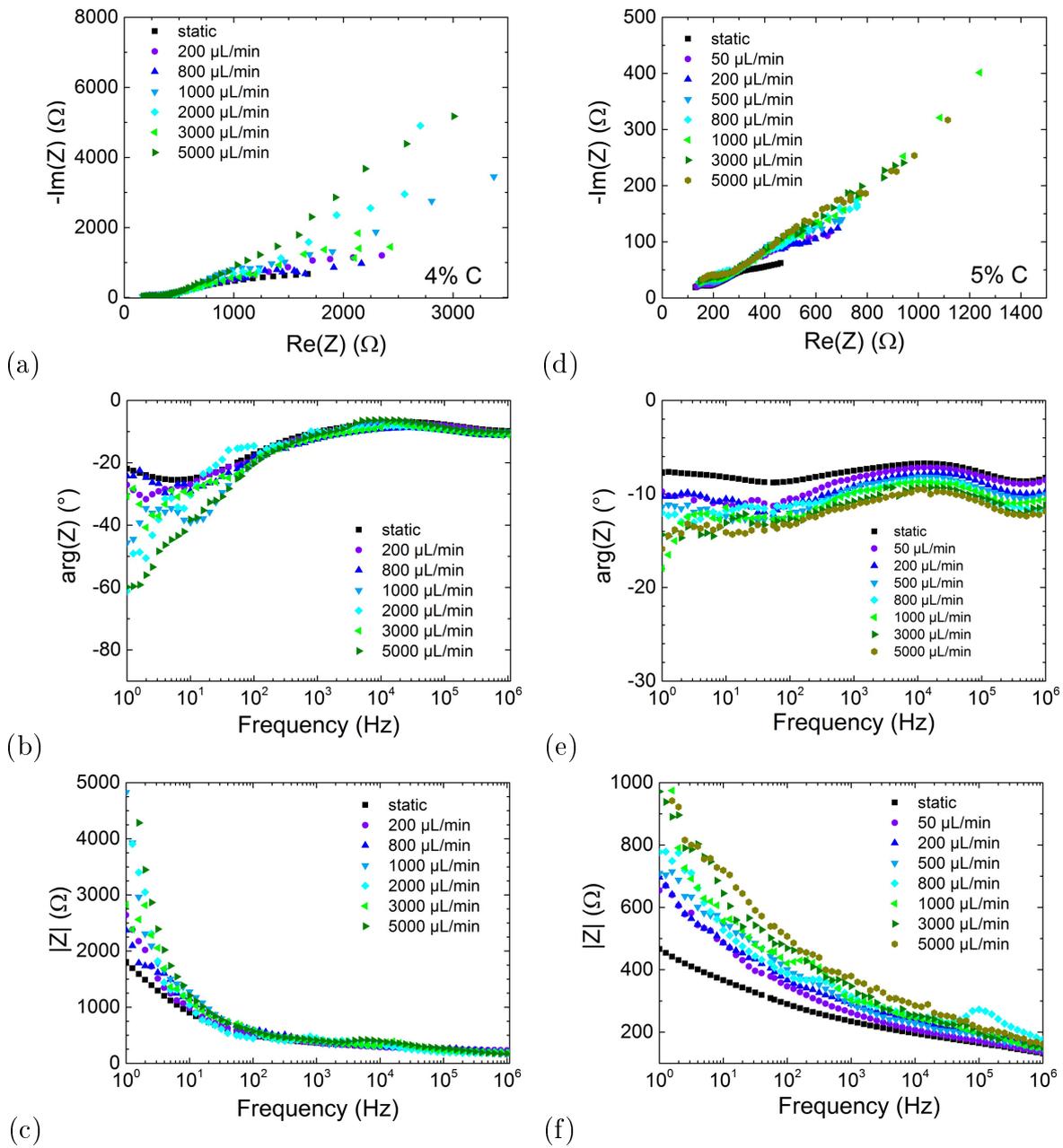


FIGURE 3.18: Dans la colonne de gauche, courbes d'impédancemétrie pour une dispersion contenant 4% de carbone. Représentation Nyquist a), phase b) et module c) en fonction de la fréquence. Dans la colonne de droite, courbes d'impédancemétrie pour une dispersion contenant 5% de carbone. Représentation Nyquist d), phase e) et module f) en fonction de la fréquence. Plusieurs débits de la dispersion sont présentés.

On peut expliquer cette tendance par le fait que le flux peut rompre de façon temporaire et locale, certaines liaisons entre agrégats de carbone. Le schéma de la situation est présenté sur la figure 3.19 et compare la dispersion en statique et en flux. Ainsi, en statique, si la dispersion est percolée, la dispersion est assez conductrice. Cette conduction est créée par les chemins de carbone continus entre les deux électrodes comme présenté sur la figure 3.19 à gauche. En revanche, en présence d'un flux, les liaisons entre agrégats sont rompues ce qui provoque une hausse du comportement capacitif des agrégats de carbone

au détriment de la conductivité électrique (figure 3.19 à droite).

Globalement, cette interprétation est en accord avec les observations de la partie 2.4. L'impédancemétrie permet cependant d'aborder le phénomène de destruction des agrégats sous un autre angle et sur une plus grande plage de fréquences (visualisation de la polarisation notamment).

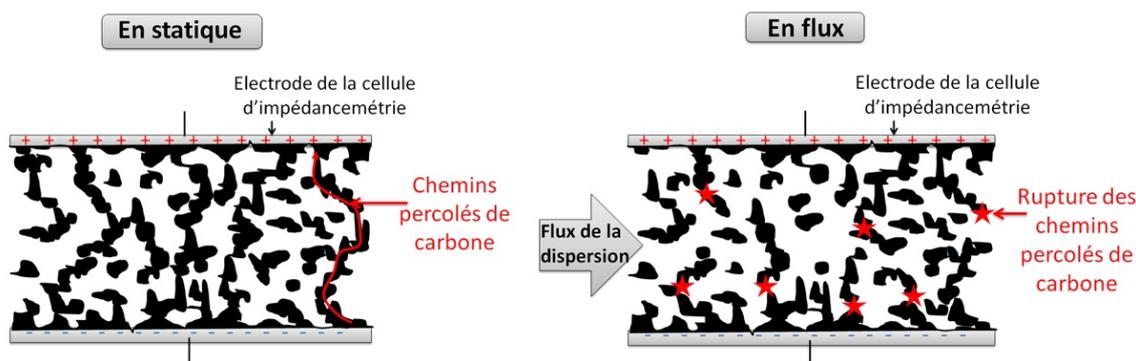


FIGURE 3.19: Représentation schématique des dispersions de carbone en statique et en flux. En flux, la rupture d'un chemin de percolation provoque la baisse de la conductivité électrique mais l'apparition d'une nouvelle capacité.

3.4 Quelques points à retenir...

- Les échantillons aqueux de dispersions de carbone acétylène black présentent des courbes d'impédancemétrie jamais observées dans la littérature dont l'analyse par un circuit équivalent est complexe.
- Lorsque le pourcentage de carbone augmente, l'échantillon passe d'un conducteur ionique à un conducteur électrique. Cependant aux états intermédiaires, juste avant la percolation, nous notons un comportement capacitif difficile à analyser qui disparaît ensuite après la percolation.
- Le comportement capacitif des dispersions est en fait dû à l'agglutination progressive des particules de carbone aux électrodes, amplifiant les capacités de polarisation. Lors de la percolation, ces agrégats de carbone finissent par relier les deux électrodes : ces capacités se transforment donc en chemins de percolation de résistance électronique R_e .
- Un schéma équivalent original a été trouvé afin d'approcher au mieux les phénomènes physiques de la percolation. La polarisation a été prise en compte dans notre modèle. Un très bon accord est trouvé entre les valeurs de R_e calculées d'après le montage équivalent et les mesures expérimentales à fréquences nulles du chapitre précédent sur la figure 2.11.
- En écoulement, les dispersions d'acétylène black se déstructurent et les chemins percolés se désagrègent : l'échantillon devient moins conducteur et plus capacitif. Les courbes d'impédancemétrie sont en accord avec cette interprétation.

Chapitre 4

Simulation et réalisation d'une batterie en flux hexacyanoferrate/iode avec des électrolytes simples sans carbone

Jusqu'ici, nous avons formulé les électrolytes de carbone pour nos électrodes liquides.

Dans ce chapitre, nous allons aborder la deuxième phase du projet, à savoir la réalisation d'une batterie en flux en géométrie millifluidique et son étude d'un point de vue électrochimique. Cette partie est accompagnée d'un modèle capable de calculer la conversion et l'intensité à l'issue d'un passage des électrolytes sous l'électrode selon le débit. Une attention particulière sera dédiée à la comparaison entre la théorie et l'expérience. Celles-ci seront réalisées sur des électrolytes modèles, à base de ferrocyanure et d'iode. Nous verrons notamment l'influence du flux et de la cinétique sur la conversion.

Grâce aux études de ce chapitre, sur des électrolytes simples sans carbone, nous pourrions comparer, par la suite, les performances en présence de carbone dans le chapitre 5.

4.1 Modélisation d'une batterie en flux

Pour mieux comprendre la conversion redox des espèces dans un canal de batterie en flux, nous écrivons un modèle Matlab pour simuler la conversion des espèces de l'électrolyte en écoulement dans un canal. Les objectifs sont multiples. Nous souhaitons obtenir un modèle simple et adimensionné afin d'avoir une idée quantitative sur un certain nombre d'informations :

- la quantité d'espèce convertie après un passage sous l'électrode
- l'intensité électrique récupérée par le collecteur de courant

Cette simulation est adimensionnée ce qui permet de comprendre les paramètres importants qui régissent la conversion et de l'adapter à n'importe quelle géométrie ou couple redox.

4.1.1 Positionnement du problème : l'étude de la conversion en flux

La situation simulée est la suivante : un électrolyte, contenant les espèces actives, s'écoule selon un profil laminaire dans la direction z . Un collecteur de courant (typiquement une électrode de carbone) est présent en $x=0$ et couvre la face inférieure du canal

(plan yOz). Afin de provoquer la conversion des espèces à sa surface, une tension est imposée entre l'anode et la cathode. En $x = X_0$, sur la face supérieure, se trouve la membrane Nafion. Aucune conversion n'a lieu à cette surface, on considérera que cette surface est juste une frontière géométrique du canal. La situation est schématisée sur la figure 4.1. La longueur du canal est Z_0 , Y_0 est sa largeur et X_0 sa hauteur. Cette simulation modélise donc une demi-cellule de batterie (compartiment anolytique ou catholytique). En pratique, on a évidemment la même géométrie de canal de l'autre côté de la membrane Nafion avec l'électrolyte opposé. Comme la situation est symétrique (au signe du courant près), on modélisera uniquement la demi-cellule. En particulier, on considère la conversion d'un anolyte contenant uniquement un réducteur Red de concentration initiale C_0 :



Dans la plupart des expériences (sauf dans la partie cinétique), la réaction étudiée est l'oxydation du ferrocyanure $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$. Le potentiel standard du couple vaut $E^0(Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}) = 0.36$ V (% ESH). L'équation de la demi-réaction s'écrit :

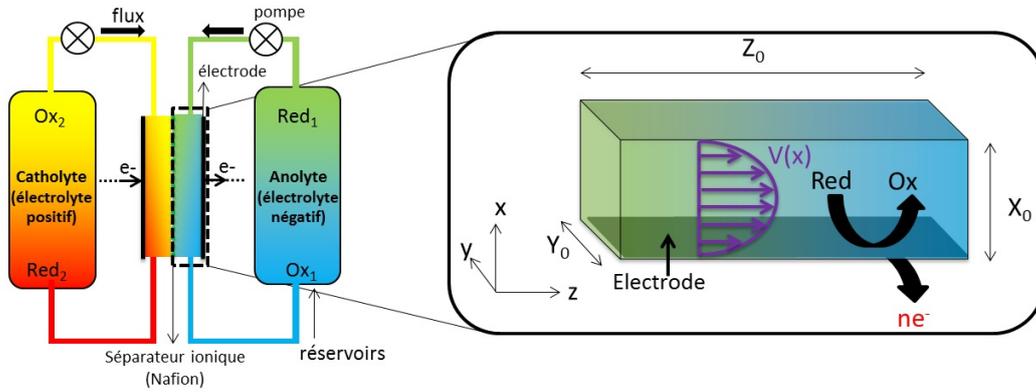
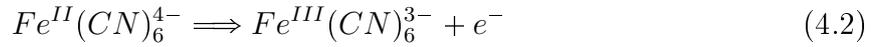


FIGURE 4.1: Géométrie du canal millifluidique et notations.

Equation de diffusion Si l'on suppose que l'électrolyte s'écoule de façon laminaire dans le canal, avec une vitesse \vec{v} orientée selon l'axe (Oz), nous pouvons écrire l'équation de diffusion de la concentration en réducteur à la surface de l'électrode en utilisant l'équation de Navier Stokes :

$$D\Delta c = \vec{v}\vec{\nabla}c \quad (4.3)$$

D est le coefficient de diffusion du réactif (ici réducteur). Nous négligeons la migration du réducteur par électro-osmose. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où les électrolytes contiennent assez d'espèces chargées pour écranter le potentiel de l'électrode. L'équation (4.3) peut être simplifiée en utilisant la théorie de la lubrification dans le cas où $Z_0 \gg Y_0 \gg X_0$. Cela revient à considérer un écoulement dans un canal plat de section rectangulaire. Grâce à cette approximation, on peut résoudre l'équation en deux dimensions seulement :

$$\boxed{D_{red} \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}(x, z) = v_z(x) \frac{\delta c}{\delta z}} \quad (4.4)$$

Cette approximation en deux dimensions est raisonnable pour un rapport d'aspect du canal X_0/Y_0 est inférieur à 1/10 d'après [169]. Dans ce cas, on a seulement 2% d'erreur sur la résolution du profil de concentration $c(x, y)$ par rapport au problème à trois dimensions.

Notre modèle est réaliste par rapport aux géométries industrielles. En effet, dans les montages industriels, l'épaisseur des canaux est aussi très fine (1 mm environ [3]), ce qui permet aussi d'utiliser l'approximation de lubrification.

Si la vitesse $v_z(x)$ est constante, alors, l'équation peut se résoudre analytiquement et correspond à l'équation de Cottrell [15]. En revanche, dans notre cas, il est plus réaliste de considérer un profil de vitesse parabolique de Poiseuille pour l'écoulement. Dans ce cas, il faut résoudre l'équation (4.4) de façon numérique.

4.1.2 Equation de diffusion pour un profil de vitesse en forme de Poiseuille

L'expression du champ de vitesse se calcule à partir de l'équation de Stokes. Lorsque l'on applique un gradient de pression entre l'entrée et la sortie du canal $\Delta P = P(z = Z_0) - P(z = 0) > 0$, l'équation de Stokes s'écrit comme suit avec η la viscosité du fluide que l'on suppose newtonienne :

$$-\frac{\Delta P}{Z_0} = \eta \frac{d^2 v}{dx^2} \quad (4.5)$$

Après deux intégrations successives, en supposant un non glissement à la paroi en guise de conditions limites ($v(x = 0) = v(x = X_0) = 0$), nous obtenons :

$$v_z(x) = -\frac{\Delta P}{2Z_0\eta}(x^2 - X_0x) \quad (4.6)$$

N'ayant pas accès au gradient de pression directement (les expériences sont contrôlées en débit), nous calculons la vitesse moyenne :

$$V_m = \frac{1}{X_0} \int -\frac{\Delta P}{2Z_0\eta}(x^2 - X_0x) \quad (4.7)$$

$$= \frac{\Delta P X_0^2}{12\eta Z_0} \quad (4.8)$$

Expérimentalement, la vitesse moyenne se déduit du débit imposé Q selon la relation $V_m = \frac{Q}{x_0 Y_0}$. Le profil de vitesse vaut donc, en remplaçant dans (4.6) :

$$v_z(x) = -\frac{6V_m}{X_0^2}(x^2 - X_0x) \quad (4.9)$$

La relation finale suivante est obtenue à partir des équations (4.9) et (4.4) :

$$\boxed{D_{red} \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} = -\frac{6V_m}{X_0^2}(x^2 - X_0x) \frac{\delta c}{\delta z}} \quad (4.10)$$

4.1.2.1 Conditions limites

Les conditions aux frontières doivent aussi être définies. A l'entrée du canal, nous avons une concentration uniforme selon x . Aisni, $c(z = 0) = C_0$ à l'entrée du canal. C'est une condition de type Dirichlet. Ensuite, en $x = X_0$, à l'endroit de la membrane Nafion, il n'y a pas de consommation d'espèces redox. Nous avons donc un flux perpendiculaire à la paroi nul : $\frac{\delta c}{\delta x}(x = X_0, z) = 0$ (condition de Neumann). La condition à la surface de l'électrode en $x=0$ est plus difficile à exprimer. Dans la plupart des études [169], la concentration est prise nulle à la surface. Cette approximation est exacte uniquement lorsqu'une forte

surtension est appliquée à l'électrode. On déplace alors l'équilibre $Red \Leftrightarrow Ox + ne^-$ très fortement vers la droite ou la gauche. Cependant, on restreint les possibilités d'étude : il est, par exemple, impossible de tracer des courbes de puissance de la batterie ni d'étudier la cinétique de la réaction. Pour être le plus précis possible, on utilise l'équation de Butler-Volmer présentée partie 1.2.3. Pour une réaction d'oxydoréduction s'écrivant en toute généralité $Red \xleftarrow{k_{-1}} \xrightarrow{k_1} Ox + ne^-$, l'équation de la densité de courant $j(0,z)$ est présentée ci-dessous et le détail de son obtention est présenté en annexe A :

$$j(x = 0, z) = nFk_1 \left[C_{Red} e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} C_{Ox} e^{\frac{-(1-\alpha)n F \Delta E}{RT}} \right] \quad (4.11)$$

Dans cette équation, $k_1 = k_0 e^{\frac{\alpha n F (E_{ref} - E^0)}{RT}}$ et $\frac{k_{-1}}{k_1} = e^{\frac{-n F (E_{ref} - E^0)}{RT}}$, $\Delta E = E - E_{ref}$. C_{Ox} and C_{red} sont respectivement les concentrations en réducteur et en oxydant à la surface de l'électrode, en $x=0$. E^0 est le potentiel standard du couple redox et E_{ref} est un potentiel de référence. Il sera précisé dans la partie expérimentale. k_0 est la constante de vitesse standard pour la réaction directe (réduction). Pour une réaction rapide, les valeurs typiques de la littérature sont aux alentours de $k_0 = 0.1 - 10$ cm/s [170] [171]. R représente la constante des gaz parfait, T la température ($T=300$ K), α est le coefficient de transfert. Il est très proche de 0.5 ce qui signifie que les profils d'énergie en oxydation et en réduction sont symétriques. F est la constante de Faraday (96 500 C/mol). n est le nombre d'électrons échangés.

En supposant un coefficient de diffusion égal entre l'oxydant et le réducteur (i.e. des tailles de molécule similaires) et en l'absence d'adsorption à l'électrode, C_{ox} et C_{red} peuvent être reliées par les équations suivantes : $C_{red} = c(0, z)$ et $C_{ox} = C_0 - c(0, z)$. On peut noter que si l'on injecte un oxydant, on a de façon symétrique $C_{ox} = c(0, z)$ et $C_{red} = C_0 - c(0, z)$.

La densité de courant faradique à la surface de l'électrode est aussi égale au flux de réactif (réducteur) à sa surface. L'apport de charge est réalisé uniquement par diffusion selon la direction x . Il n'y a pas de convection selon x et pas non plus de migration d'après nos hypothèses, grâce à l'écrantage de la charge de surface par les ions de l'électrolyte. La densité de courant s'écrit :

$$j(x = 0, z) = nFD \frac{dc}{dx}(x = 0, z) \quad (4.12)$$

D est le coefficient de diffusion du réactif. En égalisant la relation de Butler-Volmer (4.11) avec l'équation (4.12), on obtient la condition limite en $x=0$ sur la concentration en réactif. Si l'on injecte un réducteur, on a :

$$D_{red} \frac{dc}{dx}(0, z) = k_1 [c(0, z) e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} (C_0 - c(0, z)) e^{\frac{-(1-\alpha)n F \Delta E}{RT}}] \quad (4.13)$$

Si l'on injecte un oxydant, on a :

$$D_{ox} \frac{dc}{dx}(0, z) = -k_1 [(C_0 - c(0, z)) e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} c(0, z) e^{\frac{-(1-\alpha)n F \Delta E}{RT}}] \quad (4.14)$$

4.1.2.2 Système d'équation adimensionalisé

Afin d'obtenir un modèle valable pour toutes les géométries et espèces, les équations (4.13) ou (4.14) et (4.10) sont adimensionnées. En posant les variables sans dimensions $\tilde{x} = \frac{x}{X_0}$, $\tilde{y} = \frac{y}{Y_0}$, $\tilde{z} = \frac{z}{Z_0}$ et $\tilde{c} = \frac{c}{C_0}$, le système d'équation à résoudre devient pour un

électrolyte contenant un réducteur :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta^2 \tilde{c}}{\delta \tilde{x}^2}(\tilde{x}, \tilde{z}) = -6P_1(\tilde{x}^2 - \tilde{x}) \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{z}}(\tilde{x}, \tilde{z}) \\ \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{x}}(0, \tilde{z}) = P_3[\tilde{c}(0, \tilde{z})e^{\alpha P_2} - P_4(1 - \tilde{c}(0, \tilde{z})e^{-(1-\alpha)P_2})] \\ \tilde{c}(\tilde{x}, 0) = 1 \\ \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{x}}(1, \tilde{z}) = 0 \end{array} \right. \quad (4.15)$$

De façon symétrique, si l'électrolyte contient un oxydant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta^2 \tilde{c}}{\delta \tilde{x}^2}(\tilde{x}, \tilde{z}) = -6P_1(\tilde{x}^2 - \tilde{x}) \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{z}}(\tilde{x}, \tilde{z}) \\ \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{x}}(0, \tilde{z}) = -P_3[(1 - \tilde{c}(0, \tilde{z})e^{\alpha P_2} - P_4\tilde{c}(0, \tilde{z})e^{-(1-\alpha)P_2})] \\ \tilde{c}(\tilde{x}, 0) = 1 \\ \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{x}}(1, \tilde{z}) = 0 \end{array} \right. \quad (4.16)$$

Cette adimensionalisation nous permet d'avoir accès aux quatre paramètres P_1 , P_2 , P_3 et P_4 qui gouvernent complètement l'électrochimie. Ils sont détaillés ci-dessous :

- $P_1 = Pe = \frac{V_m X_0^2}{D_{red} Z_0}$ est le nombre de Peclet. Il représente la compétition entre la diffusion (temps caractéristique = $\frac{X_0^2}{D_{red}}$) et la convection (temps caractéristique = $\frac{Z_0}{V_m}$). Si $Pe \ll 1$, la diffusion domine. Le nombre de Peclet est directement proportionnel au débit Q . C'est le paramètre le plus important à étudier pour comprendre l'hydrodynamique.
- $P_2 = \frac{nF\Delta E}{RT}$ est le ratio entre l'énergie libre fournie par la tension et l'agitation thermique. Ce paramètre permet notamment de tracer les courbes de puissance de la batterie.
- $P_3 = \frac{k_1 X_0}{D_{red}}$ traduit la compétition entre la diffusion et la cinétique de transfert de charge. Si $P_3 \ll 1$, alors la conversion est limitée par la cinétique lente de la réaction.
- $P_4 = \frac{k_{-1}}{k_1}$ dépend de la référence prise.

4.1.2.3 Discrétisation

Le canal est discrétisé de façon à correspondre à une matrice ($n \times m$) avec n , le nombre de pas de taille δx dans l'axe (Ox) et m , le nombre de pas selon la direction (Oz). Nous avons donc les relations :

$$n \text{ pas selon l'axe (Ox)} \Rightarrow n \times \delta x = 1 \quad (4.17)$$

$$m \text{ pas selon l'axe (Oz)} \Rightarrow m \times \delta z = 1 \quad (4.18)$$

Les pas sont indexés par i selon (Ox) et par j selon (Oz). En chaque point du canal, et donc, de la matrice, est calculée une valeur $c(i,j)$ de concentration en réactif. Les valeurs sont calculées point par point. Afin de transformer notre jeu d'équation (4.15) en système

discrétisé, les dérivées premières et secondes sont calculées à partir des approximations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta c}{\delta z}(x, z) \Rightarrow \frac{\delta c}{\delta z}(i, j) = \frac{c(i, j+1) - c(i, j)}{\delta z} \\ \frac{\delta c}{\delta x}(x, z) \Rightarrow \frac{\delta c}{\delta z}(i, j) = \frac{c(i+1, j) - c(i, j)}{\delta x} \\ \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}(x, z) \Rightarrow \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}(i, j) = \frac{\left[\frac{c(i+1, j) - c(i, j)}{\delta x} \right] - \left[\frac{c(i, j) - c(i-1, j)}{\delta x} \right]}{\delta x} = \frac{c(i+1, j) + c(i-1, j) - 2c(i, j)}{(\delta x)^2} \end{array} \right. \quad (4.19)$$

Lorsque l'on discrétise les équations de notre système (4.15), nous obtenons le nouveau système d'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} c(i, j+1) = c(i, j) - \frac{1}{6P_1} \frac{\delta z}{\delta x^2} \frac{c(i+1, j) + c(i-1, j) - 2c(i, j)}{(i\delta x)^2 - i\delta x} \\ c(1, j) = \frac{c(2, j) + P_2\delta x P_4 e^{-(1-\alpha)P_2}}{P_2(e^{\alpha P_2} + P_4 e^{-(1-\alpha)P_2})\delta x + 1} \\ c(i, 1) = 1 \\ c(n, j) = c(n-1, j) \end{array} \right. \quad (4.20)$$

Il s'agit d'une résolution explicite, car le calcul de la concentration au rang j fait intervenir les valeurs de concentrations connues du rang $j-1$. Un schéma implicite signifie que la résolution du pas j se réalise avec des valeurs sur cette même rangée j . C'est une approche beaucoup plus coûteuse en temps et qui nécessite la résolution d'un système linéaire avec inversion de matrice.

4.1.2.4 Stabilité du schéma

Lors de la discrétisation des pas, une contrainte importante est à prendre en compte : il s'agit d'assurer la convergence de la solution par un choix de nombre de pas n et m adéquat. Pour s'assurer de la convergence de la simulation, il faut respecter le critère de Neumann. Celui-ci stipule que la solution calculée par itération $c(i, j)$ est la somme de la solution discrète parfaite $C(i, j)$ et de l'erreur d'arrondi $\epsilon(i, j)$. Comme $c(i, j) = C(i, j) + \epsilon(i, j)$, alors ϵ doit aussi vérifier l'équation discrétisée (4.20). Le critère de Neumann utilise une décomposition de l'erreur en série de Fourier : $\epsilon = \sum_{i,j} e^{ik_x x} e^{jk_z z}$. Par linéarité, chaque terme vérifie la première équation du système (4.20) :

$$\begin{aligned} e^{jk_z(z+\delta z)} e^{ik_x x} &= 1 - \frac{1}{6P_1} \frac{\delta z}{\delta x^2} \frac{(e^{jk_z z} e^{ik_x(x+\delta x)} + e^{jk_z z} e^{ik_x(x-\delta x)} - 2e^{jk_z z} e^{ik_x x})}{(i\delta x)^2 - i\delta x} \\ \Rightarrow e^{jk_z \delta z} &= 1 - \frac{1}{6P_1} \frac{\delta z}{\delta x^2} \frac{(e^{ik_x \delta x} + e^{-ik_x \delta x} - 2)}{(i\delta x)^2 - i\delta x} \\ \Rightarrow e^{jk_z \delta z} &= 1 - \frac{\frac{4}{6P_1} \frac{\delta z}{x^2} \sin\left(\frac{k_x \delta x}{2}\right)}{i\delta x - (i\delta x)^2} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Afin d'avoir une erreur qui converge vers 0 selon z , il est nécessaire d'avoir :

$$\begin{aligned} |e^{jk_z \delta z}| &< 1 \\ \text{soit, } \left| \frac{\frac{4}{6P_1} \frac{\delta z}{x^2} \sin\left(\frac{k_x \delta x}{2}\right)}{i\delta x - (i\delta x)^2} \right| &< 2 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Comme la fonction sinus est bornée, la condition sur les pas s'écrit :

$$\delta z < 3P_1\delta x^2(i\delta x - (i\delta x)^2) \quad (4.23)$$

La condition du δz dépend de l'indice i . Dans le pire des cas, le terme de droite est minimum en $i=1$. On a donc, selon le critère de Neumann :

$$\delta z < 3P_1\delta x^2(\delta x - (\delta x)^2) \quad (4.24)$$

Cette expression montre que δx et δz ne peuvent pas être choisis indépendamment l'un de l'autre. Cette condition sur δz est la plus contraignante et assure la convergence des pas. C'est une condition suffisante mais pas nécessaire. En pratique on prendra $n=20$ points (soit $\delta x=0,05$) et $m=50\,000$ points (soit $\delta z=0,0002$). Ce nombre pourra être ajusté si besoin selon le paramètre P_1 .

4.1.2.5 Sorties du programme

En sortie du programme Matlab, nous avons accès à un profil de concentration en réducteur $c(i,j)$ en chaque point du canal. A partir de cela, on calcule le pourcentage de conversion en calculant l'aire sous la courbe de concentration en sortie de canal $\int \tilde{c}(\tilde{z} = 1, \tilde{x})d\tilde{x}$. L'intensité totale récupérée par l'électrode est calculée par intégration de la densité de courant $j(x=0,z)$ le long de l'électrode. La densité de courant $j(x=0,z)$ à l'électrode vaut d'après (4.12) :

$$j(x = 0, z) = nFD \frac{dc}{dx}(x = 0, z) \quad (4.25)$$

La densité de courant correspond à la dérivée du profil de concentration à l'électrode. En sommant sur toute la longueur et en multipliant par la largeur du canal, il est possible de remonter au courant total réellement récupéré :

$$I = nFDY_0 \int \frac{dc}{dx}(x = 0, z)dz \quad (4.26)$$

En normalisant cette équation, nous obtenons une relation entre le courant normalisé $\tilde{I} = \int \tilde{j}(\tilde{x} = 0, \tilde{z})d\tilde{z} = \int \frac{d\tilde{c}}{d\tilde{x}}(\tilde{x} = 0, \tilde{z})d\tilde{z}$ et le courant réel I en Ampères, récupéré par l'électrode :

$$\boxed{I = \frac{nFDY_0Z_0C_0}{X_0} \int \frac{d\tilde{c}}{d\tilde{x}}(\tilde{x} = 0)d\tilde{z} = \frac{nFDY_0Z_0C_0}{X_0} \tilde{I}} \quad (4.27)$$

Le programme calcule les concentrations $c(i,j)$ en tout point du canal. Le schéma de la figure 4.2 récapitule les informations que l'on peut extraire d'une simulation. De façon visuelle, on peut observer l'évolution de la concentration projetée dans le canal : on vérifie ainsi le bon déroulement du programme et la consommation d'espèce à la surface de l'électrode en $x=0$. On peut aussi présenter l'évolution du profil de concentration selon x pour plusieurs distances z . En $z = Z_0$, l'intégration du profil de concentration nous permet de calculer le rendement de conversion au bout du canal. Enfin, le calcul de la pente à l'origine pour chaque profil de concentration permet d'avoir accès à la densité de courant et donc au courant total normalisé \tilde{I} par intégration selon z .

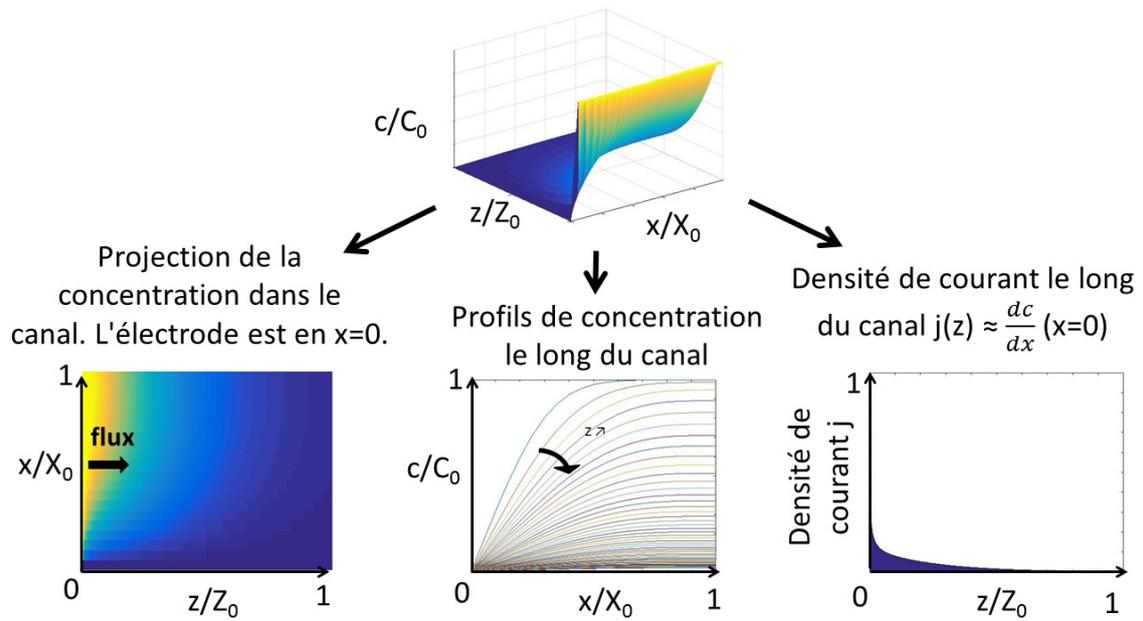


FIGURE 4.2: Procédure d'analyse des résultats à partir de l'obtention du profil de concentration (exemple pour un débit de $10 \mu\text{L}/\text{min}$) : obtention du courant et des profils de concentration dans le canal.

Quelques exemples de profils de concentration sont présentés sur la figure 4.3. Le débit imposé augmente du haut vers le bas. On observe notamment l'apparition d'une couche de déplétion proche de l'électrode pour les hauts débits. Le réactif se fait consommer à l'électrode comme le montrent les profils de concentration selon x pour différentes distances z dans le canal. L'hydrodynamique sera expliquée plus en détail à la partie 4.3.1.

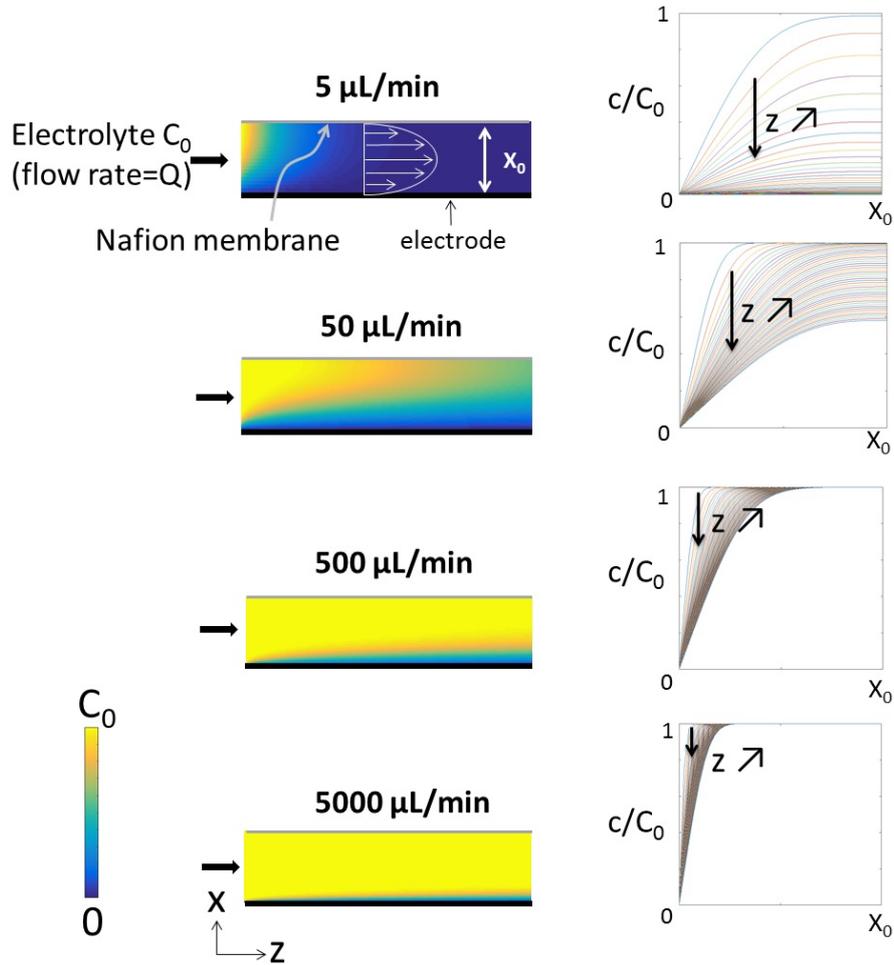


FIGURE 4.3: Profils de concentration d'un composé redox soluble, converti à la surface d'une électrode, à différents nombres de Peclet. De haut en bas, $P_1=0.33$ ($5 \mu\text{L}/\text{min}$), $P_1=3.3$ ($50 \mu\text{L}/\text{min}$), $P_1=33$ ($500 \mu\text{L}/\text{min}$) and $P_1=333$ ($5000 \mu\text{L}/\text{min}$). Une surtension de 0.2 V est appliquée donc, en première approximation, l'espèce est consommée en totalité à la surface de l'électrode en $x=0$.

4.2 Matériel et méthodes

Après avoir détaillé le modèle pour la compréhension de la conversion en flux dans un canal, nous allons comparer les résultats avec les expériences réalisées sur une batterie en flux hexacyanoferrate/iode.

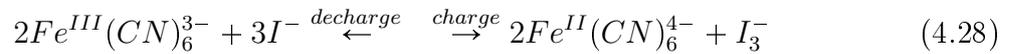
4.2.1 Préparation des électrolytes

Pour réaliser une batterie en flux modèle, il nous faut d'abord choisir un composé redox pour l'anolyte et le catholyte. L'objectif étant de comparer le modèle à l'expérience, la performance n'est pas la priorité. Le choix des espèces redox est plutôt orienté de façon à limiter au maximum le coût et la dangerosité des électrolytes. Nous écartons ainsi les couples du vanadium, du cérium $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, du chrome $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ et du brome Br_2/Br^- , car, même s'ils offrent de très bonnes performances dans les batteries en flux, ils sont chers, toxiques pour la plupart et solubles uniquement dans l'acide sulfurique. Finalement, nous optons pour un catholyte constitué d'iode avec le couple triiodure $\text{I}_3^-/\text{iodure } \text{I}^-$ de potentiel standard $E^0 = 0.54 \text{ V}$ vs ESH. L'anolyte est constitué du couple ferri-cyanure $\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6^{3-}/$ ferrocyanure $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}_6^{3-}$ avec un potentiel standard de $E^0 = 0.36$

V vs ESH. Les deux couples sont stables dans l'eau sous leur forme à la fois d'oxydant et de réducteur ce qui permet de réaliser des charges ou des décharges d'électrolytes. Les espèces ont l'avantage d'être colorées ce qui permet une bonne visualisation de la conversion. Elles sont peu toxiques et solubles dans l'eau.

La préparation des électrolytes est élémentaire. Les composés sont simplement dissouts dans une solution à 1 M de Na_2SO_4 . Les composés sont commerciaux et listés ci-après : iodure de potassium (Prolabo, RP Normapur, analytical reagent 99.8%), ferricyanure de potassium $K_3Fe^{III}(CN)_6$ (Potassium hexacyanoferrate(III), ReagentPlus 99% Sigma Aldrich), ferrocyanure de potassium $K_4Fe^{II}(CN)_6$ (Acros organics, potassium ferrocyanide trihydrate 99+%) et triiodure (Fluka analytical, 0.5M iodine solution). L'ajout de sel Na_2SO_4 (ACS reagent > 99% anhydrous, granular, Sigma Aldrich) permet d'améliorer la conductivité ionique des électrolytes. Pour les expériences, les électrolytes ont une concentration en espèce redox prise entre 0.002 M et 0.1 M environ. Ces concentrations sont bien en deçà des limites de solubilité afin d'être sûr de n'avoir aucun risque de précipitation et une bonne conductivité grâce au sel Na_2SO_4 .

Avec l'utilisation de ces espèces en solution, la réaction entre l'anolyte et la catholyte est la suivante :



La force électromotrice standard de la batterie F_{em}^0 vaut $F_{em}^0 = E^0(I_3^-/I^-) - E^0(Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}) = 0,18$ V. Les coefficients de diffusion sont mentionnés dans la littérature, dans l'eau à 25°C, en régime de dilution infinie : $D(I^-) = 1.04 \times 10^{-9} m^2/s$ [172], $D(Fe^{III}(CN)_6^{3-}) = 8.9 \times 10^{-10} m^2/s$ [171], $D(Fe^{II}(CN)_6^{4-}) = 7.8 \times 10^{-10} m^2/s$ [171] and $D(I_3^-) = 1.07 \times 10^{-9} m^2/s$ [173]. Comme 1 M de sel est ajouté dans les électrolytes, l'hypothèse d'un régime dilué n'est plus valable. Dans la simulation, on trouvera en effet, des valeurs un peu inférieures. La connaissance de ces coefficients de diffusion de référence permet cependant de vérifier que les valeurs de coefficient de diffusion trouvées par la simulation sont cohérentes.

4.2.2 Montage millifluidique de la batterie

L'anolyte et le catholyte sont utilisés dans un montage millifluidique de batterie entièrement réalisé au CRPP. Le principe du dispositif est présenté sur la figure 4.4. La cellule est divisée en deux parties identiques : un compartiment anodique et cathodique. Chaque compartiment est constitué d'un canal creusé dans du PMMA. Les deux parties sont jointes ensemble par six vis en inox. L'étanchéité est assurée par un joint torique. Entre les deux compartiments est placée en sandwich une membrane Nafion 117 (183 μm d'épaisseur, Fuel Cell) afin d'assurer la conductivité ionique entre les deux canaux d'anolyte et de catholyte via les ions Na^+ du sel. La membrane est préalablement bouillie pendant 1 h dans une solution à 1 M d'acide sulfurique puis dans une solution d'eau oxygénée à 3% (v/v). Une électrode de dimension 3 cm x 10 mm, découpée dans du papier carbone (Tray Paper 120, Full Cell, 320 μm), tapisse le fond du canal et joue de rôle de collecteur de courant. L'électrode est liée au circuit extérieur par un fil électrique de cuivre collé à l'électrode par une colle époxy conductrice d'argent (Radio Spare). La zone de conversion électrochimique est donc l'espace du canal sous l'électrode. Cette zone correspond à un volume $V = X_0 * Y_0 * Z_0 = 0.680$ mm x 10 mm x 3 cm. Ces valeurs seront utilisées dans la simulation Matlab. Les fils électriques sont connectés à un potentiostat (CH instrument 600E) en configuration deux électrodes. L'anolyte et le catholyte sont injectés avec un pousse-seringue (Harvard PHD 4400 Hpsi).

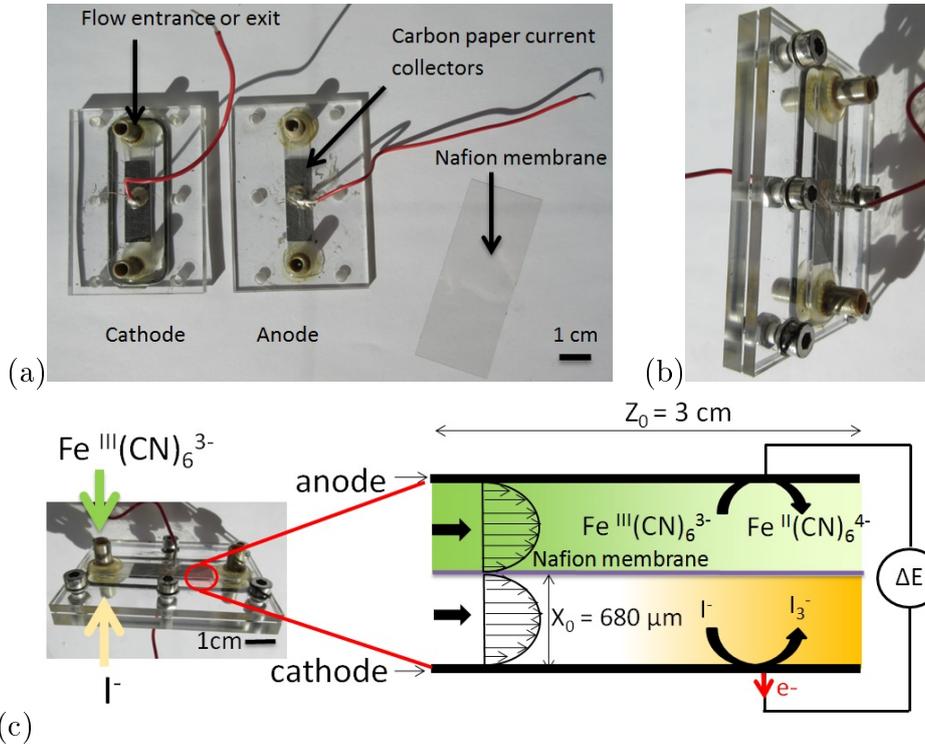


FIGURE 4.4: Cellule microfluidique expérimentale utilisée pour la réalisation de la batterie en flux. a) Parties séparées b) Cellule assemblée (c) Principe de fonctionnement d'une batterie hexacyanoferrate/iode lors de l'application d'une tension entre les deux électrodes.

En calculant le nombre de Reynolds associé à cette géométrie, $Re = \frac{\rho Q}{Y_0 \eta}$, on obtient des valeurs très inférieures à 1 pour des débits Q de 10 000 à $1 \mu\text{L}/\text{min}$. Ainsi, cette géométrie respecte l'hypothèse d'un flux laminaire. Les électrolytes ayant la viscosité de l'eau, on considérera bien que l'on est dans une situation d'écoulement de Poiseuille dans le canal. De plus, comme la largeur Y_0 vaut au moins dix fois l'épaisseur X_0 , nous sommes dans l'hypothèse du régime de lubrification. La géométrie réalisée respecte bien les hypothèses de la modélisation Matlab.

4.2.3 Caractérisations préliminaires des électrolytes

Tout d'abord, les électrolytes de $Fe^{II}CN_6^{4-}$ et de I^- ont été testés en voltampérométrie sur une électrode de carbone vitreux (figure 4.5). La forme du voltampérogramme du ferrocyanure présente une allure réversible avec une faible surtension entre les pics d'oxydation et de réduction : $E_{pp} = 0.15 \text{ V}$. Pour l'iode, le pic d'oxydation présente en fait deux pics : l'un à $E=0.48 \text{ V}$ et l'autre à $E=0.51 \text{ V}$ (% Ag/AgCl). D'après la littérature, il est possible que ce soit dû à la formation du diiode I_2 qui peut venir aussi de l'oxydation de l'iodure : $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ à un potentiel légèrement différent du triiodure [174]. La forme du voltampérogramme est peu réversible avec une forme des pics non symétrique entre l'oxydation et la réduction. Le voltage E_{pp} vaut 0.2 V ce qui signifie que la cinétique de transfert de charge est plus lente que pour le ferrocyanure. En particulier, d'après la littérature [175], la réduction du triiodure est connue pour avoir une cinétique lente.

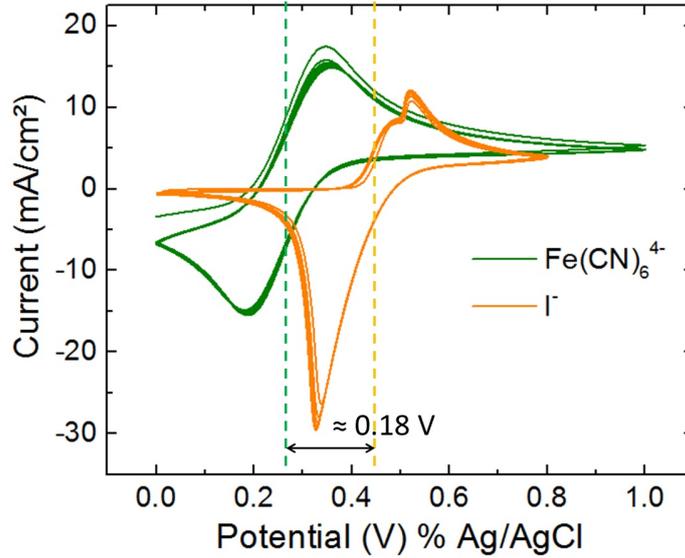
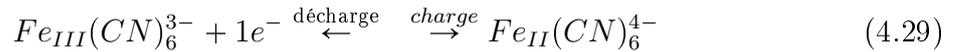


FIGURE 4.5: Voltampérommes des électrolytes contenant $0.1M$ de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ ou $0.033 M$ de I^- . 10 cycles à $100 mV/s$ sont réalisés sur une électrode de carbone vitreux. Les électrolytes contiennent $1 M$ de Na_2SO_4 .

4.2.4 Tracé des courbes d'intensité et de puissance

Afin de comprendre la conversion en flux après un passage sous l'électrode, plusieurs types de courbes sont tracées et comparées avec la simulation : l'intensité en fonction du nombre de Peclet (donc du débit) et les courbes de puissance (puissance vs intensité). Pour toutes ces courbes, nous allons nous placer dans le cas où la réaction limitante est la demi-réaction du ferricyanure. Pour ce faire, on s'assurera d'être dans un large excès d'iode dans le catholyte. La demi-réaction est la suivante et pourra être étudiée de façon symétrique en charge ou en décharge :



Le couple $Fe^{III}CN_6^{3-}/Fe^{II}CN_6^{4-}$ est en effet plus facile à étudier : c'est un couple rapide bien connu de la littérature. De plus, la couleur verte de $Fe^{III}CN_6^{3-}$ est également facile à suivre par spectroscopie UV visible. Le couple I_3^-/I^- a moins d'avantages : il est moins réversible comme le suggère le voltampérogramme de la figure 4.5 et la couleur brune de I_3^- est photosensible. On notera cependant que l'étude de la cinétique partie 4.13 se fera sur le couple de l'iode en raison de la cinétique lente de la réduction de I_3^- . On étudiera alors la demi-réaction du catholyte avec un large excès de ferricyanure à l'anode :



Pour tracer les courbes d'intensité en fonction du débit, l'anolyte et le catholyte d'iode sont injectés avec un pousse-seringue dans le montage de la figure 4.4. Une tension est imposée entre l'anode et la cathode pour forcer la réaction de charge ou de décharge. Comme l'iode est en large excès, nous supposons que la tension de la cathode est fixe et égale au potentiel standard du couple $E^0(I_3^-/I^-) = 0,54 V$. Ce sera donc notre référence E_{ref} . Cette situation diffère du cas idéal où l'on a une électrode de référence de type Ag/AgCl comme pour [169]. Néanmoins, la situation étudiée ici est plus réaliste et correspond à une vraie batterie en flux où l'on a un catholyte et un anolyte. Le courant est mesuré en montage deux électrodes avec un potentiostat CH Instrument 600E pour plusieurs débits.

Le courant est positif dans le cas de la charge et négatif dans le cas de la décharge. Pour les débits rapides (10 000 $\mu\text{L}/\text{min}$), un temps de stabilisation du courant de quelques secondes est suffisant. Pour les très faibles débits (1 $\mu\text{L}/\text{min}$), la mesure se fait sur une nuit. Ce temps de stabilisation correspond théoriquement au temps de passage sous l'électrode. Il est de 2 s pour 10 000 $\mu\text{L}/\text{min}$ et de 5 h pour 1 $\mu\text{L}/\text{min}$. Un exemple de mesure est présenté sur la figure 4.6a) : des plateaux de courants sont visualisés pour plusieurs débits lors de la charge de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6^{3-}$. Afin de comparer avec la simulation Matlab, le débit est transformé en nombre de Peclet via la formule suivante : $Pe = \frac{V_m X_0^2}{DZ_0} = \frac{QX_0}{DY_0Z_0}$ avec Q le débit. Le courant I est aussi normalisé selon l'équation (4.27) : $I = \frac{nFDY_0Z_0C_0}{X_0} \tilde{I}$. Les notations sont détaillées dans la partie 4.1.2

Afin de suivre la conversion selon le débit imposé, l'anolyte est suivi par spectrométrie visible (UNICAM) dans une cuve en plexiglas (Kartell) de 2 mL à la longueur d'onde $\lambda=420$ nm. Cette valeur correspond au pic d'absorption de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6^{3-}$. Afin d'éviter tout biais de mesure par dilution, l'anolyte est très peu concentré 0.002 M, et directement passé au spectromètre pendant les mesures de courant. Un ensemble de courbes d'absorbance relevées à plusieurs débits est présenté sur la figure 4.6b). On visualise la charge du ferricyanure $\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6^{3-}$. Celui-ci perd sa coloration verte en sortie de canal car il est converti en ferrocyanure $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}_6^{4-}$, incolore. Cette décoloration est d'autant plus importante que le débit est faible : quasiment tout le réactif a pu être converti.

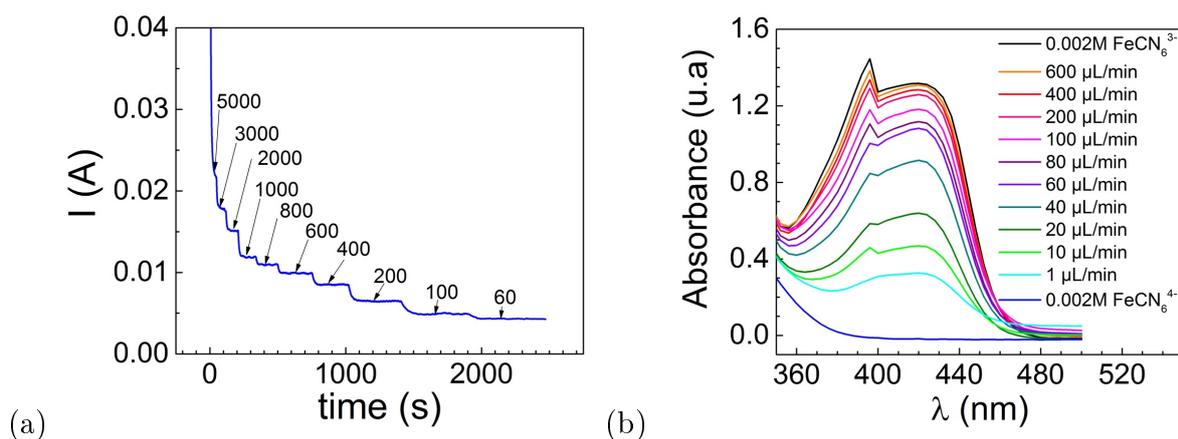


FIGURE 4.6: Données expérimentales obtenues lors de la charge du ferricyanure. (a) Intensité mesurée pour plusieurs débits (indiqués à chaque plateau en $\mu\text{L}/\text{min}$) pour une tension ΔE de 0,3 V entre l'anode et la cathode (b) Courbes d'absorbance de l'anolyte $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en sortie du canal après conversion à différents débits. La concentration initiale en ferricyanure est de 0,002 M.

Afin d'enregistrer les courbes de puissance, cette fois, c'est le débit qui est fixé et c'est le voltage ΔE entre l'anode et la cathode qui varie. Les paliers en courant sont mesurés après une durée de stabilisation variable selon le débit (20 s pour un débit de 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 500 s pour un débit de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$). Un exemple de mesures expérimentales est présenté sur la figure 4.7 pour un débit de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ en charge. Comme la tension appliquée est de plus en plus élevée, la conversion est favorisée et donc le courant de charge augmente. A chaque changement de consigne en tension, un pic de polarisation apparaît.

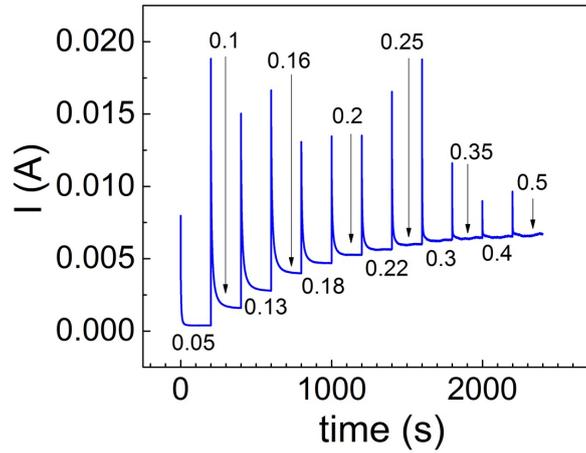


FIGURE 4.7: *Intensité de charge du ferricyanure mesurée pour un débit fixé de $10\mu\text{L}/\text{min}$ et pour plusieurs tensions appliquées (valeurs en V indiquée à chaque plateau). La concentration initiale en ferricyanure est de 0.1 M .*

4.3 Résultats sur les électrolytes classiques

4.3.1 Effet du flux et distinction de deux régimes hydrodynamiques

Etude de la charge du ferricyanure On étudie, sur la figure 4.8, l'intensité de la réaction de charge du ferricyanure : $Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e^- \xrightarrow{\text{charge}} Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ à différents débits. A la cathode est introduit un large excès d'ions iodure I^- . Afin de provoquer la charge de la batterie, une différence de tension de $E(I^-) - E(Fe^{III}CN_6^{3-}) = 0.3\text{ V}$ est appliquée entre l'anode et la cathode. L'iodure étant en excès, le potentiel du catholyte est pris comme référence à la valeur de son potentiel standard : $E_{ref} = E^0(I_3^-/I^-) = 0,54\text{ V}$. Pour se ramener aux notations de l'équation (4.11) de la simulation, $\Delta E = E(Fe^{III}CN_6^{3-}) - E_{ref} = -0,3\text{ V}$. E^0 est le potentiel standard du couple étudié à savoir $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$. Celui-ci vaut $E^0 = 0,36\text{ V}$. Le seul paramètre d'ajustement du modèle est le coefficient de diffusion du ferrocyanure. Il est pris égal à $D(Fe^{III}(CN)_6^{3-}) = 6 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$. X_0 , Y_0 et Z_0 valent respectivement $680\ \mu\text{m}$, 1 et 3 cm. $n=1$ est le nombre d'électrons de la demi-équation du ferricyanure et la concentration initiale en ferrocyanure est $C_0 = 0,066\text{ M}$. La valeur de k_0 est prise égale à $0,01\text{ m/s}$. Nous verrons dans la partie cinétique, qu'il n'est pas nécessaire de connaître précisément cette valeur. En effet, dans le cas d'une cinétique rapide, k_0 n'a aucun effet pour des valeurs supérieures à 10^{-5} m/s (cf figure 4.13). La comparaison entre la simulation et l'expérience est présentée figure 4.8c). Pour des raisons de clarté, le courant est présenté en valeur absolue car son signe dépend de la connectique électrique choisie.

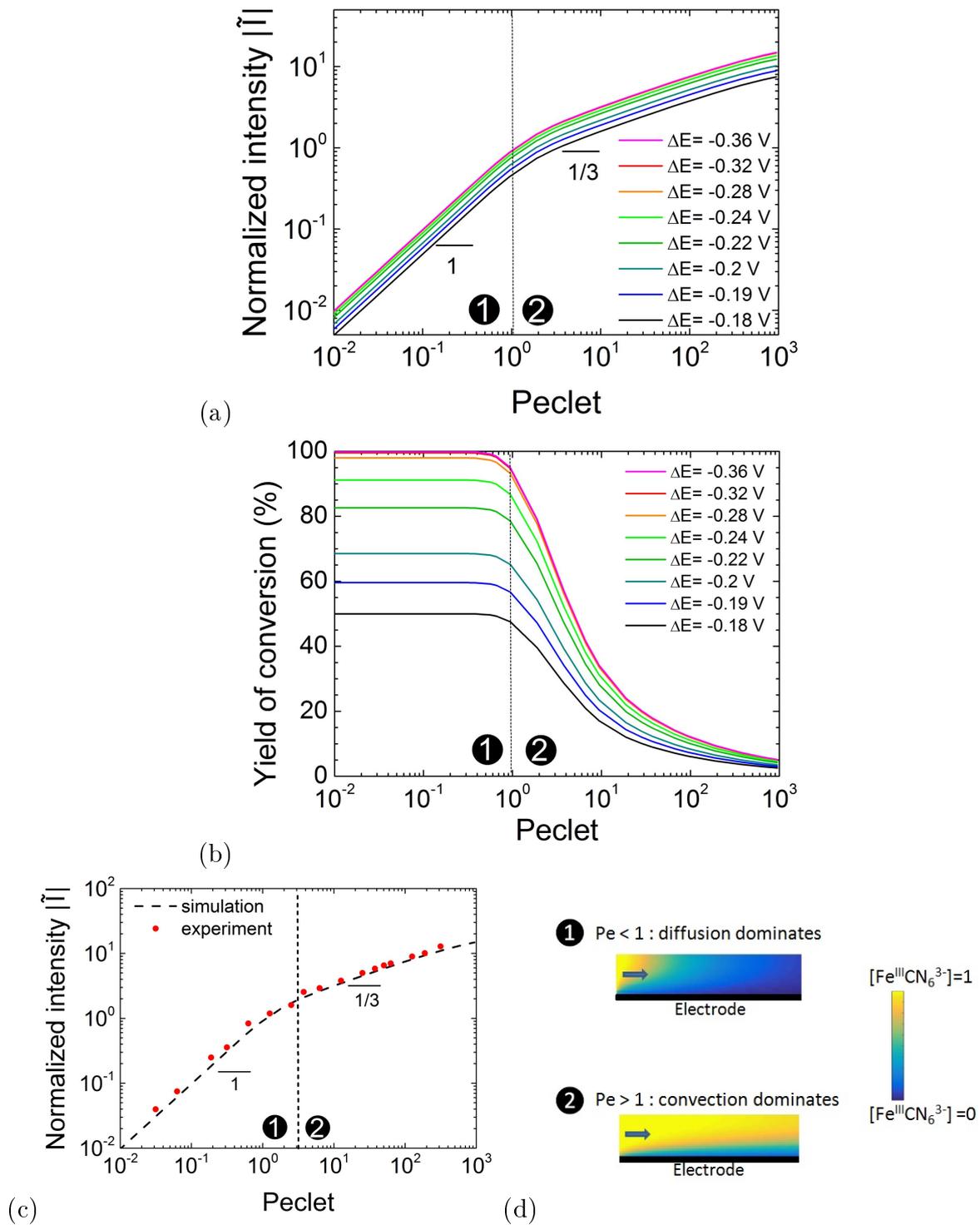


FIGURE 4.8: a) Courbes d'intensité normalisée \tilde{I} simulées en fonction du nombre de Peclet pour différentes valeurs de ΔE . b) Taux de conversion simulés en fonction du nombre de Peclet pour différentes valeurs de ΔE . c) Comparaison de l'intensité avec l'expérience. Le courbe expérimentale est celle de la réaction de charge du ferricyanure : $Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e^- \xrightarrow{\text{charge}} Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ avec $[Fe^{III}(CN)_6^{3-}] = 0.066$ et $[I^-] = 0.5$ M. $\Delta E = -0.3$ V. X_0 , Y_0 et Z_0 valent respectivement $680 \mu\text{m}$, 1 cm et 3 cm, ce sont les dimensions du canal sous l'électrode. $n=1e^-$. $k_0=0.01$ m/s. Valeur ajustée : $D(Fe^{III}(CN)_6^{3-}) = 6 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$. d) Profils de concentration selon les deux régimes : pour $Pe < 1$ et $Pe > 1$. Exemples d'images simulées à $Pe = 0.1$ et $Pe = 100$.

Sur les figures 4.8a) et b), un ensemble de courbes simulées en intensité normalisée et

en rendement de conversion sont présentées selon le nombre de Peclet (flux) pour différentes surtensions ΔE . Deux régimes hydrodynamiques sont présents : à Peclet inférieur et supérieur à 1. La limite est marquée par un changement de pente sur les courbes d'intensité et une chute du taux de conversion à hauts Peclets. $Pe=1$ marque la limite entre le régime dominé par la diffusion (régime 1) et le régime dominé par la convection (régime 2). Ces régimes peuvent être compris par des lois d'échelle.

Pour le premier régime, à bas Peclet, la diffusion domine et laisse le temps à toutes les espèces redox de diffuser au contact de l'électrode. La situation correspond au profil simulé en haut de la figure 4.8d). En sortie du canal, toutes les espèces ont été converties, ce qui explique le plateau de taux de conversion sur la figure 4.8b) aux bas Peclets. La valeur du plateau est uniquement dépendante de la valeur ΔE de la batterie et ne dépend pas du flux. Si l'on impose une tension de batterie $|\Delta E| = F_{em}^0 = 0.18$ V, alors on a une conversion de seulement 50% avec autant de ferricyanure que de ferrocyanure. Cette constatation est cohérente avec la formule de Nernst. En revanche, si l'on force la conversion en imposant $|\Delta E| \gg F_{em}^0$, alors le courant est maximal avec un taux de conversion de 100%. Au niveau de l'intensité normalisée, sur la figure 4.8a), on a une relation $I \propto Pe$. Ce résultat est prévisible s'il on considère que l'intensité réelle $I = \frac{nFDY_0Z_0C_0}{X_0} \tilde{I}$ est exactement égale à la quantité de charge entrant dans le canal par unité de temps : $QnFC_0$. Q est le débit et peut être relié à la vitesse moyenne V_m par la relation $Q = V_m X_0 Y_0$. Après simplification, on obtient $\tilde{I} = \frac{V_m X_0^2}{D Z_0}$ ce qui correspond au nombre de Peclet. La relation $I=Pe$ est exacte si l'on considère une conversion de 100%. D'un point de vue plus général, $I = rPe$ avec r le taux de conversion dépendant de ΔE .

Lorsque le débit augmente, la convection devient plus importante que la diffusion. Une couche de déplétion en réducteur se forme à la surface de l'électrode et la conversion est incomplète à la sortie du canal. La situation est celle du profil simulé en bas de la figure 4.8d). Sur la figure 4.8 a), le courant varie comme $\tilde{I} \propto Pe^{1/3}$. Cette loi d'échelle a été confirmée par les travaux de Newmann et plus récemment ceux de [176]. En ce qui concerne le taux de conversion figure 4.8b), celui-ci chute brutalement pour des nombres de Peclet supérieurs à 1. Il atteint à peine 10% pour des nombres de Peclets supérieurs à 100. L'effet de la surtension est moins visible mais l'on a toujours plus de conversion lorsque $|\Delta E|$ est élevé.

La comparaison entre la simulation et l'expérience est présentée sur la figure 4.8c). On note un très bon accord entre la simulation et les expériences au niveau de l'intensité normalisée.

Pour compléter l'étude, plusieurs courbes d'intensité sont présentées sur la figure 4.9 pour différentes concentrations initiales en ferricyanure ($C_0=0,1$ M, 0,033 M et 0,002 M) et deux épaisseurs de canaux $X_0=680 \mu m$ ou $X_0 = 4,680$ mm. Le but n'est pas tant ici, de montrer que la simulation concorde avec la pratique mais surtout de montrer que l'étude en paramètres adimensionnés permet de s'affranchir de la géométrie du canal et de la concentration des espèces notamment. Cette remarque est cruciale car cela sous-entend qu'il est possible d'utiliser la simulation comme modèle prédictif de la puissance pour n'importe quelle batterie en flux millifluidique. L'intensité est présentée avant normalisation (figure 4.9a) et après normalisation (figure 4.9b). Lorsque l'intensité est normalisée avec la formule $I = \frac{nFDY_0Z_0C_0}{X_0} \tilde{I}$, toutes les courbes se superposent et sont en accord avec la simulation. Pour les canaux plus épais $X_0 = 4,680$ mm, l'hypothèse d'un écoulement 2D est discutable car le ratio $Y_0/X_0 \approx 2$. Néanmoins, les points expérimentaux restent quand même proches de la simulation.

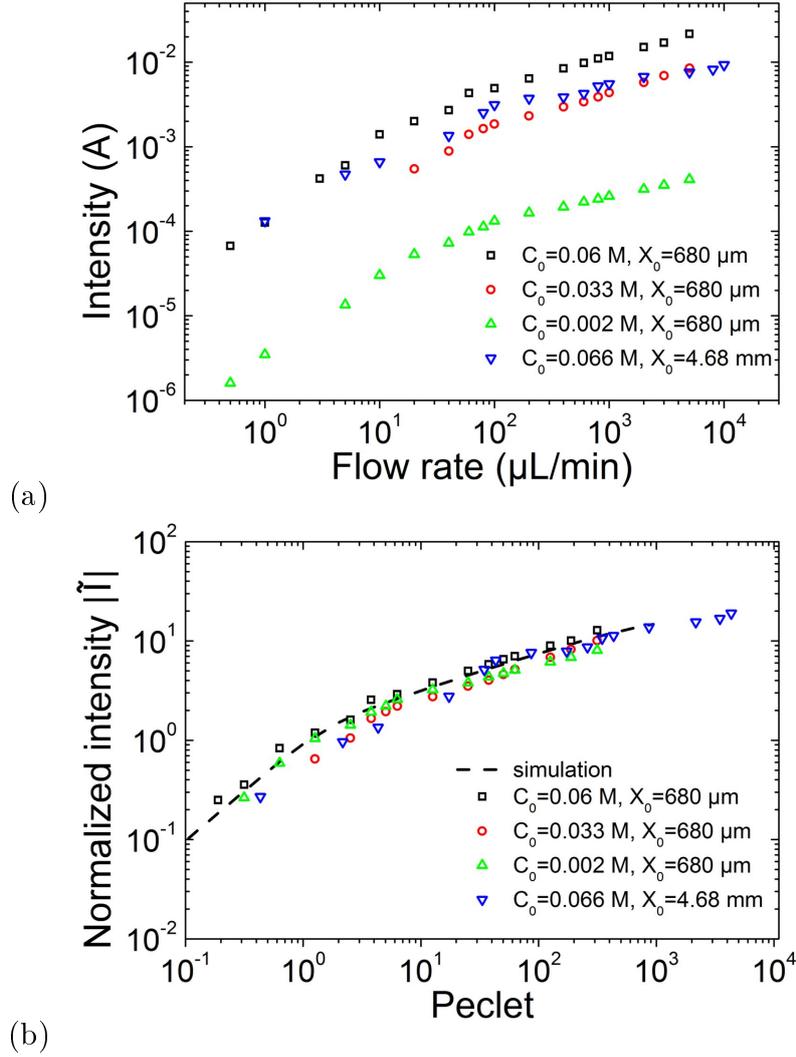


FIGURE 4.9: a) Intensité mesurée en fonction du débit pour la réaction de charge du ferricyanure : $Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e^- \xrightarrow{\text{charge}} Fe^{II}(CN)_6^{4-}$. Différentes concentration initiales en ferricyanure sont testées $C_0=0.002, 0.033$ ou 0.066 M ainsi que deux épaisseurs de canaux $X_0=680\ \mu\text{m}$ ou 4.68 mm . La concentration en ions iodure est au moins cinq fois supérieure à celle du ferricyanure. b) Normalisation des courbes et comparaison avec la simulation (même paramètres que la figure 4.8).

Etude de la décharge du ferrocyanure Jusque-là, nous avons démontré que la simulation était en accord avec la réaction de charge du ferricyanure. Nous allons voir ici que l'accord est aussi bon avec la décharge d'un électrolyte de ferrocyanure : $Fe^{II}(CN)_6^{4-} \xrightarrow{\text{décharge}} Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e^-$. Afin de provoquer la décharge de la batterie, une différence de tension $\Delta E = (I_3^-) - E(FeCN_6^{4-}) = -0,06\text{ V}$ est appliquée entre l'anode et la cathode. Nous avons néanmoins besoin de modifier E_{ref} . En effet, à la charge, la transformation $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ de la cathode est connue comme étant rapide [175]. Comme l'iode était en large excès, l'hypothèse qui consiste à prendre $E_{ref} = E^0(I_3^-/I^-) = 0.54\text{ V}$ était vérifiée. En revanche, pour la décharge, la réaction à la cathode $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ est lente. Comme l'iode est en excès, le potentiel de la cathode est bien quasi-fixe mais ne peut pas être égale à son potentiel standard. Ici, nous sommes obligés de modifier E_{ref} . Pour des valeurs $D(Fe^{II}CN_6^{4-}) = 4 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ et $E_{ref} = 0,45\text{ V}$, le modèle se superpose

parfaitement avec l'expérience tant au niveau de l'intensité normalisée que du taux de conversion en fonction du Peclet. Sur la figure 4.10a), on retrouve les deux régimes à bas et hauts Peclet détaillés au paragraphe précédent. La figure 4.10b) présente l'évolution du taux de conversion (mesuré par absorbance de l'électrolyte) en fonction du Peclet. L'accord est aussi très bon. On note une chute de la conversion vers $Pe=1$, comme pour les courbes simulées de la figure 4.8b).

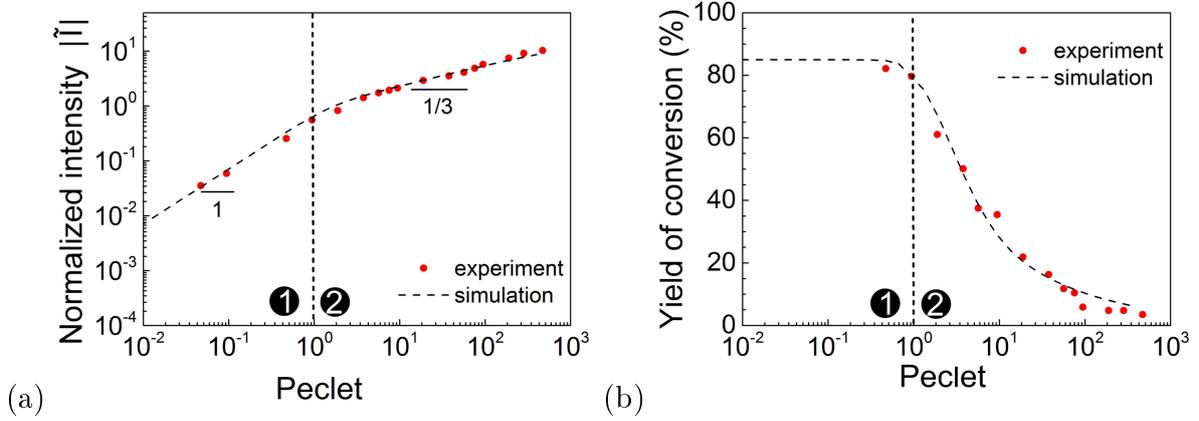


FIGURE 4.10: a) Intensité normalisée \tilde{I} en fonction du nombre de Peclet et b) taux de conversion en fonction du Peclet. Les courbes expérimentales sont celles de la réaction de décharge du ferrocyanure : $Fe^{II}(CN)_6^{4-} \xrightarrow{\text{décharge}} Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e^-$ avec $[Fe^{II}(CN)_6^{4-}] = 0.002 M$ et $[I_3^-] = 0.03 M$. Les points expérimentaux sont comparés avec la simulation. $\Delta E = -0.06V$. X_0, Y_0 et Z_0 valent respectivement $680 \mu m, 1 cm$ et $3 cm$. $n=1e^-$. $k_0=0.01 m/s$. Valeurs ajustées : $D(Fe^{II}(CN)_6^{4-}) = 4 \times 10^{-10} m^2/s$, $E_{ref} = 0.45 V$.

Extension du modèle : simulation du courant après x passages sous l'électrode

Grâce à la simulation, nous connaissons la quantité de courant normalisée et le taux de conversion après un passage sous l'électrode. Par itération successive, nous pouvons donc en déduire la courbe du courant après x passages sous l'électrode et ainsi caractériser une batterie en flux de façon complète. Le graphe 4.11 présente les courbes d'intensité simulées pour la décharge de 0.1 M de ferrocyanure pour un grand nombre de passage sous l'électrode. Lorsque le débit est très grand ($400 \mu L/min$), la conversion est très faible, ce qui maintient une forte intensité pendant longtemps. On a un courant inférieur à 1 mA, c'est à dire une décharge quasi-complète, au bout de 45 cycles. Pour un débit de $40 \mu L/min$, il suffit de 3 passages pour convertir tout le ferrocyanure. Bien que l'application d'un fort débit semble favorable à la récupération de beaucoup de courant, il faut garder à l'esprit qu'une partie de cette énergie est consommée dans la puissance de pompe.

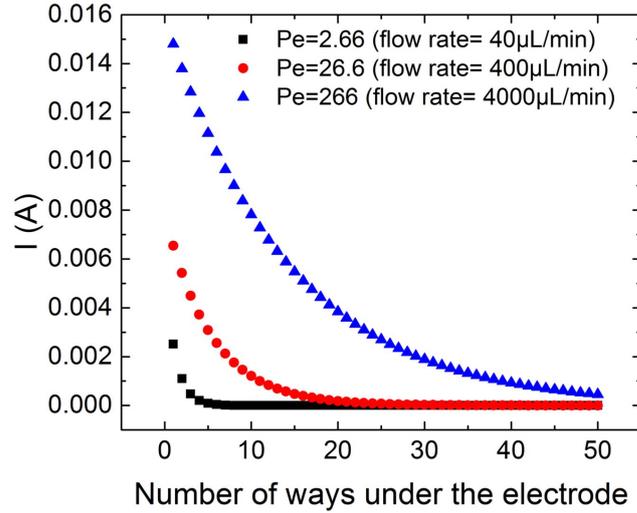


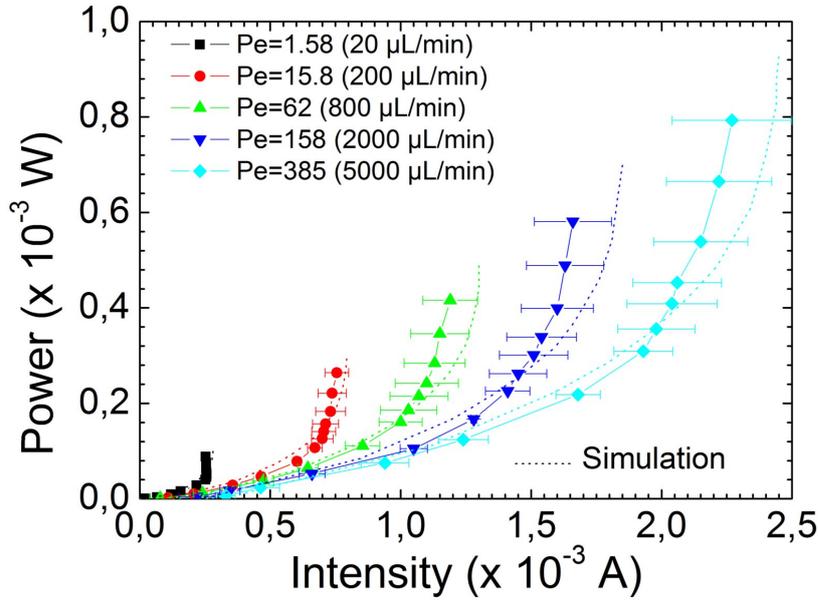
FIGURE 4.11: Simulation de la courbe d'intensité de décharge du ferrocyanure en fonction du nombre de passages de l'électrolyte sous l'électrode pour plusieurs débits. X_0 , Y_0 et Z_0 valent respectivement $680 \mu\text{m}$, 1 cm et 3 cm . $D = 4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $n=1$. La concentration initiale est prise arbitrairement à 0.1 M . $\Delta E = -0.04 \text{ V}$.

4.3.2 Courbes de puissance

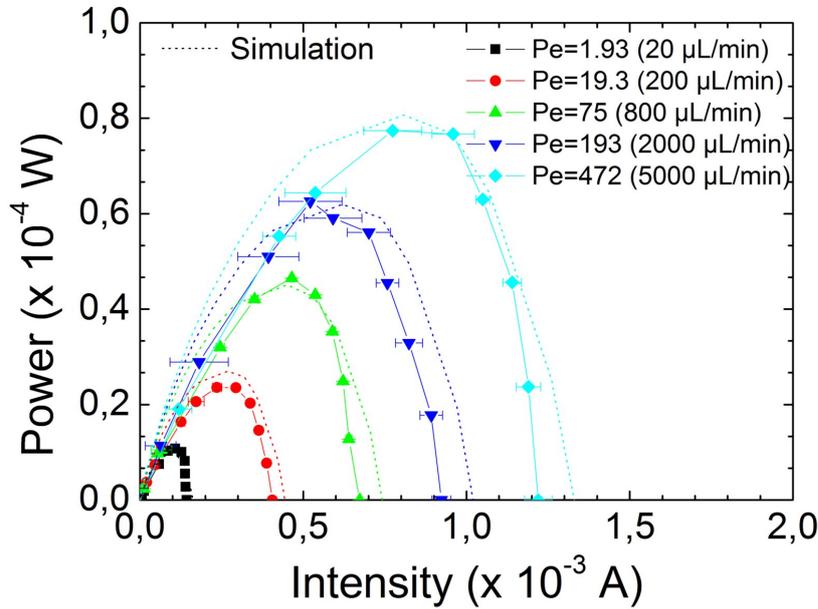
Afin d'aller plus loin dans la comparaison modèle/expérience, les courbes en puissance de la batterie hexacyanoferrate/iode sont présentées à la charge et à la décharge sur les figures 4.12a) et b). Les paramètres d'ajustement du modèle sur les courbes expérimentales sont identiques à ceux pris pour les courbes d'intensité à savoir $D(\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6^{3-}) = 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour la charge du ferricyanure et $D(\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}_6^{4-}) = 4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ avec $E_{ref} = 0.45 \text{ V}$ ($\neq E^0(I_3^-/I^-)$) pour la décharge du ferrocyanure. A la cathode, nous avons toujours l'iode en large excès. La correspondance entre les courbes simulées et expérimentales est très bonne à la fois en charge et en décharge comme visualisé sur la figure 4.12.

En charge (figure 4.12a), la puissance est une puissance consommée. On applique une tension de batterie ΔE de plus en plus grande par rapport à F_{em}^0 . Le courant I augmente jusqu'à un courant limite qui dépend du débit. Ce courant limite provient d'une limitation par transfert de masse de la relation de Butler-Volmer comme vu précédemment à la partie 1.2.3. Globalement, on a donc une puissance $\Delta E \times I$ uniquement croissante.

Pour la décharge (figure 4.12b), la puissance est une puissance produite. L'allure des courbes est en cloche car lorsque l'on décharge la batterie, on applique une tension de batterie ΔE de plus en plus faible par rapport à F_{em}^0 . Comme le courant est une fonction croissante, la puissance présente un maximum. Dans les travaux sur les batteries, on présente plutôt les courbes de décharge mais, ici, cela permet de montrer, que le modèle est cohérent à la fois en charge et en décharge.



(a)



(b)

FIGURE 4.12: Courbes de puissance à la charge (a) et la décharge (b) de la batterie hexacyanoferrate/iode. En charge $[Fe^{III}(CN)_6^{3-}] = 0.01 M$ et $[I^-] = 0.1 M$. En décharge, $[Fe^{II}(CN)_6^{4-}] = 0.007 M$ et $[I_3^-] = 0.1 M$. Les courbes sont montrées à plusieurs débits : $20 \mu L/min$, $200 \mu L/min$, $800 \mu L/min$, $2000 \mu L/min$, $5000 \mu L/min$ et comparées avec la simulation.

L'effet du flux sur la puissance est important : plus l'on augmente le nombre de Peclet via le flux, plus la puissance dépensée ou produite est importante. Cette observation est logique car l'intensité est toujours une fonction croissante du Peclet d'après la figure 4.8. Sur le graphique de la décharge figure 4.12b), le pic de puissance passe de $10 \mu W$ pour $20 \mu L/min$ à $80 \mu W$ pour $5000 \mu L/min$. Pour une électrode de $3 cm^2$, cela correspond à des densités de $3,3$ et $25 \mu W/cm^2$. Sur ces graphiques, la chute ohmique est négligée. Ce choix peut être validé considérant les ordres de grandeur des différentes résistances qui interviennent entre la cathode et l'anode : $R = R_{\text{connexion électrique}} + R_{\text{membrane Nafion}} + R_{\text{conduction ionique}}$. $R_{\text{connexion électrique}}$ est la résistance des fils et des électrodes. Le papier carbone ayant une très bonne conductivité, celle-ci ne dépasse pas 2Ω . La contribution de

la résistance ionique peut être estimée connaissant la géométrie du canal et la conductivité des électrolytes contenant 1 M de Na_2SO_4 . A cette concentration, la conductivité du sel est de 42 S/m, ce qui donne une valeur de résistance inférieure à 1 Ω . Enfin, la conduction de la membrane Nafion pour les protons est de 10 S/m d'après les informations du fabricant. Pour les ions Na^+ , la conduction est environ 5 fois inférieure selon [177], ce qui nous donne une résistance de la membrane $R_{membrane\ Nafion}$ inférieure à 1 Ω . Au final, la résistance globale est de maximum 4 Ω . Après simulation, nous trouvons une baisse du pic de puissance de 3% pour une résistance de 5 Ω , ce qui reste négligeable.

4.3.3 Effet de la cinétique

Dans le paragraphe précédent, l'intensité a été étudiée en fonction du débit (via le nombre de Peclet $P_1 = \frac{V_m X_0^2}{D Z_0}$) et en fonction de la tension (via le paramètre $P_2 = \frac{nF\Delta E}{RT}$). Dans cette partie, c'est la cinétique qui va être abordée à travers la constante standard de réaction k_0 impliquée dans le paramètre $P_3 = \frac{k_1 X_0}{D}$ avec $k_1 = k_0 e^{\frac{\alpha n F (E_{ref} - E^0)}{RT}}$.

La cinétique n'était pas un aspect limitant dans les parties précédentes car le couple ($Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$) a une cinétique rapide. Afin d'étudier la cinétique, c'est la réaction de décharge du triiodure qui va être étudiée : $I_3^- + 2e^- \xrightarrow{\text{décharge}} 3I^-$. Cette réaction est connue comme étant lente dans la littérature [178]. Pour cette réaction, n=2 est le nombre d'électrons échangés et $D(I_3^-) = 8,5 \times 10^{-9} m^2/s$. Pour étudier cette réaction expérimentalement, on se met en défaut de triiodure par rapport au ferricyanure, le courant est donc limité par le catholyte.

La courbe expérimentale d'intensité en fonction du Peclet est comparée avec les courbes simulées sur la figure 4.13. En simulation, on fait varier la constante k_0 sur une gamme de 0,01 (réaction rapide) à 5×10^{-9} m/s (réaction lente) pour visualiser l'effet de ce paramètre sur l'allure des courbes d'intensité. La tension est fixée et vaut $\Delta E = -0.08$ V. Les courbes simulées sont représentées en ligne sur la figure 4.13. Au fur et à mesure que la constante de vitesse diminue, la pente à fort Peclet diminue elle aussi : on passe d'une pente à 1/3 (limitation du courant par transfert de masse) à une valeur quasi nulle pour les constantes de vitesse très faibles vers 10^{-8} m/s (limitation du courant par transfert de charge due à la cinétique). A cette valeur, l'intensité devient indépendante du Peclet (si $Pe > 1$). A bas Peclet, le courant est encore dominé par le transfert de masse par diffusion. La frontière entre le régime limité par diffusion et celui limité par la cinétique tend à se décaler vers les nombres de Peclet inférieurs à 1 pour des k_0 vraiment très faibles. On note aussi que pour $k_0 > 10^{-5}$ m/s, l'impact de la cinétique sur l'intensité est très faible et la pente reste à 1/3 à hauts Peclets sur la figure 4.13. Cette remarque légitime le fait qu'il n'était pas nécessaire de connaître la valeur précise de k_0 pour le couple $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ dans la partie précédente.

Pour les points expérimentaux en rouge, on note que le courant tend à être limité non plus par le transfert de masse mais par le transfert de charge. En effet, la pente de l'intensité ne vaut plus 1/3 mais 0,18 à forts Peclet. On a donc un effet de la cinétique lente bien visible : la courbe qui suit le mieux l'expérience correspond à une constante k_0 entre 10^{-7} et 7×10^{-8} m/s. Comme cette valeur dépend de la nature de l'électrode, une comparaison quantitative avec la littérature est difficile. Une valeur $k_0 = 1.85 \times 10^{-5}$ m/s est mentionnée dans [175] sur une électrode de carbone vitreux. Cette méthode de mesure de pente est une méthode originale qui permet d'avoir accès à la cinétique autrement que par voltampérométrie.

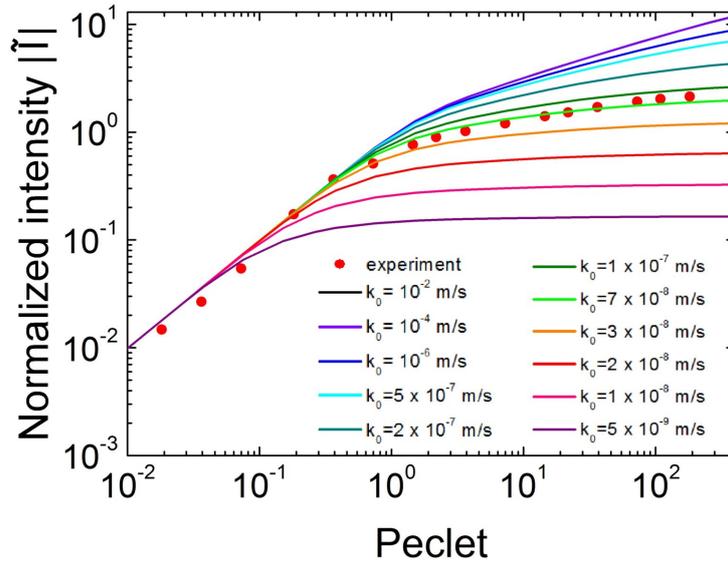


FIGURE 4.13: Courbes simulées de l'intensité normalisée \tilde{I} en fonction du nombre de Peclet pour différentes valeurs de k_0 . Comparaison avec les points expérimentaux de la décharge du triiodure $I_3^- \xrightarrow{\text{décharge}} 3I^- + 2e^-$. $[I_3^-] = 0.03 \text{ M}$ dans le catholyte et $[Fe^{2+}(CN)_6] = 0.1 \text{ M}$ dans l'anolyte. ΔE vaut -0.08 V . $n=2$. X_0 , Y_0 et Z_0 valent respectivement $680 \mu\text{m}$, 1 cm et 3 cm . Valeur ajustée : $D(I_3^-) = 8.5 \times 10^{-10} \text{ m/s}$.

4.4 Quelques points à retenir...

- Nous avons réalisé une batterie en flux utilisant le couple triiodure I_3^- /iodure I^- à la cathode et le couple ferricyanure $Fe^{III}CN_6^{3-}$ /ferrocyanure $Fe^{II}CN_6^{4-}$ à l'anode. La Fem^0 de la batterie est seulement de 0.18V cependant, l'objectif ici, n'est pas la puissance mais l'étude de l'électrochimie en flux. Les électrolytes sont peu chers, sans danger, aqueux et disponibles en grande quantité.
- Un modèle Matlab est aussi réalisé afin comprendre et anticiper la quantité de courant et le rendement de conversion après un passage sous l'électrode dans une demi-cellule. Le modèle est adimensionnalisé afin de s'adapter aux diverses géométries et espèces redox. Quatre paramètres peuvent décrire entièrement l'électrochimie du système (cf partie 4.1.2.2).
- L'intensité récupérée à l'électrode dépend fortement du débit via le nombre de Peclet. Deux régimes hydrodynamiques existent. Pour $Pe < 1$, à la sortie du canal, il y a conversion totale des espèces par diffusion. Le courant est directement proportionnel au débit $I \propto Pe$. Pour $Pe > 1$, la convection domine par rapport à la diffusion vers l'électrode et le taux de conversion chute très fortement (moins de 10% converti pour $Pe=100$). L'intensité croît selon la loi de puissance $I \propto Pe^{1/3}$. Ce résultat est en accord avec la littérature.
- Le point nouveau abordé ici, est l'effet de la cinétique lente d'un couple sur l'intensité. Une faible constante k_0 provoque une diminution de la pente logarithmique du courant normalisé à fort Peclet. Celle-ci n'est plus de $1/3$: elle baisse progressivement jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle pour une cinétique de transfert de charge très lente ($k_0 < 10^{-8} \text{ m/s}$).

Chapitre 5

L'utilisation des électrolytes de carbone sur la batterie hexacyanoferrate/iode

Nous avons pu, au chapitre précédent, réaliser une batterie hexacyanoferrate/iode en flux. La batterie a une géométrie millifluidique et utilise une membrane Nafion pour séparer les deux compartiments. Dans cette partie, deux idées ont été explorées afin de réduire le coût de la membrane et augmenter la puissance.

La première idée consiste à supprimer complètement la membrane Nafion, en utilisant l'écoulement laminaire des flux d'électrolyte. Le principe a été expliqué dans la littérature au paragraphe 1.4.3 au chapitre 1. Cette partie, un peu en marge du projet, est présentée en annexe C.

Nous allons plutôt développer ici la deuxième stratégie, à savoir l'utilisation de nos électrolytes de carbone, formulés au chapitre 2 afin d'améliorer la puissance de la batterie hexacyanoferrate/iode du chapitre précédent. Une attention particulière sera apportée à la compréhension de la conversion en flux de ces électrolytes de carbone grâce à la modélisation.

5.1 Une première idée : une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane

Expérimentalement, nous avons réalisé une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane. L'originalité de la géométrie est qu'elle possède une large surface d'électrode ($5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ cm}$) et une taille millimétrique ce qui permet de s'affranchir des techniques de microfabrication. Le détail de la géométrie peut être trouvé en annexe C.

Nous avons mesuré le courant de décharge ou de charge selon le débit. La batterie fonctionne aussi bien que la géométrie avec membrane du chapitre 4 pour des hauts débits. A faible débit ($Pe < 50$), en revanche, il y a mélange des électrolytes par diffusion.

Cette idée est intéressante pour la miniaturisation mais n'est pas viable d'un point de vue industriel. En effet, l'absence de membrane rend inévitable le mélange des électrolytes par diffusion à plus ou moins long terme. Ce mélange induit des pertes de capacité car les réactifs peuvent réagir entre eux. Il n'est pas possible de faire circuler les électrolytes en boucle dans une batterie sans membrane. D'ailleurs, il n'existe aucun exemple dans la littérature qui présente un cyclage des électrolytes.

5.2 Une deuxième idée plus efficace : l'utilisation des électrolytes de carbone pour la batterie hexacyanoferrate/iode

Dans cette partie, nous allons tester les électrolytes de carbone sur notre batterie modèle hexacyanoferrate/iode. Il convient de vérifier si les électrolytes de carbone induisent bien l'augmentation de puissance escomptée. On gardera la géométrie décrite chapitre 4 sur la figure 4.4. Ici, on travaille avec des espèces solubles (ferricyanure, iode) donc nous avons besoin de la membrane Nafion. A terme, ces électrolytes sont prévus pour être utilisés avec des particules redox. On s'affranchira alors de la membrane Nafion qui sera remplacée par une simple membrane poreuse moins sélective. Cet aspect constituera le chapitre 6.

5.2.1 Formulation des électrolytes hexacyanoferrate/iode avec le carbone

Dans cette partie, nous étudions la charge de notre batterie hexacyanoferrate/iode mais cette fois, les électrolytes contiennent du carbone. Le protocole de formulation de ces dispersions a été étudié en détail dans le chapitre 2 néanmoins, les étapes essentielles sont rappelées ici.

Tout d'abord, on prépare des électrolytes simples contenant du ferrocyanure ou de l'iode par dissolution des espèces dans une solution à 1 M de Na_2SO_4 M. On leur ajoute 1,5% (w/w) de gomme arabique et 0,5% (w/w) d'alginate. La dissolution est réalisée sous agitation et chauffage à 90°C pendant 1 h. Le carbone acétylène black est ajouté puis l'ensemble est homogénéisé avec un ultraturrax (1000 rpm à pendant 5 min). Plusieurs concentrations en carbone sont étudiées : entre 1 et 7,5% en masse. D'après les études présentées dans le chapitre 2, cette gamme couvre le domaine de percolation de l'acétylène black et les dispersions possèdent une viscosité raisonnable (cf figure 2.12 et 2.11). Par exemple, pour 5% de carbone, la conductivité est de 1 mS/cm et la viscosité est de 1 Pa.s à 10 s^{-1} .

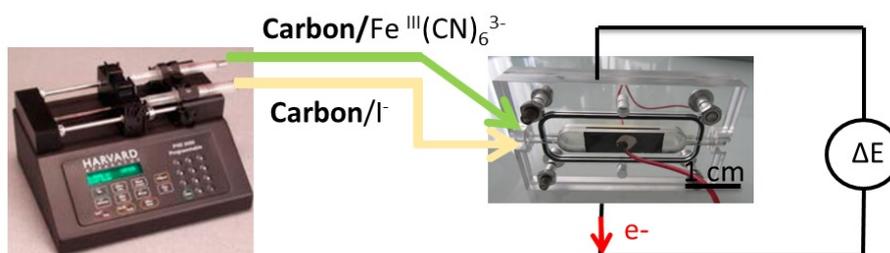


FIGURE 5.1: Schéma de principe du montage pour injecter les électrolytes de carbone contenant de l'iode ou du ferricyanure dans la cellule millifluidique avec membrane.

Les électrolytes de carbone contenant du ferricyanure ou de l'iode sont injectés à l'aide d'un pousse seringue dans un circuit similaire à celui de la figure 4.4. Le schéma du montage est présenté sur la figure 5.1. L'épaisseur de canaux $X_0 = 4.68$ mm est plus importante pour permettre un bon écoulement des dispersions. Une membrane Nafion sépare les deux compartiments.

5.2.2 Résultats sur l'intensité

Dans cette partie, nous étudions l'intensité récupérée en fonction du débit pour des électrolytes contenant différents pourcentages de carbone (0, 1, 3, 5 et 7.5% en masse. Les résultats sont présentés sur la figure 5.3a), en intensité non normalisée (a) ou normalisée (b). Le lien entre conductivité et intensité de conversion est présenté à la figure 5.3c). A 0% de carbone, les électrolytes contiennent les additifs (gomme arabique et alginate) afin de rester cohérent avec le reste des électrolytes. La réaction étudiée est la charge de la batterie : $2Fe^{III}(CN)_6^{3-} + 3I^- \xrightarrow{charge} 2Fe^{II}(CN)_6^{4-} + I_3^-$ avec $[I^-] = [Fe^{III}(CN)_6^{3-}] = 0.1$ M. A ces concentrations, la réaction limitante est celle de la charge de l'iodure : $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$.

Sur le graphique 5.3a), on remarque que plus le pourcentage de carbone augmente dans les électrolytes, plus l'intensité récupérée augmente à forts débits. Par exemple, à 7,5%, on récupère environ 50 mA (17 mA/cm^2) contre seulement 5 mA (1.6 mA/cm^2) sans carbone. A 5% de carbone, on récupère plutôt 20 mA (7 mA/cm^2). Cette hausse d'intensité est corrélée à la hausse de la conductivité visualisée sur la figure 5.3c). La conductivité électronique est d'environ 2-3 mS/cm pour 7.5% de carbone contre moins de 0.01 mS/cm pour une dispersion non percolée à 1% de carbone. Cette observation permet de confirmer que c'est la forte conductivité des électrolytes qui permet la hausse du courant de charge. En effet, le réseau de carbone percolé permet de convertir les espèces dans le volume complet de l'électrolyte et non plus seulement en surface du collecteur de courant. En quelque sorte, la surface de conversion est agrandie en présence de carbone et la quantité de charge par unité de temps (i.e. l'intensité) augmente. Cette idée est à l'origine du nom "électrode liquide" pour ce type d'électrolytes et le schéma de principe est rappelé figure 5.2 avant et après percolation du carbone.

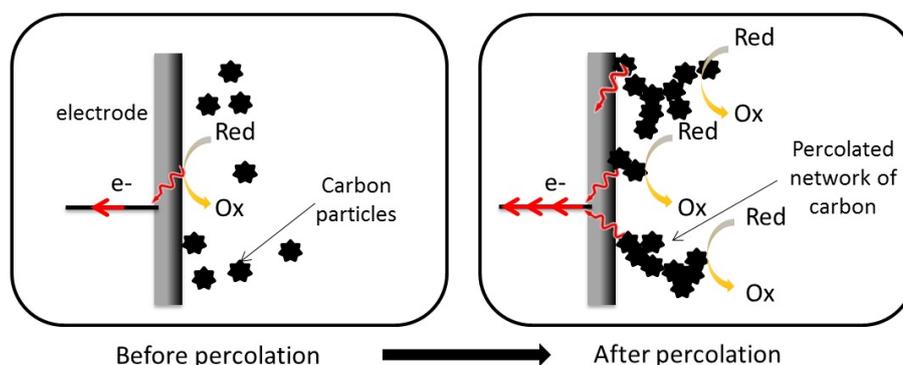


FIGURE 5.2: Vue schématique de la conversion dans un électrolyte en présence d'un réseau de carbone non percolé et percolé pour expliquer la hausse d'intensité avec le pourcentage de carbone.

On peut noter qu'il est difficile d'augmenter plus la quantité de carbone car la viscosité des électrolytes devient assez élevée au-delà de 8% de carbone. Pour fixer les idées, vers 4 000 $\mu\text{L}/\text{min}$, la dispersion subit un cisaillement moyen d'environ 1 s^{-1} pour des canaux de 5 mm d'épaisseur. A ce cisaillement, la viscosité des dispersions à 1, 3, 5 et 7,5% de carbone est respectivement 0,2, 5, 10 et 100 Pa.s d'après les courbes de viscosité de la figure 2.12. Comme les dispersions sont rhéofluidifiantes, cela explique le fait qu'il y ait peu de points à très faibles débits pour la dispersion la plus visqueuse à 7.5% de carbone.

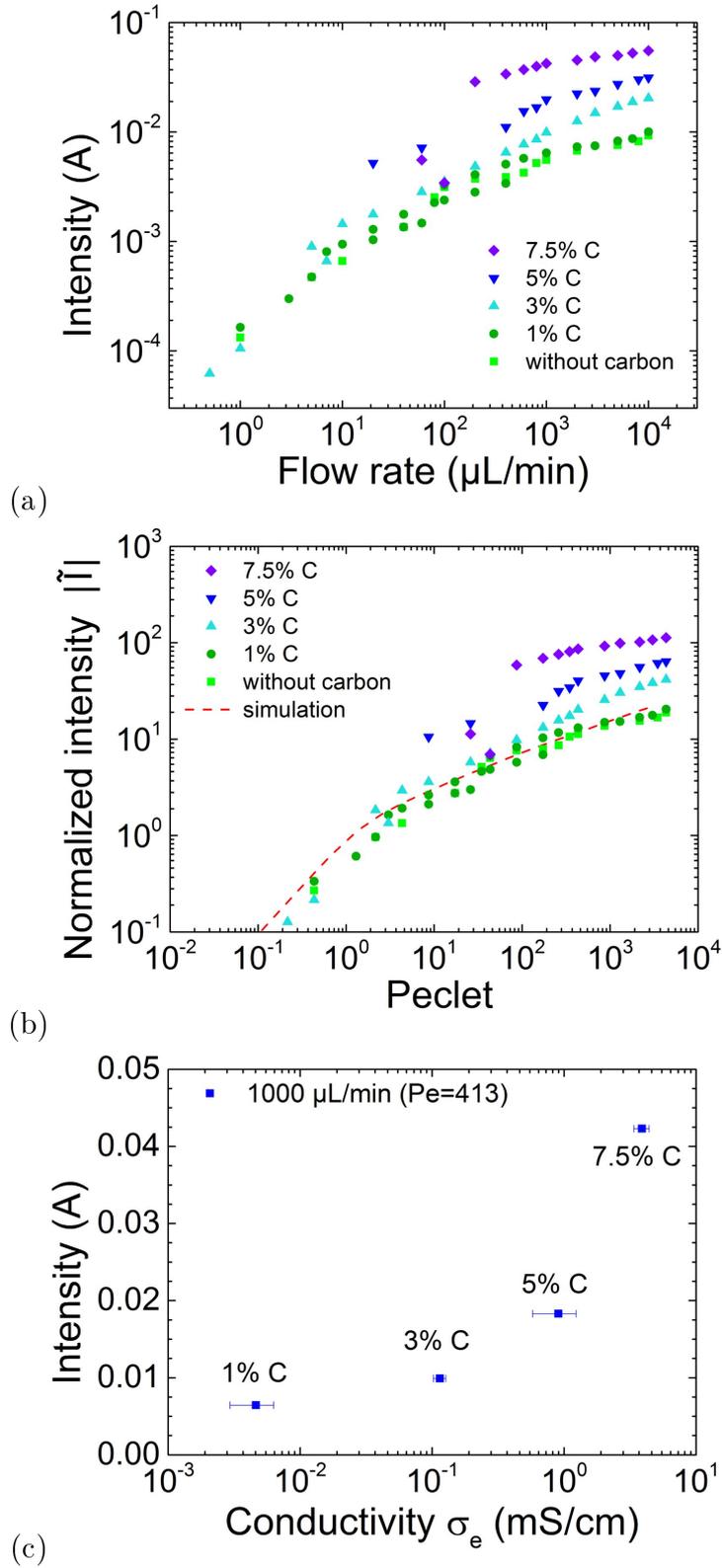


FIGURE 5.3: Courbes d'intensité en fonction du débit pour plusieurs pourcentages de carbone dans les électrolytes a) Ces courbes sont normalisées selon l'équation (4.27) et tracées en fonction du nombre de Peclet sur la figure b) La réaction étudiée la charge de l'iode : $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ avec $[I^-] = [Fe^{III}(CN)_6^{3-}] = 0.1 M$. $X_0=4.68$ mm, $Y_0=1$ cm, $Z_0=3$ cm, $n=2e^-$, $D(I^-) = 4 \times 10^{-10}$ m^2/s . La courbe simulée pour des électrolytes sans carbone est présentée en pointillés rouges pour comparaison. c) Mesure de l'intensité à 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Pe=413) selon la conductivité électronique des dispersions de carbone.

Sur la figure 5.3b), les courbes du courant normalisé à différents pourcentages de carbone ne se superposent pas. En effet, en présence de carbone, la conversion n'est plus seulement limitée par la diffusion, la convection ou la cinétique. Il y a un autre ingrédient dans la conversion redox : la conductivité électronique σ_e apportée par le réseau de carbone. Lorsque la dispersion est peu ou pas percolée (pour 0 et 1% de carbone), la conductivité est proche de $\sigma_e=0.005$ mS/cm environ d'après la figure 5.3c)). Les courbes se superposent au modèle des électrolytes classiques sans carbone (pointillés rouges de la figure 5.3b). Lorsque la dispersion est très conductrice, les courbes se traduisent vers les hautes intensités. Le modèle sera complété par la suite afin de tenir compte de la conductivité partie 5.2.4.

5.2.3 Courbes de puissance

L'augmentation de l'intensité en fonction du pourcentage de carbone des électrolytes se répercute aussi sur les courbes de puissance de la figure 5.4. La figure présente la puissance récupérée lors de la décharge de la batterie pour des électrolytes sans carbone et avec 5% de carbone : $2Fe^{II}(CN)_6^{4-} + I_3^- \xrightarrow{\text{décharge}} 2Fe^{III}(CN)_6^{3-} + 3I^-$.

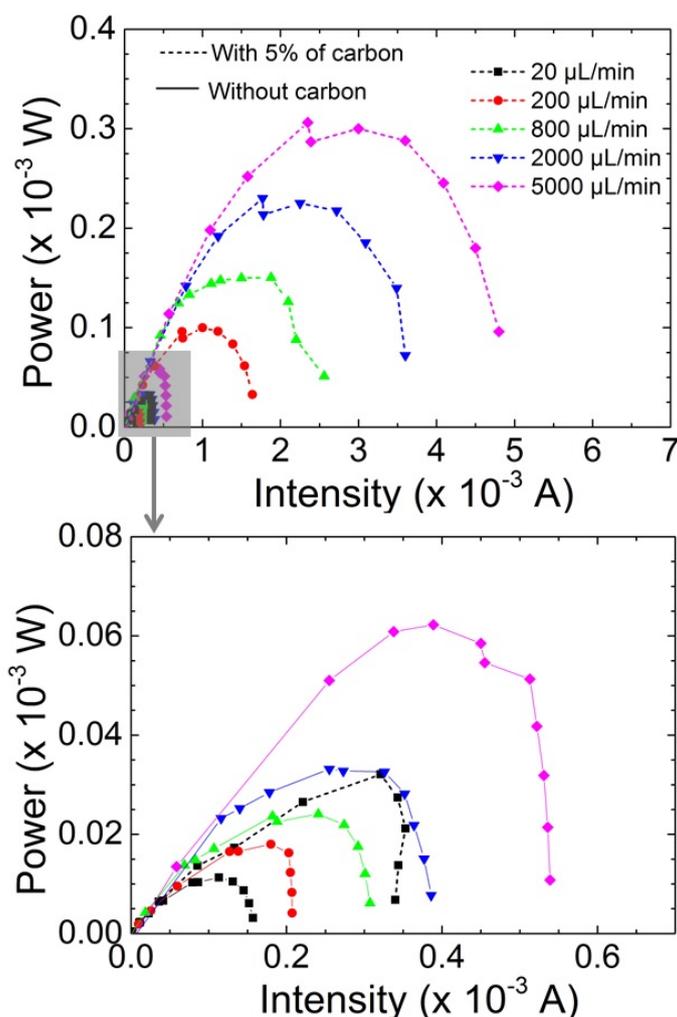


FIGURE 5.4: Courbe de puissance de la décharge de la batterie hexacyanoferrate/iode avec des électrolytes sans carbone et avec 5% de carbone. La réaction limitante est celle du ferrocyanure avec $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} = 0.007$ M. Plusieurs débits sont appliqués : 20 µL/min, 200 µL/min, 800 µL/min, 2000 µL/min et 5000 µL/min.

Dans tous les cas, on retrouve un effet du flux : le pic en puissance est toujours plus important lorsqu'un débit important est appliqué, comme pour les électrolytes sans carbone du chapitre 4. Cependant, en présence de 5% de carbone, la puissance de la batterie en flux est augmentée d'un facteur 6 en moyenne. Par exemple, à $2000 \mu\text{L}/\text{min}$, le pic de puissance passe de $3,2 \times 10^{-5} \text{ W}$ à $2,5 \times 10^{-4} \text{ W}$. Dans cette situation, la concentration limitante de ferricyanure est seulement de $0,007 \text{ M}$ donc les valeurs de puissance sont faibles en absolu mais nous ne sommes pas du tout en limite de solubilité du ferrocyanure. Celle-ci est proche de $0,5 \text{ M}$ ce qui permet d'anticiper une puissance de 2.3 mW sans carbone et 18 mW avec 5% de carbone soit respectivement $0.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ et $6 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

5.2.4 Modélisation des électrolytes de carbone

Nous allons dans cette partie, nous intéresser à la modélisation de la conversion d'électrolytes percolés de carbone contenant un réducteur. Concrètement parlant, il s'agit de réaliser un modèle qui reproduit l'allure des courbes d'intensité de la figure 5.3 pour la réduction de l'ion iodure en présence de carbone. C'est un but ambitieux car, en plus de la convection et de la diffusion, nous devons ajouter un autre ingrédient lors de la conversion : il s'agit de la conductivité électronique du carbone. De surcroît, cette conductivité est loin d'être parfaite. A notre connaissance, aucun article ne modélise ni ne détaille les ingrédients physiques qui gouvernent la conversion dans une dispersion de carbone en flux. Seuls les travaux de Chiang [5], mentionnent un modèle pour comprendre les électrodes liquides de carbone. La modélisation ne fait cependant pas apparaître la contribution du réseau de carbone de façon explicite. La figure 5.5 rappelle les notations pour la simulation des électrolytes de carbone.

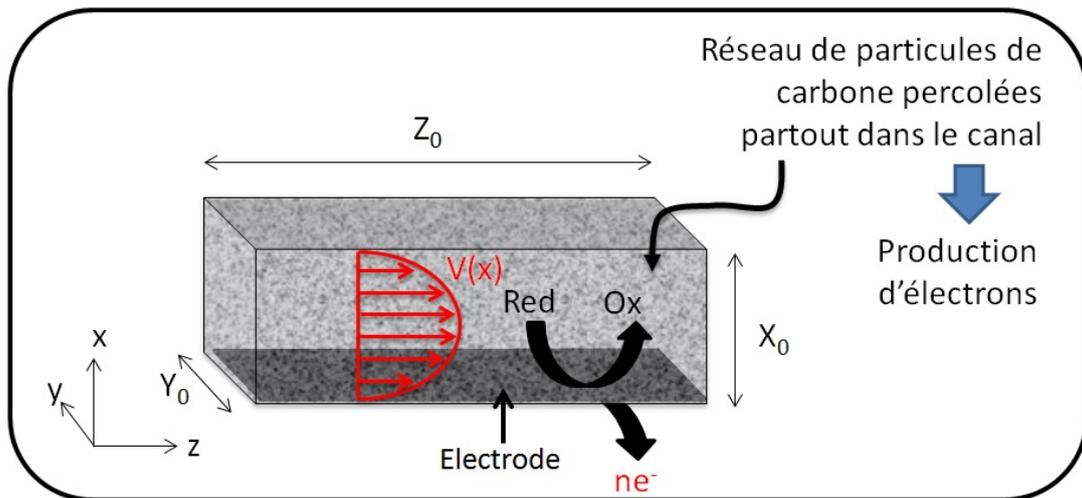


FIGURE 5.5: Principe et rappel des notations pour la simulation des électrolytes de carbone.

5.2.4.1 Modifications du programme Matlab

L'équation qui gouverne le transport du réducteur dans le canal s'écrit (cf équation (4.10)) :

$$D_{red} \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} = -\frac{6V_m}{X_0^2} (x^2 - X_0 x) \frac{\delta c}{\delta z} \quad (5.1)$$

Si l'on rajoute un réseau de carbone qui provoque la conversion au cœur de l'électrolyte, un terme source doit être ajouté afin de réaliser la conversion de la matière en tout point du canal. Cette conversion, due à la présence du carbone, est régie par l'équation de Butler-Volmer présentée au paragraphe 4.1.2.1 :

$$j(x, z) = nFk_1 \left[c(x, z) e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} (C_0 - c(x, z)) e^{-\frac{(1-\alpha) n F \Delta E}{RT}} \right] \quad (5.2)$$

En raisonnant en quantité de matière et en ajoutant le terme source à l'équation (5.1), nous obtenons :

$$D_{red} \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} = -\frac{6V_m}{X_0^2} (x^2 - X_0 x) \frac{\delta c}{\delta z} + M \delta(x, z) k_1 \left[c(x, z) e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} (C_0 - c(x, z)) e^{-\frac{(1-\alpha) n F \Delta E}{RT}} \right] \quad (5.3)$$

$\delta(x, z)$ dans cette équation correspond à la distribution de carbone dans le canal. A chaque pixel, $\delta(x, z)$ vaut 0 s'il n'y a pas de carbone et 1 si un agrégat de carbone est présent. En première approche, nous considérerons qu'il y a du carbone dans l'ensemble du canal donc $\delta(x, z)$ est une matrice de 1. M est lié à la concentration en carbone et donc à la conductivité du réseau percolé. C'est une grandeur homogène à l'inverse d'une distance. Si M est grand, alors l'agrégat présent dans un pixel de canal est fortement conducteur et la conversion est efficace. En variables adimensionnées, l'équation (5.3) devient :

$$\begin{aligned} \frac{D_{red}}{X_0^2} \frac{\delta^2 \tilde{c}}{\delta \tilde{x}^2} &= -\frac{6V_m}{Z_0} (x^2 - x) \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{z}} + M \delta(x, z) k_1 \left[\tilde{c}(x, z) e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} (1 - \tilde{c}(x, z)) e^{-\frac{(1-\alpha) n F \Delta E}{RT}} \right] \\ \Rightarrow \frac{\delta^2 \tilde{c}}{\delta \tilde{x}^2} &= -\frac{6X_0^2 V_m}{D_{red} Z_0} (x^2 - x) \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{z}} + \frac{M k_1 X_0^2}{D_{red}} \delta(x, z) \left[\tilde{c}(x, z) e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} (1 - \tilde{c}(x, z)) e^{-\frac{(1-\alpha) n F \Delta E}{RT}} \right] \end{aligned}$$

En réarrangeant cette équation, on fait apparaître les paramètres $P_1 = Pe = \frac{V_m X_0^2}{D_{red} Z_0}$, $P_2 = \frac{n F \Delta E}{RT}$, $P_4 = \frac{k_{-1}}{k_1}$ et un autre paramètre $P_5 = \frac{M k_1 X_0^2}{D_{red}}$:

$$\boxed{\frac{\delta^2 \tilde{c}}{\delta \tilde{x}^2} = -6P_1 (x^2 - x) \frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{z}} + P_5 \delta(x, z) \left[\tilde{c}(0, \tilde{z}) e^{\alpha P_2} - P_4 (1 - \tilde{c}(0, \tilde{z})) e^{-(1-\alpha) P_2} \right]} \quad (5.4)$$

Le paramètre $P_5 = \frac{M k_1 X_0^2}{D_{red}}$ renferme la contribution du carbone. Le temps de réaction à la surface du carbone $1/k_1 M$ est comparé au temps de diffusion D/X_0^2 . C'est à travers ce paramètre que l'on peut voir l'effet de la conductivité du réseau carboné. L'équation 5.4 est discrétisée selon un schéma explicite et l'on obtient l'expression de la concentration au rang $j+1$:

$$\begin{aligned} c(i, j+1) &= c(i, j) - \frac{\delta z}{6P_1((i\delta x)^2 - i\delta x)} \left(\frac{c(i+1, j) + c(i-1, j) - 2c(i, j)}{\delta x^2} \right. \\ &\quad \left. - P_5 \delta(i, j) [c(i, j) e^{\alpha P_2} - P_4 (1 - c(i, j)) e^{-(1-\alpha) P_2}] \right) \end{aligned}$$

Par rapport à la simulation sans carbone partie 4.1.2.2, on garde les mêmes conditions limites qu'auparavant à savoir la condition de Butler-Volmer à la surface de l'électrode : $\frac{\delta \tilde{c}}{\delta \tilde{x}}(0, \tilde{z}) = P_3 [\tilde{c}(0, \tilde{z}) e^{\alpha P_2} - P_4 (1 - \tilde{c}(0, \tilde{z})) e^{-(1-\alpha) P_2}]$ ainsi que le profil de concentration uniforme à l'entrée du canal : $\tilde{c}(\tilde{x}, 0) = 1$.

5.2.4.2 Calcul de l'intensité

Comme la conversion a lieu dans tout le canal, on ne peut plus utiliser l'expression (4.12) qui donne l'intensité à partir de la pente de la concentration à l'électrode comme

c'était le cas sans carbone. Afin d'obtenir une valeur du courant, il nous faut sommer toutes les contributions des densités de courant $j(z)$ sur toute la longueur du canal.

En tout point du canal, la densité de courant $j(x,z)$ correspond à l'ensemble des charges consommées sur le volume élémentaire $dx dy dz$. La densité de courant $J(x=0, z)$ reçue à l'électrode en z correspond donc à l'intégration selon x de tous ces petits courants :

$$\begin{aligned} J(x=0, z) &= \int_0^{X_0} j(x, z) dx \\ &= \int_0^{X_0} \underbrace{nF(c(x, z-dz) - c(x, z))}_{\text{quantité de charge consommée}} \underbrace{v_z(x) Y_0}_{\text{débit}} dx \end{aligned} \quad (5.5)$$

Il faut ensuite sommer ces densités de courant sur toute la longueur de l'électrode pour obtenir le courant complet :

$$\begin{aligned} I(x=0) &= \sum_0^{Z_0} J(x=0, z) \\ &= \int_0^{X_0} nF(c(x, dz) - c(x, 2dz) + c(x, 2dz) - \dots + c(x, Z_0 - dz) - c(x, Z_0)) v_z(x) Y_0 dx \\ &= \int_0^{X_0} nF(c(x, 0) - c(x, Z_0)) v_z(x) Y_0 dx \\ &= \int_0^{X_0} nF(C_0 - c(x, Z_0)) v_z(x) Y_0 dx \end{aligned} \quad (5.6)$$

$c(x, Z_0)$ correspond à la concentration en fin de canal. Enfin, en adimensionnalisant l'équation (5.6), l'expression du courant devient :

$$\begin{aligned} I &= \int_0^1 nFC_0(1 - \tilde{c}(\tilde{x}, 1)) \left(\frac{-6V_m}{X_0^2} (X_0^2 \tilde{x}^2 - X_0^2 \tilde{x}) \right) Y_0 X_0 d\tilde{x} \\ &= nFC_0 Y_0 X_0 V_m \int_0^1 -6(1 - \tilde{c}(\tilde{x}, 1)) (\tilde{x}^2 - \tilde{x}) d\tilde{x} \end{aligned} \quad (5.7)$$

En introduisant le nombre de Peclet $Pe = \frac{V_m X_0^2}{D_{red} Z_0}$, nous obtenons une relation entre le courant normalisé $\tilde{I} = Pe \times \int_0^1 -6(1 - \tilde{c}(\tilde{x}, 1)) (\tilde{x}^2 - \tilde{x}) d\tilde{x}$ et le courant réel I en Ampères, récupéré par l'électrode :

$$\boxed{I = \frac{nFD_{red}Y_0Z_0C_0}{X_0} \times Pe \times \int_0^1 -6(1 - \tilde{c}(\tilde{x}, 1)) (\tilde{x}^2 - \tilde{x}) d\tilde{x} = \frac{nFDY_0Z_0C_0}{X_0} \tilde{I}} \quad (5.8)$$

C'est le courant normalisé \tilde{I} qui est récupéré en sortie du programme. Ce courant pourra être comparé avec \tilde{I} , calculé au chapitre 4 pour des électrolytes sans carbone.

5.2.4.3 Résultats et comparaison avec l'expérience

Sur la figure 5.6, les profils de concentration sont simulés pour différents débits lorsque l'électrolyte contient du carbone. Qualitativement, on observe bien une consommation des espèces dans tout le volume du canal et non plus seulement à l'électrode comme c'était le cas en l'absence de carbone sur la figure 4.3. En effet, on voit que les profils de concentration $c(x,z)$ diminuent avec la distance z sur toute l'épaisseur x . La consommation des espèces est plus efficace : toutes les espèces sont déjà consommées en sortie du canal

à $50 \mu\text{L}/\text{min}$. Par comparaison, sur les profils des concentrations en l'absence de carbone de la figure 4.3, la consommation n'est pas complète à ce débit. Elle l'est plutôt vers $5 \mu\text{L}/\text{min}$. De façon générale, la consommation des espèces est plus efficace en présence de carbone.

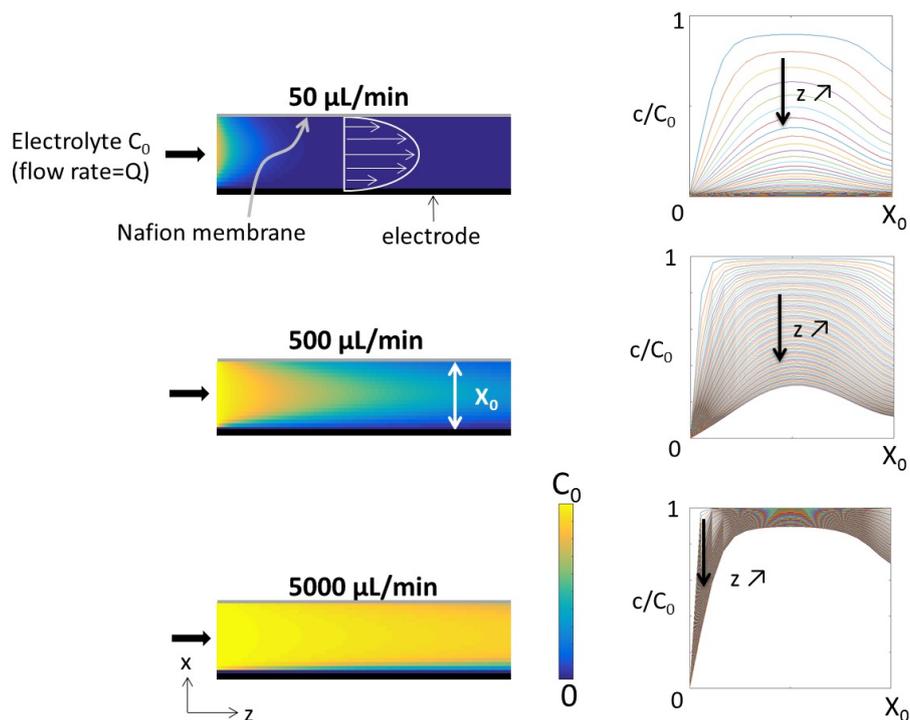


FIGURE 5.6: Profils de concentration obtenus par simulation des électrolytes de carbone pour différents débits 50 , 500 et $5000 \mu\text{L}/\text{min}$ soit des nombres de Peclet 3.3 , 33 et 333 respectivement. La concentration en carbone vaut $M=10$ ce qui nous donne un paramètre $P_5=25$. Une surtension de $\Delta E = 0.2 \text{ V}$ est appliquée donc, en première approximation, l'espèce est consommée en totalité à la surface de l'électrode en $x=0$. Un profil uniforme de concentration $C_0 = 0.1 \text{ M}$ est injecté dans le compartiment du haut. A droite, les profils de concentrations sont présentés tout le long du canal.

La simulation est lancée pour différentes quantités de carbone, c'est à dire, plusieurs valeurs de paramètres M . Les résultats sont comparés aux points expérimentaux sur la figure 5.7. On note un très bon accord.

Grâce à la simulation, on peut comprendre l'allure de l'intensité expérimentale en présence de carbone. Sur la figure

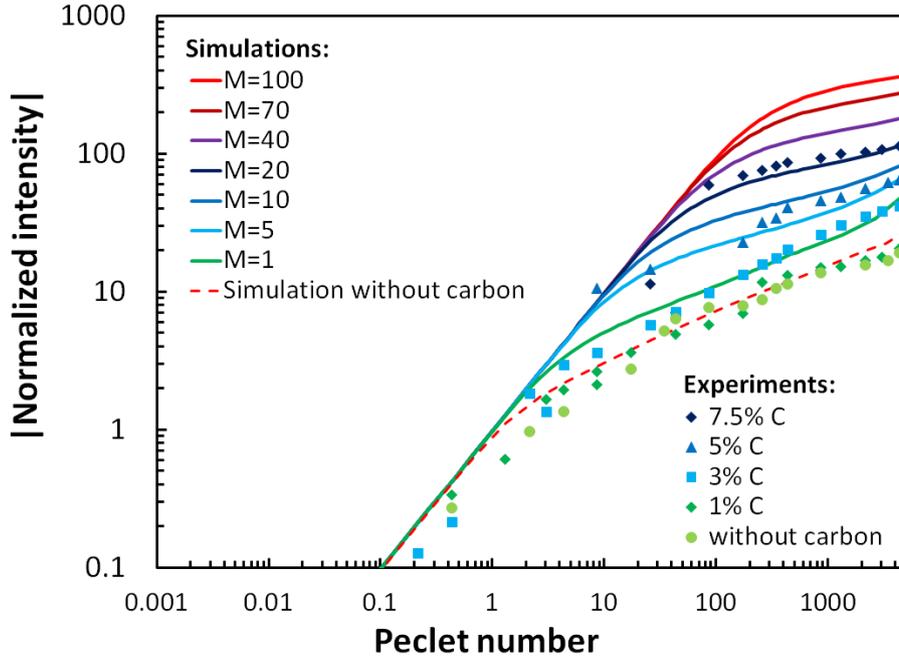


FIGURE 5.7: Comparaison entre les courbes expérimentales de la figure 5.3b) et l'intensité issue de la simulation numérique. Les courbes simulées sont tracées pour différentes quantités de carbone via le choix de la valeur de M . Pour $M=1, 5, 10, 20, 40, 70$ et 100 , le paramètre P_5 vaut respectivement $2.5, 12.5, 25, 50, 100, 175$ et 250 .

Si l'on observe de façon plus détaillée, l'augmentation de l'intensité n'est pas la seule conséquence de l'augmentation du carbone dans les électrolytes. En effet, sur les points expérimentaux comme pour les simulations, la pente de l'intensité avec le nombre de Peclet n'est pas toujours égale à $1/3$. A faible concentration de carbone (1%), la relation $I \propto Pe^{1/3}$ est valable. En revanche, pour 7.5% de carbone, on a plutôt $I \propto Pe^{0.15}$. Cette diminution de la pente rappelle une limitation du courant par la cinétique comme nous avons vu sur la figure 4.13. Cette remarque est logique car, lorsque la concentration en carbone est élevée, le réseau est si compact que les molécules diffusent très rapidement. Ainsi, si la diffusion n'est pas limitante, le courant sera limité plutôt par le transfert de charge. Même une espèce ayant une cinétique rapide comme le ferrocyanure ou l'ion iodure, finit par se trouver en limite cinétique de réaction, si le réseau de carbone est suffisamment percolé. Cette remarque est intéressante car cela montre qu'il est inutile d'augmenter le débit lorsque l'on a beaucoup de carbone dans les électrolytes, on risquerait de se trouver en limite cinétique.

5.2.4.4 Limites de la modélisation

Le modèle que nous avons utilisé est en accord avec nos courbes expérimentales. Ce modèle est cependant approximatif car nous n'avons pas tenu compte de la chute ohmique due à la conductivité finie du carbone. En toute rigueur, nous devons ajouter un terme de chute ohmique "Ri" dans l'équation de Butler-Volmer :

$$j(x, z) = nFk_1 \left[c(x, z) e^{\frac{\alpha n F (\Delta E - Ri)}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} (C_0 - c(x, z)) e^{\frac{-(1-\alpha) n F (\Delta E - Ri)}{RT}} \right] \quad (5.9)$$

i est le courant de chute ohmique et R est la résistance électrique due au carbone. A une distance x , la résistance électrique équivalente à traverser jusqu'au collecteur de

courant est donnée par la relation : $R_{carbone} = \frac{1}{\sigma_e} \frac{x}{Y_0 Z_0}$. Cette valeur croît avec la distance x à l'électrode. C'est cette grandeur qui permet d'introduire la conductivité des dispersions de carbone σ_e .

Des travaux sont en cours afin d'introduire la chute ohmique. Néanmoins, en première approximation, la prise en compte de la chute ohmique ne semble pas nécessaire pour comprendre les phénomènes physiques de la conversion au sein des électrolytes de carbone car l'accord est déjà très bon avec points expérimentaux (figure 5.7).

5.2.5 Discussion sur la rentabilité énergétique des électrolytes de carbone

Afin d'avoir une idée plus quantitative de l'efficacité des électrolytes de carbone pour une application de batterie en flux, il convient de comparer la puissance fournie par la batterie avec la puissance dissipée lors du pompage. Comme la viscosité de nos électrolytes est non négligeable, il faut tenir compte de ce paramètre.

Considérons les électrolytes à différents pourcentages de carbone (3, 5 et 7,5%), circulant à 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$ dans notre batterie. A ce débit, le cisaillement correspond à 1 s^{-1} dans la géométrie expérimentale, ce qui nous donne des viscosités expérimentales de 5, 10 et 100 Pa.s à respectivement 3, 5 et 7.5% de carbone d'après la figure 2.12.

La puissance dépensée par la pompe, W_{loss} , est calculée en utilisant la résistance hydrodynamique du canal $W_{loss} = R_{hydro} Q^2$ avec $R_{hydro} = \frac{12\eta L}{X_0^3 Y_0}$. $X_0=5 \text{ mm}$, $Y_0=1 \text{ cm}$ dans notre géométrie. On prend pour longueur non pas $Z_0=3 \text{ cm}$ mais $L = 10 \times Z_0$. Cette correction prend en compte le tubing éventuel pour faire la circulation de l'électrolyte. C'est une valeur arbitraire mais néanmoins vraisemblable.

La puissance fournie par la batterie, W_{exp} , correspond à l'intensité multipliée par le voltage de la batterie. L'intensité est donnée par la simulation. On choisit les courbes tracées pour $M=1$, $M=10$ et $M=20$ car ce sont celles qui s'adaptent le mieux à nos courbes expérimentales à 3, 5 et 7,5% de carbone respectivement d'après la figure 5.7.

Les graphiques de la figure 5.8 présentent les puissances intégrées de W_{loss} , W_{exp} et $W_{tot} = W_{exp} - W_{loss}$ avec le nombre de passage. Ces valeurs sont calculées pour trois concentrations en carbone dans les électrolytes : 3%, 5% et 7,5%. Pour fixer les idées, on prendra une concentration initiale de 2 M dans les électrolytes avec un voltage de batterie de 1 V. Ce sont des valeurs raisonnables pour une batterie classique au vanadium.

Pour 3%, 5% et 7,5% de carbone, les puissances intégrées de $W_{tot} = W_{exp} - W_{loss}$ (\approx l'énergie) présentent un maximum à respectivement à 1,4, 1,8 et 0,9 W/cm^2 . Au-delà, la puissance intégrée décroît, ce qui signifie que l'on commence à perdre de l'énergie en raison du pompage. Pour 7,5%, la décroissance se fait au bout d'à peine 5 passages sous l'électrode et l'on a converti 70% des espèces. Le pic de puissance est mauvais car la majorité de l'énergie produite est consommée dans les pompes. On consomme même de la puissance après 14 passages sous l'électrode. Pour 5%, le pic de puissance intégrée est le plus haut (1,8 W/cm^2) et la décroissance se fait à partir de 15 cycles environ. Pour 3%, de carbone, elle se fait vers le 35ème cycle. Le rendement de conversion à 5% de carbone est meilleur que pour celui à 3% car on convertit plus vite les espèces : il faut environ 20 passages sous l'électrode pour convertir 95% des espèces contre 45 passages pour 3% de carbone. Après 20 passages sous l'électrode, la puissance totale de l'électrolyte à 5% est toujours meilleure que celle à 3% de carbone (1,8 contre 1,2 W/cm^2). Le meilleur

électrolyte est donc celui à 5% de carbone car il allie une forte puissance et une viscosité modérée.

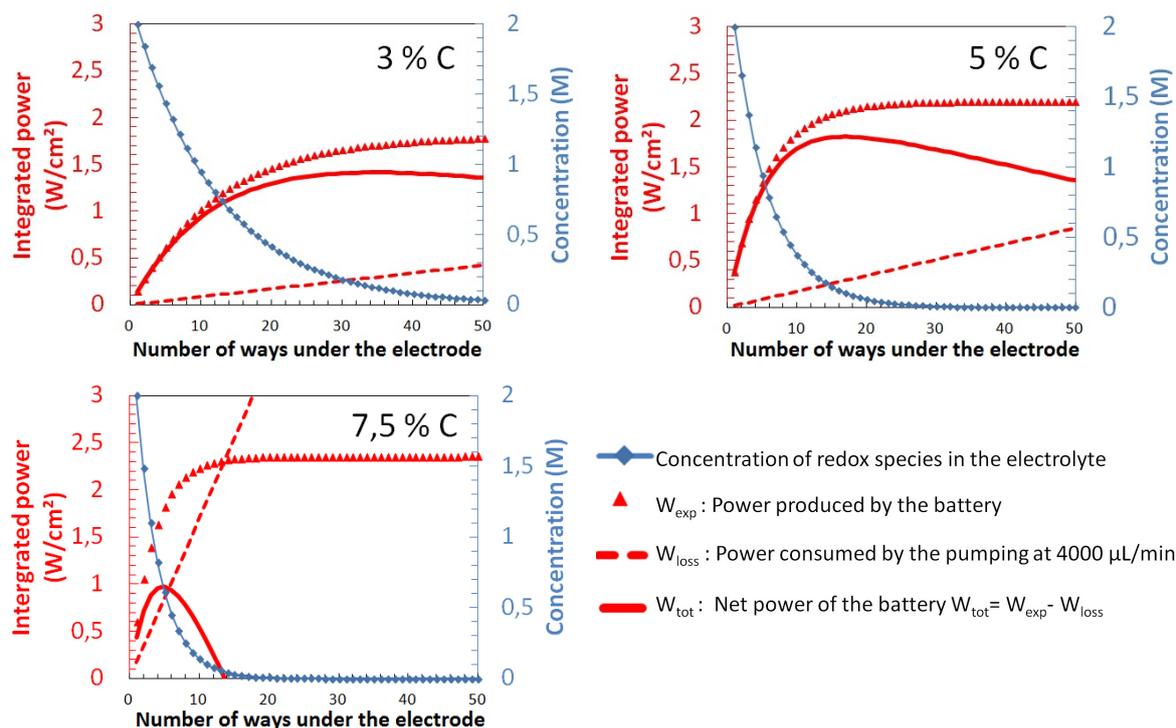


FIGURE 5.8: Calcul de la puissance intégrée par nombre de passages sous l'électrode pour des électrolytes avec 3% (a), 5% (b) et 7,5% (c) de carbone. On considère une concentration de 2 M en espèces actives pour un voltage de batterie de 1 V. On se place à un flux de 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$. La courbe bleue présente l'évolution de la concentration de l'électrolyte en espèces actives. Les courbes rouges présentent la puissance produite W_{exp} , la puissance consommée W_{loss} et la puissance réelle récupérée W_{tot} .

5.3 Quelques points à retenir...

- Nous avons introduit du carbone dans les électrolytes de ferrocyanure et d'iode à des pourcentages de 1 à 7.5% en masse afin de visualiser l'effet de la conductivité électrique sur la densité de courant.
- Un électrolyte à 7.5% permet de multiplier la densité de courant par 8 par rapport aux électrolytes sans carbone (17 mA/cm^2 par rapport à 1.6 mA/cm^2).
- On remarque aussi que la dépendance $I \propto Pe^{1/3}$ à hauts débits, n'est plus valable à fort taux de carbone. A 7.5% de carbone, on est plutôt à $I \propto Pe^{0.15}$. Cela signifie que l'on commence à ressentir la limitation du transfert de charge.
- Un modèle original, prenant en compte la consommation d'espèces dans tout le canal en présence de carbone, a été réalisé. Il modélise bien la hausse de courant à fort Peclet observée expérimentalement ainsi que la limitation cinétique.

Chapitre 6

Etude des électrolytes de carbone en présence de matériaux d'intercalation du lithium

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les électrolytes de carbone permettaient d'augmenter l'intensité par un facteur presque 10 (pour 7.5% de carbone) lorsque les espèces redox sont solubles (ferrocyanure et iode). Ces électrolytes sont capables de s'écouler dans notre géométrie en flux à travers des canaux de 5 mm d'épaisseur.

La dernière étape consiste à valider ces électrolytes lorsque des particules redox d'intercalation du lithium y sont incorporées. Plusieurs défis restent à relever. Tout d'abord, une première partie sera consacrée à la caractérisation des particules redox étudiées à savoir le $LiMn_2O_4$ (LMO), le $LiFePO_4$ (LFP) et le V_2O_5 , en montage swagelok organique. Ce sont des particules classiques du domaine Li-ion. Usuellement utilisées dans des solvants organiques de batterie, il convient ensuite de vérifier si ces particules peuvent toujours réagir dans des électrolytes aqueux. Pour cela, des cyclages seront effectués sur nos électrolytes aqueux de carbone en présence de particules redox en statique. Enfin, la dernière partie est dédiée à l'étude en flux de ces électrolytes.

6.1 Matériel et méthodes

6.1.1 Montage de batterie pour les tests des électrolytes en milieu aqueux

Un montage de batterie est réalisé afin de tester les électrolytes de batterie carbone/particules en flux ou en statique. Après optimisation de la géométrie, le montage est présenté sur la figure 6.1. Il est constitué de deux compartiments, anodique et cathodique en PMMA (cf figure 6.1a), qui se superposent verticalement. Le montage assemblé est présenté sur la figure 6.1b). Chaque canal a une largeur de $Y_0=1$ cm et une hauteur de $X_0=5$ mm. La longueur Z_0 peut varier de 2 à 5 cm suivant la quantité de matière dont on dispose pour les tests. Une électrode de papier carbone est fixée sur le fond du canal par de la colle époxy d'argent. Ces deux canaux sont séparés par une membrane de dialyse simple qui permet la conduction des ions Li^+ (SnakeSkin dialysis tubing, Thermo Scientific). La porosité de cette membrane est de 10 000 MWCO ce qui donne des pores de taille 20 nm environ. Cette porosité est largement suffisante pour laisser passer les ions lithium tout empêchant le passage des particules. D'autres géométries ont été réalisées avant celle-ci, avec des canaux côte à côte mais elles ont été abandonnées à cause de la chute ohmique plus importante. Les entrées et sorties ont été optimisées et élargies au

maximum pour empêcher toute constriction gênante pour la circulation des électrolytes de carbone. L'ensemble canal/membrane/canal est maintenu par des vis en inox et le montage assemblé est présenté sur la figure 6.1b). L'étanchéité est possible grâce à la compression de la membrane poreuse. Au besoin, on peut ajouter des joints découpés dans du PDMS si l'étanchéité n'est pas suffisante.

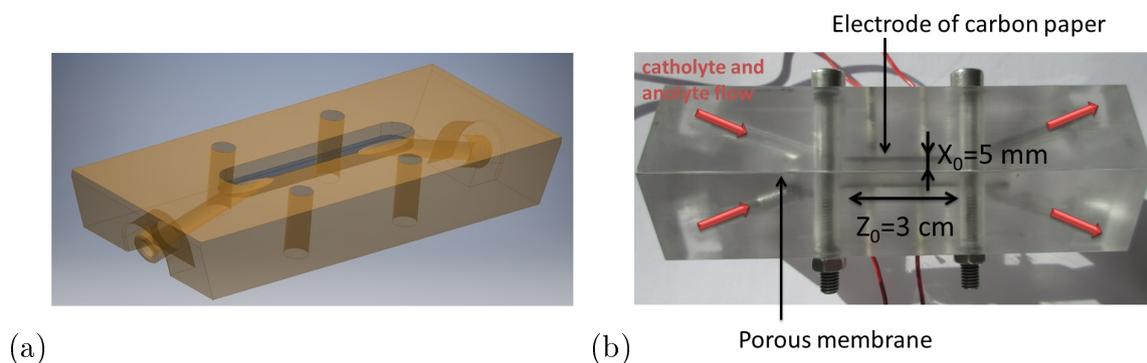


FIGURE 6.1: a) *Schema de la moitié d'une cellule* b) *Montage de batterie assemblé avec la membrane de dialyse.*

Tests de batterie en montage swagelok organique Afin de caractériser nos particules redox, nous utilisons des montages dits "swagelok" afin de réaliser des batteries en milieu organique. Ces montages de batterie sont classiques dans le domaine Li-ion. Ces courbes permettront de caractériser nos matériaux et de nous donner une référence en milieu organique.

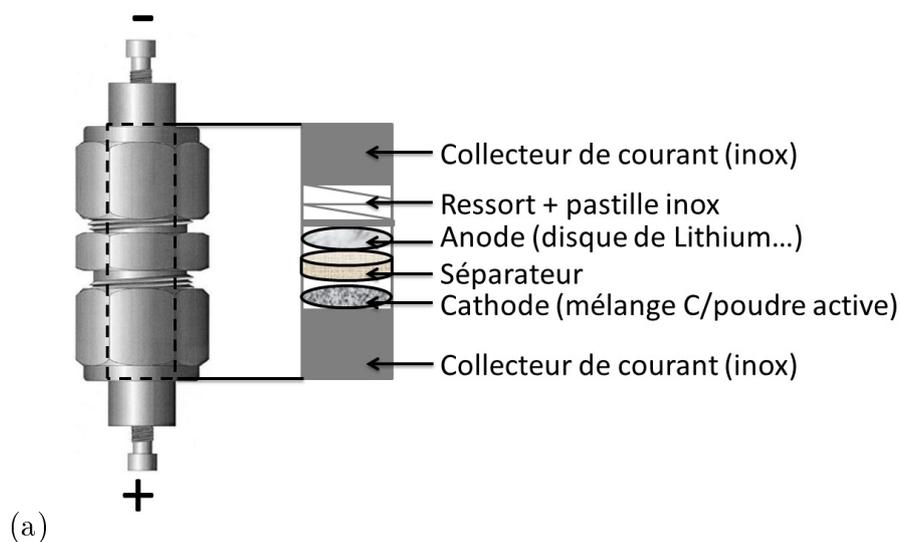


FIGURE 6.2: *Schéma d'une cellule de type swagelok (union double). A partir de [16]*

Le montage d'une batterie swagelok se fait en boîte à gant et le montage est détaillé sur la figure 6.2. Les cellules de type union double swagelok sont constituées d'un corps principal en inox dans lequel peuvent s'insérer, de manière symétrique, deux pistons servant de collecteurs de courant. L'étanchéité de la cellule est assurée par deux bagues avant et deux bagues arrière en PTFE maintenues au corps principal à l'aide de deux écrous. Un film isolant de polyimide (Mylar, Radiospare) est introduit à l'intérieur du corps de la cellule union swagelok pour empêcher les courts-circuits. En bas, on positionne une petite quantité (10 mg environ) de matériau actif à tester (LMO, LFP...). Il s'agit d'un

mélange carbone/particules redox de composition massique 10 :90 qui jouera le rôle de cathode. Le carbone utilisé est l'acétylène black (Alfa Aesar, 50% compressed), le même que celui employé dans nos dispersions de carbone au chapitre 2. L'ensemble est broyé avec un broyeur (8000M Mixer/Mill 230V/50Hz) afin d'obtenir une bonne homogénéité et un bon contact électrique entre les particules de carbone et le matériau actif. La quantité doit être précisément pesée car elle déterminera la capacité de la batterie (cf équation (1.11)). Au-dessus de cette poudre sont placés 3 disques de papier filtre Watman taillés à l'emporte-pièce (8 mm). Ce sont eux qui jouent le rôle de séparateur et de membrane ionique. Ils sont imbibés d'environ 0,3 mL d'électrolyte de batterie LP30 (1.0 M $LiPF_6$ dans EC/DMC=50/50 (v/v), Sigma Aldrich). L'anode est ensuite placée au-dessus. Pour réaliser une batterie Li-ion, on place un disque de lithium métallique de 5 mm comme anode (ruban d'épaisseur 0.38 mm, Sigma Aldrich). Pour une batterie utilisant une autre anode à base de particules, on positionne, de même que pour la cathode, une petite quantité de mélange carbone/particule. Une pastille d'inox est ensuite ajoutée pour réaliser le collecteur de courant de l'anode. L'ensemble anode+séparateur+cathode est pris en sandwich entre les deux plots en inox (collecteurs de courant). On assure le bon contact électrique de tous les éléments grâce à une compression par un ressort. Dans la suite de nos expériences, les caractérisations en mode swagelok sont réalisées sur des poudres. Pour les tests à différents courants (C/20, C/10, C/8, C/5, C/3 et C) présentés par la suite, chaque régime est effectué trois fois et le dernier cycle est présenté.

Diagramme RX Les détails expérimentaux sont présentés en annexe D.

6.1.2 Etudes de quelques matériaux d'intercalation du lithium

6.1.2.1 L'oxyde de lithium manganèse ($LiMn_2O_4$ ou LMO)

L'oxyde de manganèse de lithium $LiMn_2O_4$ (LMO) fait partie de la famille des spinelles (forme cristalline Fd3m). Il a été fourni par le Collège de France. Plus de détails sont présentés en annexe E. L'oxyde de manganèse de lithium possède 50% de manganèse sous le degré d'oxydation +III et 50% de manganèse sous le degré d'oxydation +IV. Le LMO intervient donc à la fois comme réducteur et oxydant dans les couples $LMO/Li_2Mn_2O_4$ et $\lambda - MnO_2/LMO$ de potentiel standard respectif 0 et 1.1 V environ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (soit 3 et 4.1 V par rapport au lithium). Les demi-équations redox associées à chacun de ces couples impliquent l'intercalation d'un ion lithium.



La figure suivante 6.3 présente les cycles de charge et de décharge du couple $\lambda - MnO_2/LMO$ en solvant organique par rapport au lithium. C'est ce couple qui est utilisé à la cathode dans les batteries Li-ion. Pour une charge à C/20, la capacité récupérée est de 80% de la valeur théorique de la capacité (148 mA.h/g) du LMO. Les surtensions sont faibles : la différence de voltage entre les deux plateaux de charge/décharge est de 70 mV. A un régime de charge de C (courant de 1.26 mA), la capacité n'est plus que de 30% de la valeur théorique. Les surtensions atteignent 0.5 V entre la charge et la décharge.

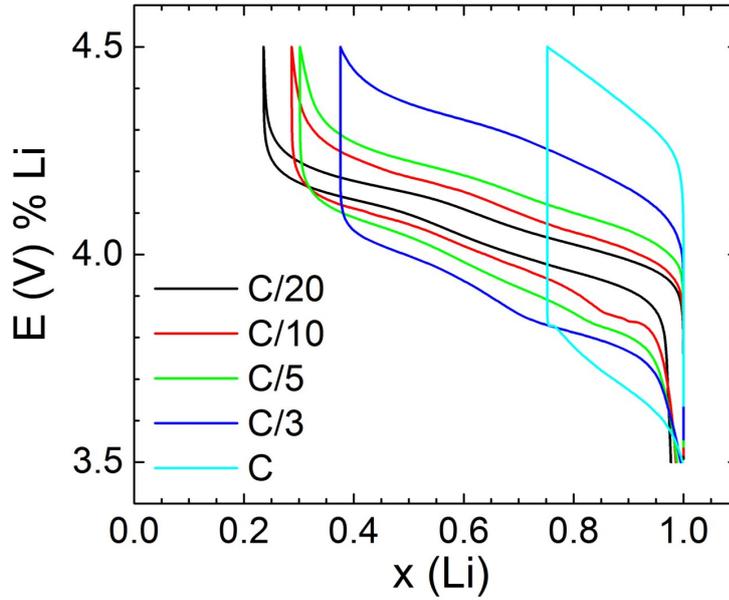
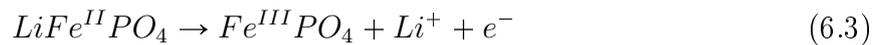


FIGURE 6.3: Charge galvanostatique d'un mélange 90% LMO/10% carbone acétylène black pour différents régimes de charge/décharge en montage swagelok organique avec le lithium. La masse active est de 11.7 mg soit une capacité théorique de 1.26 mA.h.

6.1.2.2 Le lithium fer phosphate ($LiFePO_4$ ou LFP)

Le LFP possède une structure de type olivine. Plus de détails sont présentés en annexe E. Le LFP intervient dans le couple redox $LiFePO_4/FePO_4$ dont le potentiel redox standard vaut 0,5 V (% ESH) soit 3,5 V (% Li). La demi-équation du couple est la suivante. Elle fait intervenir un changement de degré d'oxydation du fer.



Dans la suite de nos études, le LFP étudié est commercial (Advanced Electrochemistry and Co) et recouvert par une fine couche de carbone (1.5%) pour améliorer la conductivité. La figure suivante 6.4 présente les cycles de charge et de décharge de la poudre de LFP broyée avec 10% de carbone acétylène black par rapport au lithium. Pour une charge à C/20, la capacité récupérée est de 92% de la valeur théorique de la capacité (170 mA.h/g). Les surtensions sont faibles : la différence de voltage entre les deux plateaux de charge/décharge est inférieure à 100 mV. A un régime de charge de C (courant de 1.08 mA), la capacité n'est plus que de 45% de la valeur théorique. Les surtensions sont d'environ 0.4 V entre la charge et la décharge.

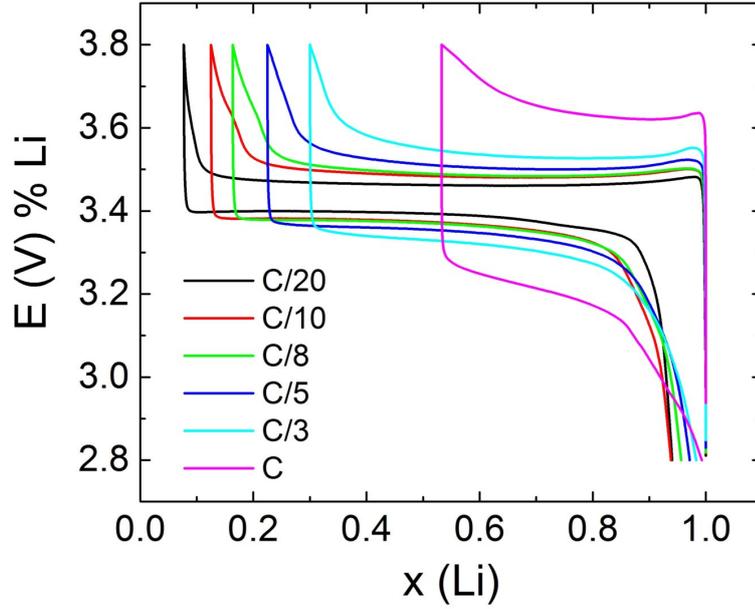
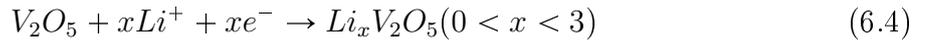


FIGURE 6.4: Charge galvanostatique d'un mélange 90% LFP/10% carbone acétylène black pour différents régimes de charge/décharge en montage swagelok organique avec le lithium. La masse active est de 6.36 mg soit une capacité théorique de 1.081 mA.h.

6.1.2.3 Le pentoxyde de vanadium V_2O_5

Le pentoxyde de vanadium, de structure lamellaire, possède une maille orthorhombique. Ce composé d'intercalation du lithium a été étudié pour la première fois par Whittingham en 1976 [179] puis étudié par Delmas [180] : il a montré que le pentoxyde de vanadium pouvait théoriquement insérer jusqu'à trois ions Li^+ dans sa structure selon la réaction :



La masse molaire du pentoxyde de vanadium étant de 181.88 g/mol, sa capacité théorique est de 147 mA.h par lithium inséré. La lithiation est réversible pour $x < 1$, les couches lamellaires de pyramides VO_5 sont simplement plissées. Au-delà, la transformation devient partiellement irréversible.

Un test swagelok est réalisé sur la figure 6.5 à C/20 lorsque le nombre de lithium inséré varie entre 0 et 1.3. On observe deux plateaux à 3.4 V et 3.2 V ce qui marque le changement de phase entre la phase ϵ et δ de V_2O_5 . La charge n'a pas été poussée plus loin afin de rester dans le domaine quasi réversible. Plus de détails peuvent être trouvés dans l'annexe E.

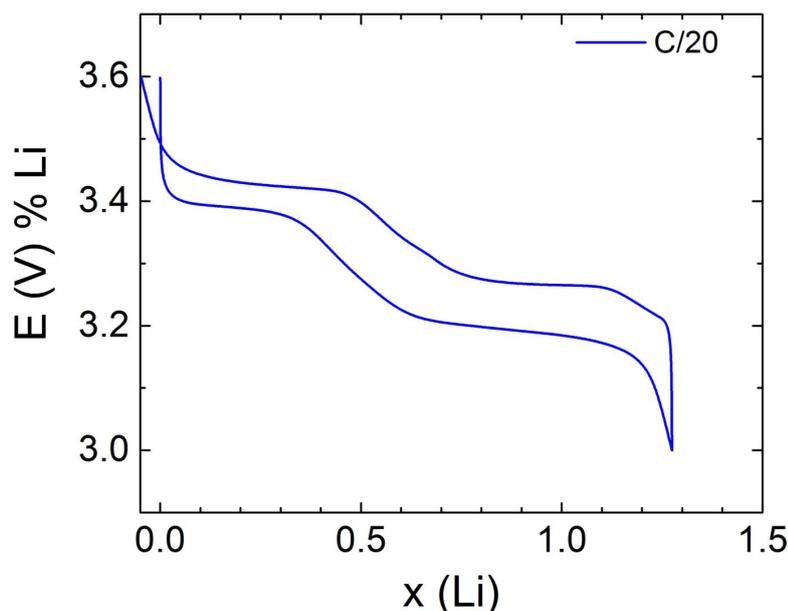


FIGURE 6.5: Charge galvanostatique d'un mélange de poudres 90% V_2O_5 /10% carbone acétylène black pour différents régimes de charge/décharge en montage swagelok organique avec le lithium. La masse active est de 7.36 mg soit une capacité théorique de 1.084 mA.h pour un lithium inséré.

6.1.2.4 L'oxyde de manganèse $\lambda - MnO_2$

L'oxyde de manganèse sous sa forme cristalline λ est l'oxydant du couple $\lambda - MnO_2/LMO$. Il est obtenu expérimentalement par délithiation chimique du LMO (Sigma Aldrich, particules $< 5 \mu m$) en milieu acide et garde sa structure spinelle. Le détail expérimental de la synthèse et de la caractérisation des particules sont présentés en annexe E. Après affinement Rietveld, le paramètre de maille de $\lambda - MnO_2$ vaut $a=8.0392 \text{ \AA}$. Par comparaison, il était de $a=8.244 \text{ \AA}$ pour le LMO de départ. La taille typique des cristallites est de 35 nm. Sa masse molaire est de 87 g/mol ce qui lui donne une capacité théorique de 154 mA.h/g.

La figure suivante 6.6 présente les cycles de charge et de décharge de la poudre de $\lambda - MnO_2$ synthétisée, par rapport au lithium. Pour une charge à C/20, la capacité récupérée est de 90% de la valeur théorique de la capacité (154 mA.h/g). Les surtensions sont faibles : la différence de voltage entre les deux plateaux de charge/décharge est d'environ 100 mV. A un régime de charge de C, la capacité n'est plus que de 40% de la valeur théorique et les surtensions valent environ 0.4 V entre la charge et la décharge.

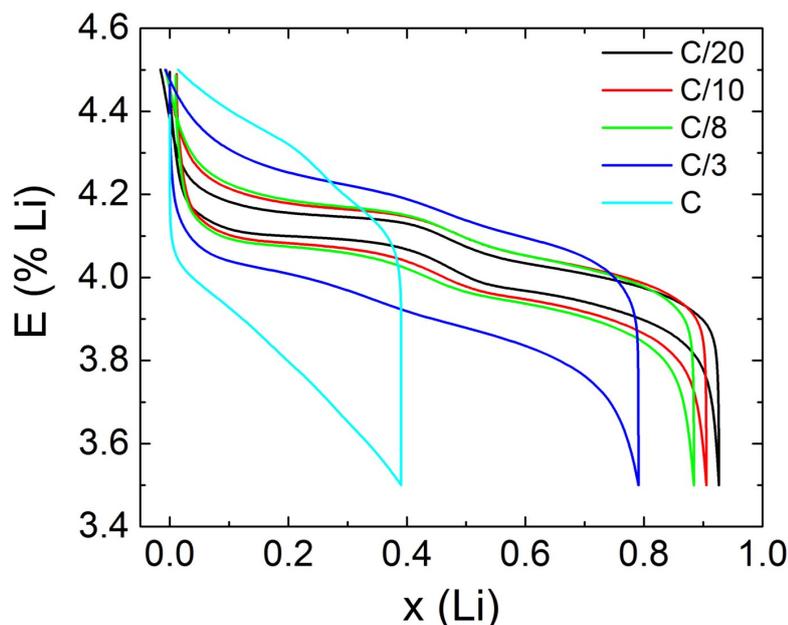


FIGURE 6.6: Charge galvanostatique d'un mélange 90% λ - MnO_2 /10% carbone acétylène black pour différents régimes de charge/décharge en montage swagelok organique avec le lithium. La masse active est de 8,27 mg soit une capacité théorique de 1.27 mA.h.

6.2 Tests en statique des électrolytes avec des particules redox

La partie précédente a présenté et caractérisé brièvement les particules qui vont être utilisées par la suite ainsi que le montage. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'incorporation de ces particules dans nos électrolytes de carbone formulés au chapitre 2. Plusieurs défis sont à relever. Tout d'abord, nous devons nous assurer de la bonne réactivité des particules redox dans nos électrolytes aqueux. En effet, même si le réseau de carbone est conducteur, nous ne savons pas si la conductivité va être suffisante pour induire le transfert de charge. Par comparaison avec les électrodes de batterie au lithium, la conductivité électrique est de plusieurs ordres de grandeurs au-dessous dans nos dispersions ($\sigma_e = 1$ mS/cm contre 100-1000 mS/cm pour des électrodes de batterie [181]).

6.2.1 Premiers tests sur une batterie LMO/LMO

Les premiers tests sont effectués sur les électrolytes de carbone contenant des particules de LMO. Le LMO intervient à la fois en tant qu'oxydant et réducteur dans les couples $LMO/Li_2Mn_2O_4$ et $\lambda - MnO_2/LMO$, il est donc possible de charger une batterie LMO/LMO via la réaction suivante :



Cette réaction a pour avantage de n'utiliser qu'un seul électrolyte à base de LMO car les particules sont incorporées à la fois à l'anode et à la cathode. La force électromotrice standard de cette batterie vaut 1 V, la différence entre les potentiels standards des deux

couples.

6.2.1.1 L'optimisation du contact carbone-particule par broyage

Sur la figure 6.7 sont présentés des tests de charge et de décharge d'une batterie LMO/LMO. La charge et la décharge se déroulent à C/60. Plusieurs formulations sont testées.

La courbe verte correspond à une dispersion sans carbone. On n'observe aucune charge de l'électrolyte : aucun plateau en tension n'est visible ce qui signifie que le LMO n'est pas capable de se convertir. Ce résultat est logique car les particules de LMO ont un coefficient de diffusion très faible en raison de leur taille. Avec l'équation de Stoke-Einstein, on peut avoir une idée du coefficient de diffusion D des particules de LMO dans l'eau à partir de leur taille r via la relation : $D = \frac{k_B T}{\eta \pi r}$. La viscosité de l'eau est $\eta = 1$ mPa.s. T est la température ambiante. Pour une taille de particules de $10 \mu\text{m}$, on trouve $D \approx 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Avec un coefficient aussi faible, ces particules ne peuvent pas atteindre le collecteur de courant ce qui explique la conversion nulle de l'électrolyte.

La courbe bleue correspond à une dispersion contenant 20% de LMO et 5% de carbone acétylène black. Un plateau de charge et de décharge existent aux alentours de 1 V ce qui signifie que la réaction (6.5) se produit. Cette efficacité vient du fait que les électrons peuvent transiter jusqu'au LMO via le réseau percolé de carbone. La charge et la décharge sont réalisées sur une capacité d'environ 40% soit 55 mA.h. Les surtensions entre la charge et la décharge sont cependant très grandes. Le voltage théorique de la batterie LMO/LMO est de 1 V. Pourtant, le plateau de charge s'effectue entre 1,3 et 1,5 V et celui de décharge entre 0,7 et 0,4 V.

Le dernier échantillon de la courbe rouge est le même que précédemment mais le LMO a été au préalable broyé avec un Ball Miller avec 10% de carbone acétylène black (broyage de la poudre par une bille pendant 10 min dans une jarre en agate). Dans ce cas, le broyage permet de réaliser un mélange LMO/carbone homogène, où un peu de carbone peut être "collé" à la surface du LMO. Bien sûr, ce n'est pas une couverture de carbone très solide car il n'y a aucune liaison chimique entre les deux. Néanmoins, la courbe de charge/décharge présente moins de surtension. La charge s'effectue vers 1,1 V et la décharge vers 0,8 V. Cette baisse des surtensions est probablement due à la meilleure connectivité entre le réseau de carbone et le LMO grâce au broyage.

Le meilleur échantillon est donc celui de la courbe rouge qui possède du carbone et des particules redox broyées au préalable avec 10% de carbone.

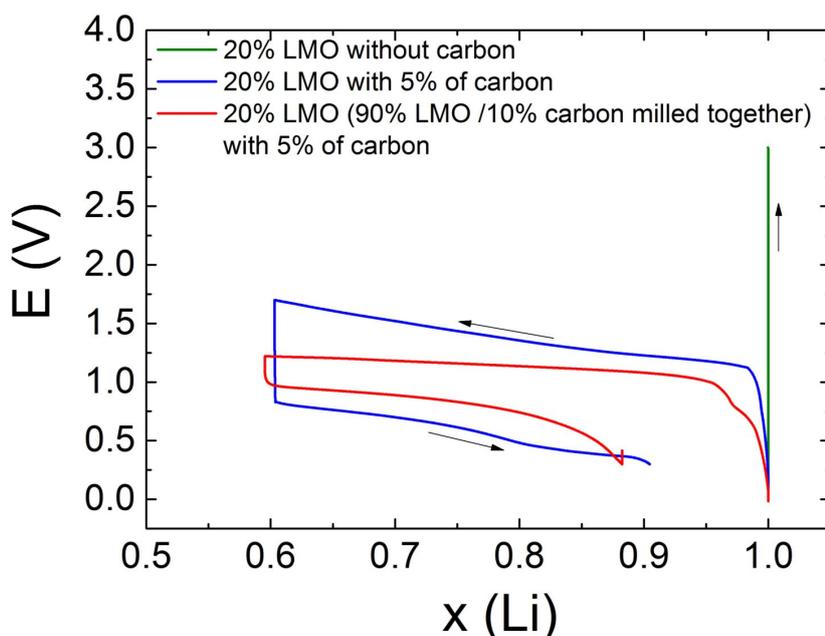


FIGURE 6.7: Charge à $C/60$ (2 mA) de la batterie LMO/LMO avec la géométrie présentée 6.1 pour une surface d'électrode de 3 cm^2 . Les électrolytes de carbone contiennent 20% de LMO. Plusieurs formulations sont étudiées (sans carbone, avec 5% de carbone, avec broyage préalable du LMO avec du carbone ou non). La conversion est rapportée par rapport à la quantité totale de LMO dans chaque canal= 0.88 g soit $C_{max} = 130\text{ mA.h}$. Les électrolytes contiennent tous 2 M de sel Li_2SO_4 , 0.5% d'alginate, 1.5% de gomme arabique.

Sur la figure ci après, deux exemples de photos MEB de particules de LMO sont présentées avant broyage (figure 6.8a) et après broyage avec du carbone (figure 6.8b). Les particules après broyage ont une taille inférieure à $7\text{ }\mu\text{m}$ environ.

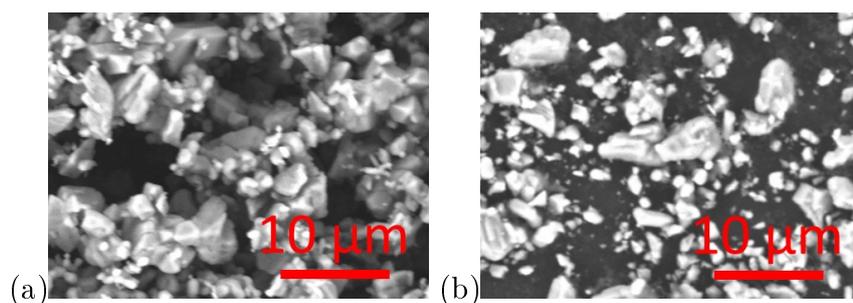


FIGURE 6.8: Image MEB des particules de LMO avant broyage a) et après broyage avec 10% de carbone acetylene black b) (ref : LMO Sigma Aldrich ref 482277)

6.2.1.2 Protocole final de préparation des électrolytes de carbone avec les particules redox

Le protocole final est présenté sur la figure 6.9. Il est légèrement adapté par rapport au chapitre 2 afin de permettre l'incorporation des particules redox.

La phase continue est réalisée de la même façon qu'au chapitre 2 mais 2 M de sel Li_2SO_4 sont dissouts en plus afin de permettre une bonne conduction ionique. Le carbone

acétylène black est ensuite ajouté afin de former le réseau percolé de carbone. Enfin, les particules redox sont ajoutées. Comme nous avons vu sur la figure 6.7, il est plus efficace de broyer les particules redox avec 10% d'acétylène black que de les incorporer telles quelles. En effet, le broyage avec une petite quantité de carbone permet de recouvrir les particules avec du carbone ce qui augmente leur connectivité avec le reste du réseau de carbone. Le broyage se fait au Ball Miller (230 V/50 Hz, Delta Labo) pendant 10 min, dans un mortier en agate. Ce mélange est appelé "particule_C" dans la suite.

Par exemple, pour préparer 20 g de dispersion contenant 5% de carbone et 10% de mélange LMO_C en masse par exemple, on homogénéise à l'ultraturrax 17 g de phase continue, 1 g de carbone acétylène black et 2 g de mélange LMO_C. Cette dispersion a donc une composition : 5% C/10% LMO_C. Ce sera la notation adoptée par la suite.

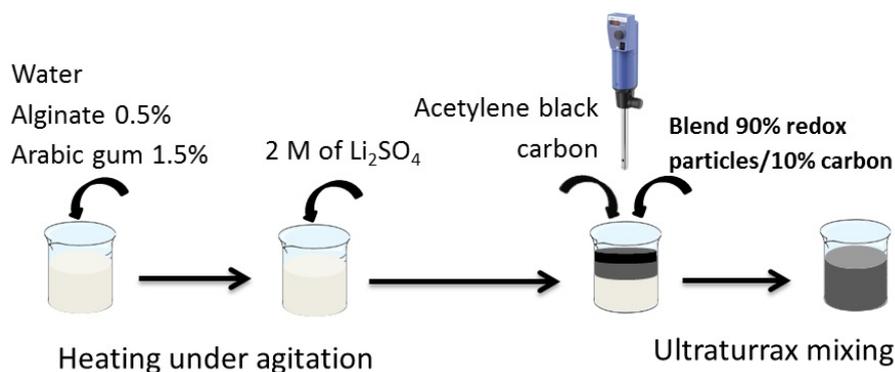


FIGURE 6.9: *Protocole de formulation des électrolytes de carbone avec des particules redox.*

En annexe F, on présente les courbes de conductivité et de viscosité de dispersions contenant 10% LMO_C, avec un pourcentage massique de carbone variable. On peut noter qu'avec cette proportion de particules, la conductivité avec ou sans LMO ne change pas.

6.2.1.3 Inconvénients d'une batterie LMO/LMO

Réaliser une batterie LMO/LMO est possible comme le montre la figure 6.7 par la visualisation d'un plateau autour de 1 V lors de la charge/décharge. Cependant, nous sommes confrontés à plusieurs difficultés. Tout d'abord, la charge s'effectue à des courants très faibles (C/60) et le cyclage est très mauvais. Le graphique 6.10 présente le cyclage de l'électrolyte de composition 5% C/20% LMO_C à différents courants. A C/60, la cyclabilité est très mauvaise et au-delà de C/20, la charge est inférieure à 10%. Les surtensions sont supérieures à 1 V entre la charge et la décharge.

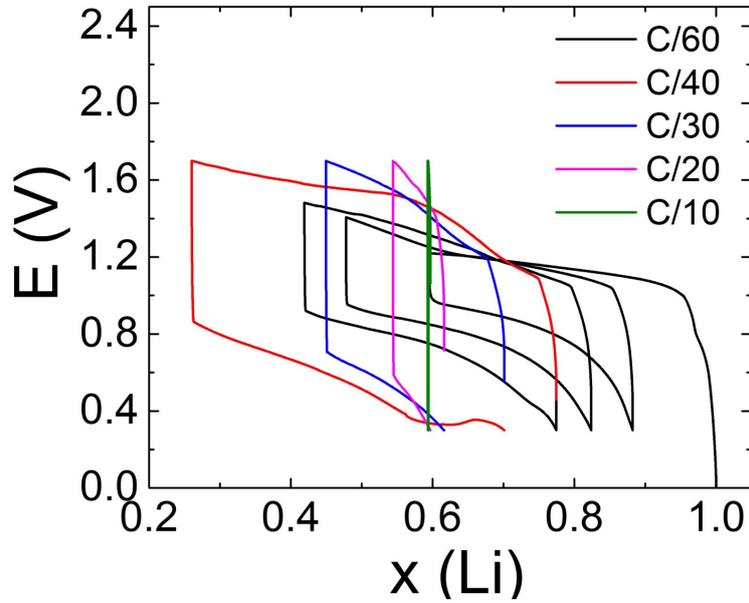


FIGURE 6.10: Cyclage d'une batterie LMO/LMO à différents courants. L'électrolyte a une composition 5%C/20%LMO_C.

Il se trouve que ce comportement est dû, en réalité, à la mauvaise réaction du couple $LMO/Li_2Mn_2O_4$ à l'anode. L'insertion du deuxième lithium est très difficile et peu réversible. Sur la figure 6.11, le LMO a été étudié en montage swagelok organique dans deux configurations. Tout d'abord, le LMO a été testé en tant que couple cathodique MnO_2/LMO avec le lithium. La courbe de charge et de décharge est présentée en pointillé sur la figure 6.11 à C/20. En tant que cathode, le LMO se charge à environ 80% de sa valeur théorique avec des surtensions très faibles. Sur la deuxième courbe, la configuration étudiée est la batterie LMO/LMO. Dans ce montage, la batterie ne se charge qu'à 15% environ de sa charge théorique, ce qui signifie que c'est le couple à l'anode $LMO/Li_2Mn_2O_4$ qui est fortement limitant.

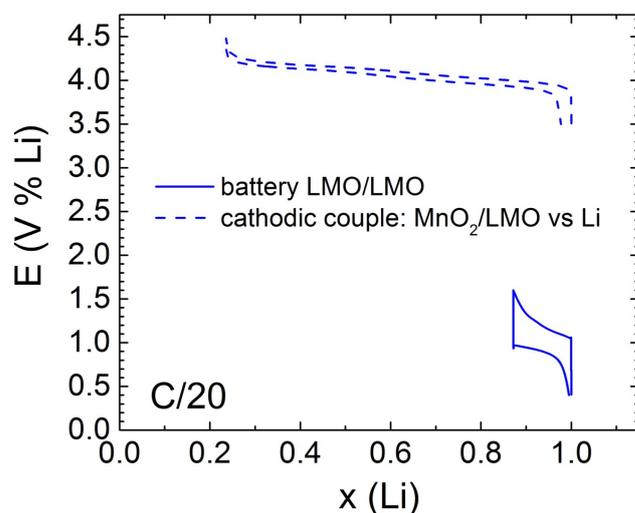


FIGURE 6.11: Cyclage à $C/20$ (3ème cycle) du LMO pour deux configurations : LMO vs Li (couple cathodique) et en montage batterie LMO/LMO. Les tests sont réalisés en montage swagelok organique pour le LMO du Collège de France (LMO utilisé dans toute la suite).

6.2.2 Des batteries en semi-écoulement pour tester les électrolytes à base de LFP ou de LMO

Nous avons vu, au paragraphe précédent, que nos électrolytes de carbone peuvent incorporer des particules redox. Cependant, les premiers tests sur une batterie LMO/LMO présentent de fortes surtensions et une faible cyclabilité. Cette limitation est due à la faible réactivité du couple $LMO/Li_2Mn_2O_4$ à l'anode.

En conséquence, nous allons donc étudier le LMO uniquement en tant que cathode afin de s'affranchir du couple anodique. Cette étude sera élargie à l'étude d'électrolytes de carbone contenant du LFP également. Pour tester ces électrolytes de batterie, nous avons besoin d'un couple anodique. Pour ce faire, le dispositif de la figure 6.1 sera utilisé en semi-écoulement. Le principe du montage est présenté sur la figure 6.12. L'anolyte est une solution de ferrocyanure ou d'iode mise en écoulement par une pompe péristaltique. Le compartiment cathodique est rempli par un électrolyte de carbone contenant 20% de LMO_C ou 20% de LFP_C. Cet électrolyte, lui, est statique.

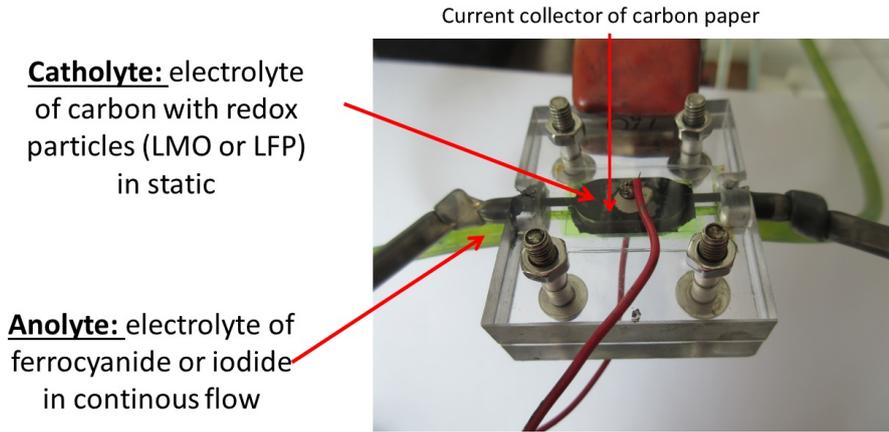


FIGURE 6.12: Montage de batterie en semi-flux : l'anode est une solution sans carbone d'iode ou de ferrocyanure. La cathode est une dispersion statique de carbone avec des particules (LMO ou LFP).

6.2.2.1 Résultats sur une batterie Ferricyanure/LMO

Le fonctionnement de la batterie en semi-flux est décrit sur la figure 6.13a). L'anolyte est une solution de 0.5 M de ferricyanure $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ avec 0.5 M de Li_2SO_4 . Elle s'écoule en boucle fermée grâce à la pompe péristaltique. A la cathode, une dispersion 5% C/20% LMO_C remplit le compartiment cathodique. La capacité limitante est celle du LMO avec une capacité théorique totale dans le canal de 31 mA.h (0.24 g de LMO). Par comparaison, la capacité théorique dans l'ensemble canaux + tuyaux du côté fer est de 53 mA.h. Comme présenté à la figure 6.13a), le potentiel standard du fer est de 0.36 V et celui du LMO de 1 V environ. La force électromotrice standard de la batterie est donc autour de 0.6 V. La réaction s'écrit :



Sur la figure 6.13b), des cycles galvanostatiques sont réalisés pour cette batterie à différents courants. Par rapport à la batterie LMO/LMO, celle-ci est beaucoup plus efficace car il est possible de charger à un régime au moins égal à 3 mA/cm^2 soit environ C/11. C'est une meilleure performance que la batterie LMO/LMO (charge à C/60). A un courant de 3 mA/cm^2 , les surtensions sont faibles, environ 200 mV entre le plateau de charge et de décharge. Si l'on compare avec les tests swagelok du LMO sur la figure 6.3 à C/10, on avait des surtensions comparables entre la charge et la décharge.

Au niveau de la capacité, les performances sont très bonnes. Sur le graphique 6.13b), la capacité totale est rapportée à la quantité totale injectée dans le canal, volumes morts compris. On charge alors environ 60% à 3 mA/cm^2 . C'est une performance déjà très raisonnable car en montage swagelok (figure 6.3), on ne charge pas plus de 80% à C/10. Si la capacité est rapportée au volume géométrique sous l'électrode, on doit considérer alors la capacité maximale au niveau des pointillés. Dans ce cas, on charge plus de 100% du LMO à 3 mA/cm^2 et environ 75% à 7 mA/cm^2 . De façon physique, cela signifie que le réseau de carbone est suffisamment percolé pour assurer la conversion pas seulement sous l'électrode mais aussi dans l'ensemble du canal. Au niveau cyclabilité, l'efficacité coulombique est stable, autour de 92% (tests réalisés sur 6 cycles à 3 mA/cm^2).

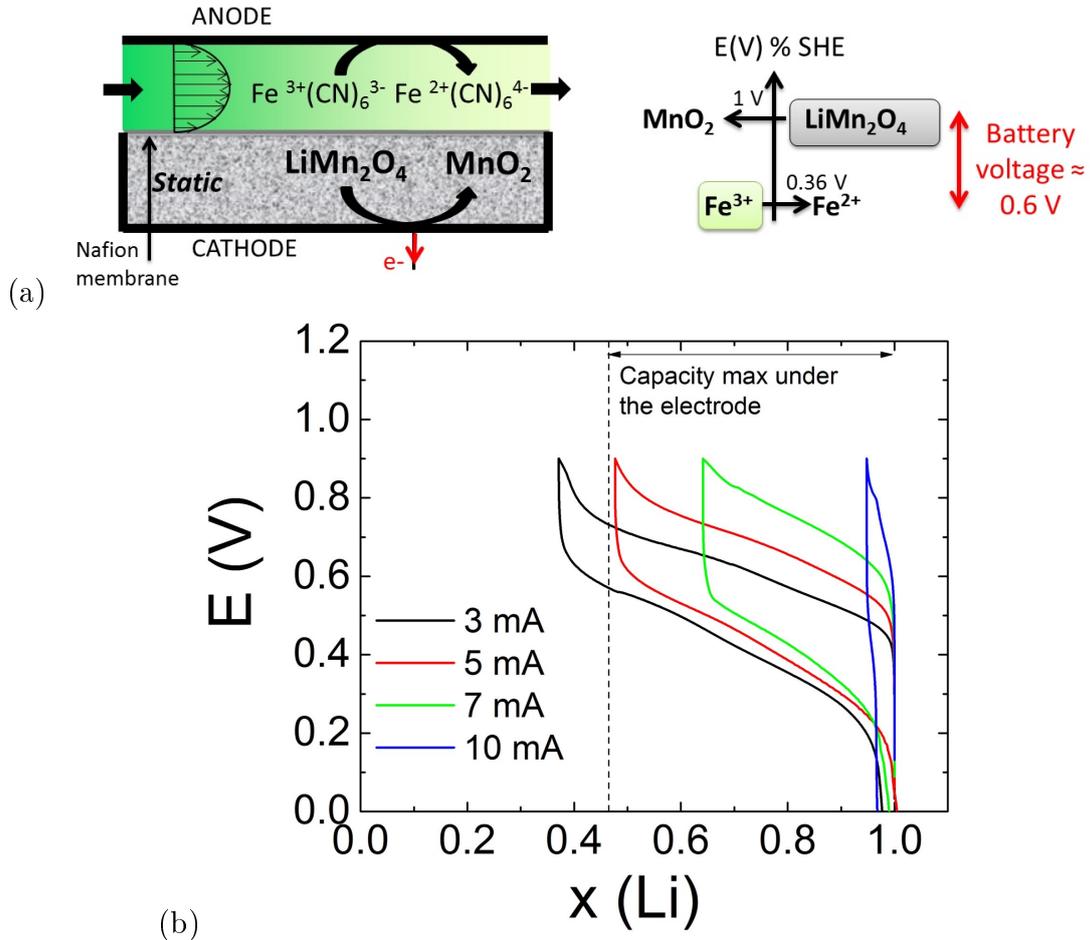
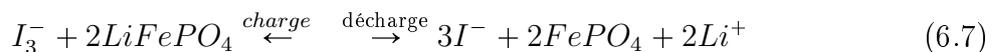


FIGURE 6.13: a) Principe de fonctionnement de la batterie Ferricyanure/LMO. Anolyte : solution aqueuse à 0.5 M de ferrocyanure en flux continu (1 mL/min). Catholyte : dispersion 5% C/20% LMO_C. La capacité de l'ensemble du compartiment cathodique est de 31 mA.h. Les pointillés indiquent la capacité du volume d'électrolyte sous l'électrode (17 mA.h). Le cyclage s'effectue à plusieurs courants : 3 mA (C/10), 5 mA (C/6), 7 mA (C/4.5) et 10 mA (C/3). La surface de l'électrode est de 1 cm².

6.2.2.2 Résultats sur une batterie LFP/Triiodure

Le même montage a aussi été utilisé pour réaliser une batterie LFP/Triiodure. Le principe est présenté sur la figure 6.14 a). Cette fois, le catholyte est une solution à 0.5 M de triiodure avec 0.5 M de Li_2SO_4 mis en écoulement par la pompe péristaltique. Le compartiment anolyte est rempli avec une dispersion de LFP : 5% C/20% LFP_C. Le potentiel standard du triiodure étant de 0.54 V et celui du LFP de 0.4 V, on obtient une batterie de voltage 0.14 V environ. Ce voltage est très faible mais suffisant pour tester les performances de l'électrolyte de LFP. En partant du LFP et du triiodure, on réalise d'abord une décharge de la batterie. La réaction de la batterie est la suivante :



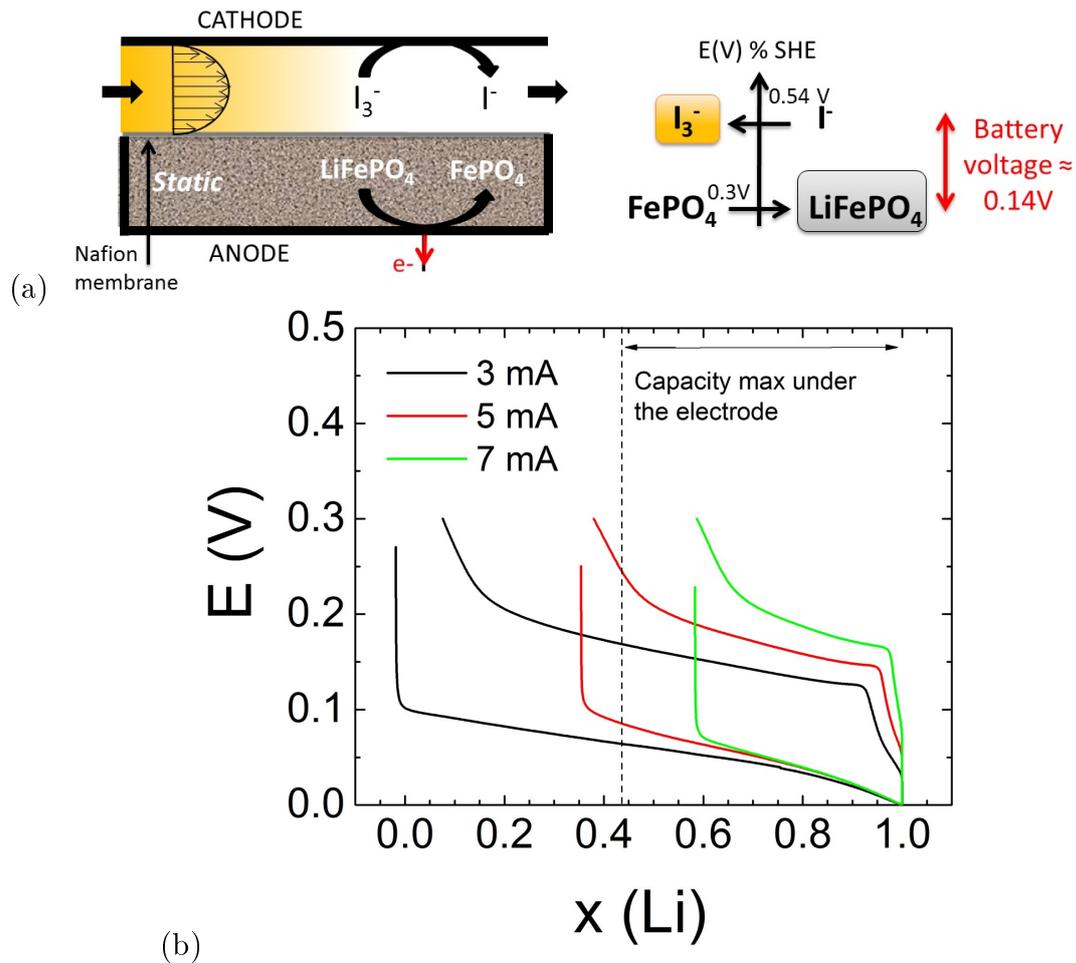


FIGURE 6.14: a) Principe de fonctionnement de la batterie triiodure/LFP. Catholyte : solution aqueuse à 0.5 M de triiodure I_3^- en flux continu (1 mL/min). Anolyte : dispersion 5%C/20% LFP_C. La capacité de l'ensemble du compartiment anodique est de 35 mA.h. Les pointillés indiquent la capacité du volume d'électrolyte sous l'électrode (20 mA.h). Le cyclage s'effectue à plusieurs courants : 3 mA (C/11), 5 mA (C/7), 7 mA (C/5). La surface de l'électrode est de 1 cm².

La figure 6.14b) présente plusieurs cycles à 3 mA/cm² (C/11), 5 mA/cm² (C/7) et 7 mA/cm² (C/5) de la batterie LFP/Triiodure. Les performances de l'électrolyte de LFP sont bonnes par rapport aux tests du LFP en montage swagelok organique de la figure 6.4. En effet, à C/10 environ, les surtensions sont identiques et valent environ 100 mV entre le plateau de charge et de décharge. En terme de capacité, en milieu aqueux à 3 mA/cm², la totalité du LFP dans le canal est convertie. Ce résultat est identique aux performances du LFP en montage swagelok organique (figure 6.4).

6.2.3 Les batteries entièrement à base de particules

Comme le LMO et le LFP ont montré de très bons résultats dans nos dispersions aqueuses de carbone, l'étape suivante est la réalisation de batteries ayant des électrolytes à base de particules à l'anode mais aussi à la cathode. Ces études se font toujours en statique pour l'instant. La membrane Nafion est remplacée par une simple membrane de dialyse dans ces systèmes.

6.2.3.1 Résultats sur une batterie LFP/MnO₂

Le fonctionnement de la LFP/MnO₂ est décrit sur la figure 6.15a). Le compartiment anodique est rempli par une dispersion de LFP 5% C/20% LFP_C de capacité 35 mA.h. Le compartiment cathodique, lui, contient la dispersion de λ - MnO₂ de composition 5% C/20% MnO₂_C de capacité 32 mA.h. Les particules de MnO₂ sont synthétisées à partir du LMO comme présenté à l'annexe E. La capacité limitante est donc celle du MnO₂. Le potentiel standard du LFP est de 0.5 V et celui du MnO₂ de 1 V environ. La force électromotrice standard de la batterie est donc autour de 0.5 V. La réaction s'écrit :

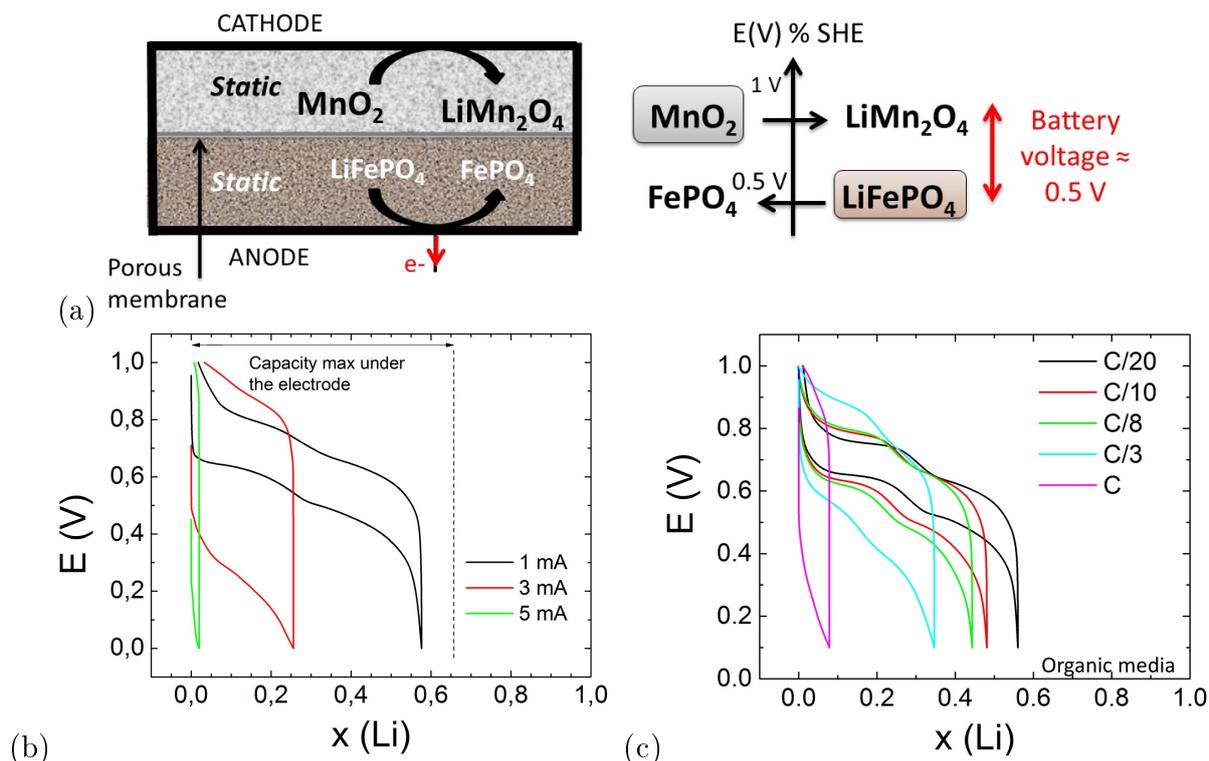
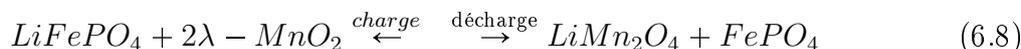


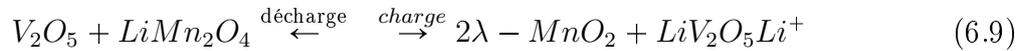
FIGURE 6.15: a) Principe de fonctionnement de la batterie LFP/MnO₂. b) Tests de charge/décharge de la batterie statique MnO₂/LFP en milieu aqueux. Anolyte : dispersion 5% C/20% LFP_C. Catholyte : dispersion 5% C/20% MnO₂_C. Capacité totale limitée par MnO₂=31 mA.h. Les pointillés indiquent la capacité du volume d'électrolyte sous l'électrode (20 mA.h). Le cyclage s'effectue à plusieurs courants : 1 mA (C/30), 3 mA (C/10), 5 mA (C/6) pour une surface d'électrode de 1 cm². c) Tests de charge/décharge de la batterie statique MnO₂/LFP en montage swagelok organique plusieurs régimes C/20, C/10, C/8, C/5, C/3 et C. La masse active est de 6,36 mg (limitée par le MnO₂) soit une capacité théorique de 0.979 mA.h.

En milieu aqueux (figure 6.15b)), des tests galvanostatiques sont effectués à plusieurs courants sur la batterie LFP/MnO₂ : 1 mA/cm² (C/35), 3 mA/cm² (C/11) et 5 mA/cm² (C/7) . A 1 mA/cm² (C/30), on arrive à charger environ 60% de matière active dans le canal. A ce régime, les surtensions entre la charge et la décharge sont d'environ 200 mV, ce qui est raisonnable. En revanche, pour des courants supérieurs, on chute très rapidement en capacité. On charge à 30% pour un courant de 3 mA/cm².

Afin de comparer, une batterie LFP/MnO_2 est réalisée en montage swagelok organique et testée sur la figure 6.15c). La capacité récupérée est aussi de 60% à C/20, ce qui signifie que nos dispersions sont aussi performantes en capacité. En revanche, les performances en puissance sont meilleures en montage organique puisque l'on peut encore convertir 50% de la batterie à C/10 en organique contre seulement 25% en milieu aqueux. Cette baisse de performances en puissance est logique car nos dispersions sont beaucoup moins conductrices que la poudre dans la swagelok.

6.2.3.2 Résultats sur une batterie V_2O_5/LMO

Un dernier type de batterie entièrement à base de particules a été testé. Il s'agit d'une batterie V_2O_5/LMO . Le potentiel du pentoxyde de vanadium étant plus bas que celui du LFP, cela donne une batterie avec un voltage un peu plus élevé que pour LFP/MnO_2 à savoir 0.7-0.8 V au lieu de 0.5-0.6 V. Les compartiments sont remplis avec une dispersion de LMO à la cathode 5% C/20% LMO_C et de pentoxyde de vanadium à l'anode 5% C/20 % V_2O_5 _C. La capacité limitante est celle du LMO à savoir 31 mA.h. Le schéma de principe est présenté sur la figure 6.16a). La réaction est la suivante :



Des tests galvanostatiques sont effectués sur la batterie V_2O_5/LMO avec les suspensions aqueuses à plusieurs courants sur la figure 6.16b). A 1 mA/cm^2 (C/30), on arrive à charger environ 40% de matière active dans le canal mais avec des surtensions assez élevées aux alentours de 0.5 V. Pour des courants supérieurs, on chute très rapidement en capacité. On charge à peine à 10% pour un courant de 2 mA/cm^2 . Par comparaison, le graphique figure 6.16c) présente les performances d'une batterie V_2O_5/LMO en montage swagelok organique. A C/20, la capacité récupérée est de 60% environ mais avec des surtensions aussi importantes que pour les suspensions aqueuses : environ 0.4 V. A C/10 en organique, la capacité de charge chute vers 20% environ. La limitation en capacité peut être due à la dissolution partielle du vanadium dans les solvants aqueux ou organiques [182].

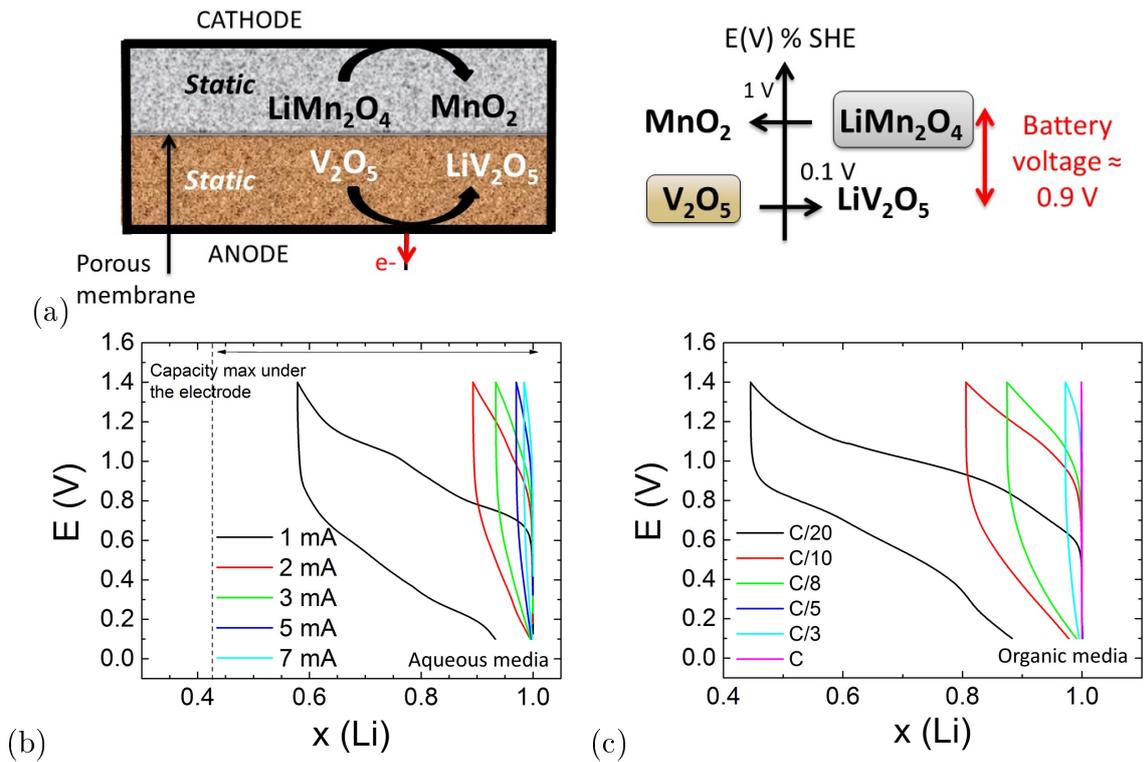


FIGURE 6.16: a) Principe de fonctionnement de la batterie $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LMO}$. b) Tests de charge/décharge de la batterie statique $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LMO}$ en milieu aqueux. Anolyte : dispersion 5% C/20% V_2O_5 _C, catholyte : dispersion 5% C/20% LMO _C. La capacité de l'ensemble du compartiment cathodique est de 31 mA.h. Les pointillés indiquent la capacité du volume d'électrolyte sous l'électrode (17 mA.h). Le cyclage s'effectue à plusieurs courants : 1 mA (C/31), 2 mA (C/15), 3 mA (C/11), 5 mA (C/7), 7 mA (C/5) pour une surface d'électrode de 1 cm^2 . c) Tests de charge/décharge de la batterie statique $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LMO}$ en montage swagelok organique plusieurs régimes C/20, C/10, C/8, C/5, C/3 et C. La masse active est de 8 mg (limitée par le LMO) soit une capacité théorique de 1.186 mA.h.

6.2.4 Comparaison des différents systèmes

Nous avons étudié quatre systèmes : deux batteries mixtes soluté/particules (Ferri-cyanure/LMO, LFP/Triiodure) et deux batteries particules/particules (LFP/MnO_2 et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LMO}$).

Le tableau 6.17 compare les performances des quatre systèmes étudiés : Ferri-cyanure/LMO, LFP/Triiodure, LFP/MnO_2 et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LMO}$. On remarque que le LFP est l'électrolyte qui charge le mieux (conversion totale dans tout le canal), sans doute grâce au revêtement carbone des particules qui améliore encore la conductivité. Pour les batteries entièrement à base de particules, le meilleur système est LFP/MnO_2 . La batterie $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LMO}$ possède de trop fortes surtensions.

Système	% de conversion (par rapport à la capacité théorique du volume de dispersion sous l'électrode)	% de conversion (par rapport à la capacité théorique totale du canal (vol. sous l'électrode + volumes morts))	Surtension entre la charge et la décharge
Ferricyanure/LMO	> 100% à 3 mA/cm ²	62% à 3 mA/cm ²	~ 200 mV
LFP/Triiodure	> 100% à 3 mA/cm ²	100% à 3 mA/cm ²	~ 100 mV
LFP/MnO ₂	> 100% à 1 mA/cm ²	65% à 1 mA/cm ²	~ 200 mV
V ₂ O ₅ /LMO	70% à 1 mA/cm ²	40% à 1 mA/cm ²	~ 0.5 V

FIGURE 6.17: Comparaison entre les différentes batteries étudiées : calcul du pourcentage de conversion (par rapport à la capacité totale ou juste sous l'électrode) et des surtensions entre la charge et la décharge.

Globalement, les électrolytes de particules utilisés dans ces systèmes ont montré de très bonnes performances en termes de capacité et de surtensions par rapport aux tests swagelok organiques. A part pour le V₂O₅, les surtensions sont faibles (200 mV) et la capacité expérimentale varie entre 60 et 100% par rapport à la quantité totale sous le canal.

La seule limitation semble être en puissance. Les batteries mixtes soluté/particules se chargent à un courant maximal de C/7 (perte d'environ 30% de la capacité). Les batteries particules/particules se chargent plutôt entre C/30 et C/10 (contre C/8 environ pour les batteries swagelok). Cette limitation en puissance est probablement due à la conductivité de nos électrolytes (1 mS/cm) qui est quand même beaucoup plus faible en comparaison des électrodes de batterie organique.

Nos systèmes étudiés ont l'avantage d'être en milieu aqueux et d'utiliser une large quantité de matière. Nos géométries peuvent accueillir plus de 2 g de dispersion (soit 0.5 g de matière active) dans des canaux épais de 5 mm. Les tests ont montré que la conversion pouvait se faire dans la totalité du canal (ex : LFP figure 6.14). Par comparaison, en montage swagelok, on introduit seulement quelques mg de matière active, ce qui donne une épaisseur d'électrode de moins de 0.5 mm. Après avoir effectué des tests en statique, nous allons nous intéresser à la conversion sous écoulement des électrolytes.

6.3 Tests en écoulement des électrolytes avec des particules redox

Afin de se rapprocher d'une batterie en flux, nous allons mettre en écoulement nos électrolytes de particules via deux procédés d'injection :

- Le flux continu : les électrolytes sont injectés en continu par deux pousse-seringues dans le montage de la figure 6.1. On obtient soit une charge ou bien une décharge selon le type d'électrolytes injectés au début. Une tension ΔE va être appliquée entre la cathode et l'anode afin de forcer la conversion électrochimique. On mesure le courant pour différents débits imposés. Le montage est présenté sur la figure 6.18a).

- Le flux aller-retour : c'est la configuration la plus proche d'une vraie batterie en flux. Les tests seront effectués sur une batterie LFP/MnO_2 . Les électrolytes sont injectés par un pousse seringue dans la cellule et déchargés en mode potentiostatique à une tension de $\Delta E = 0.2$ V. Les volumes passant sous l'électrode varient entre 3 et 10 mL. Les électrolytes sont récupérés en sortie puis réinjectés dans la batterie en sens inverse. Ils sont alors chargés dans la batterie à un potentiel $\Delta E = 0.9$ V. On mesure le courant et la quantité de charges consommées ou récupérées. Le montage est présenté sur la figure 6.18a).

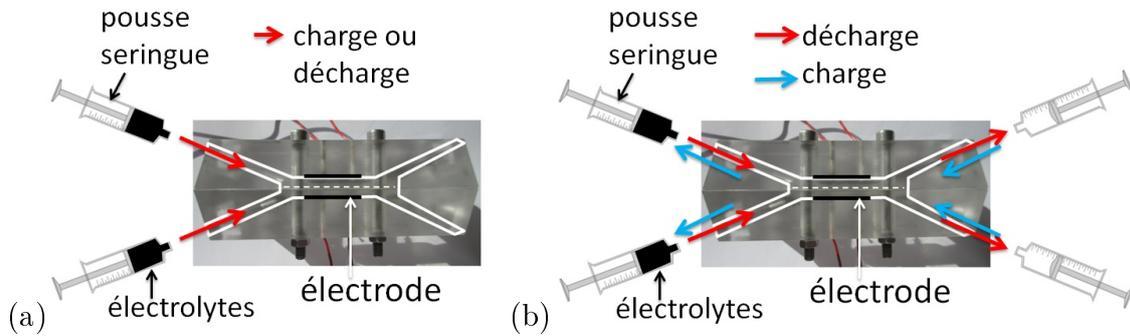
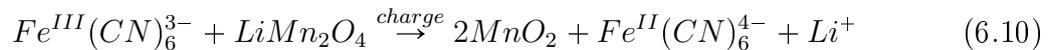


FIGURE 6.18: Montage pour les tests en flux : a) flux continu et b) flux aller-retour (mode potentiostatique).

Deux systèmes vont être étudiés : la batterie Ferricyanure/LMO et la batterie LFP/MnO_2 .

6.3.1 En flux continu : cas de la charge de la batterie Ferricyanure/LMO

Dans le premier cas, on force la charge entre le ferricyanure et le LMO par l'application d'un voltage $\Delta E = 0.9$ V bien supérieur à la force électromotrice standard de la batterie pour avoir une conversion maximale. Le catholyte est une dispersion de LMO de type x% C/20% LMO_C avec x le pourcentage de carbone variant entre 1 et 5%. L'anolyte est une solution à 0.5 M de ferricyanure contenant 7.5% de carbone. Il faut ajouter du carbone dans l'électrolyte du fer afin de ne pas être limité en courant à l'anode. Seul l'électrolyte de LMO nous intéresse. La réaction de charge est la même qu'à la partie 6.2.2.1 à savoir :



Les résultats d'intensité selon le débit sont présentés sur la figure 6.19. Différentes concentrations en carbone sont étudiées afin de faire varier la conductivité de la dispersion de LMO.

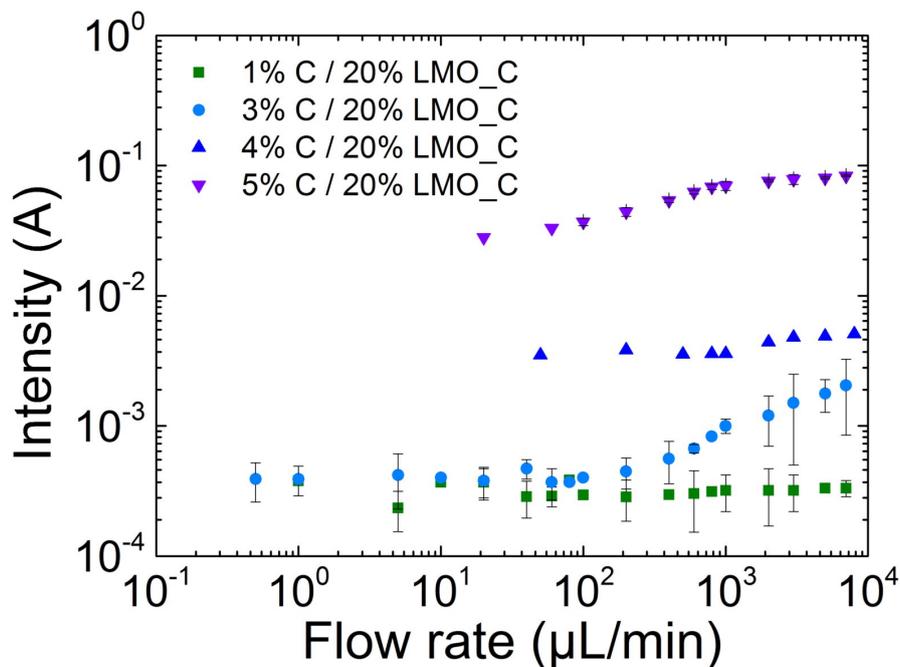


FIGURE 6.19: Courbes d'intensité en fonction du débit imposé pour la charge d'un électrolyte contenant 20% de LMO. Plusieurs compositions en carbone sont présentées (1, 3, 4 et 5%). L'anolyte est une dispersion de 7.5% de carbone contenant 0.5 M de ferricyanure. La différence de voltage ΔE entre l'anode et la cathode est de 0.9 V afin de forcer la charge.

On remarque tout d'abord que l'intensité de la réaction, pour un pourcentage fixé en carbone, varie faiblement en fonction du débit. En revanche, lorsque le pourcentage de carbone augmente, l'intensité augmente très fortement. Par exemple, à 1% de carbone, l'intensité mesurée est très faible, aux alentours de 30 μA quel que soit le débit. En effet, la conductivité est trop faible pour induire le moindre transfert de charge de l'électrode aux particules. Lorsque l'on augmente la concentration en carbone, la dispersion commence à percoler électriquement et l'intensité augmente d'un ordre de grandeur pour atteindre 3 mA à 4% de carbone. Enfin, à 5% de carbone, on atteint un courant record de 70 mA. Rapporté à la surface de l'électrode (3 cm^2), cela correspond à une densité de courant de 24 mA/cm^2 . Cette densité est similaire à celle obtenue pour une batterie au vanadium (cf tableau figure 1.25).

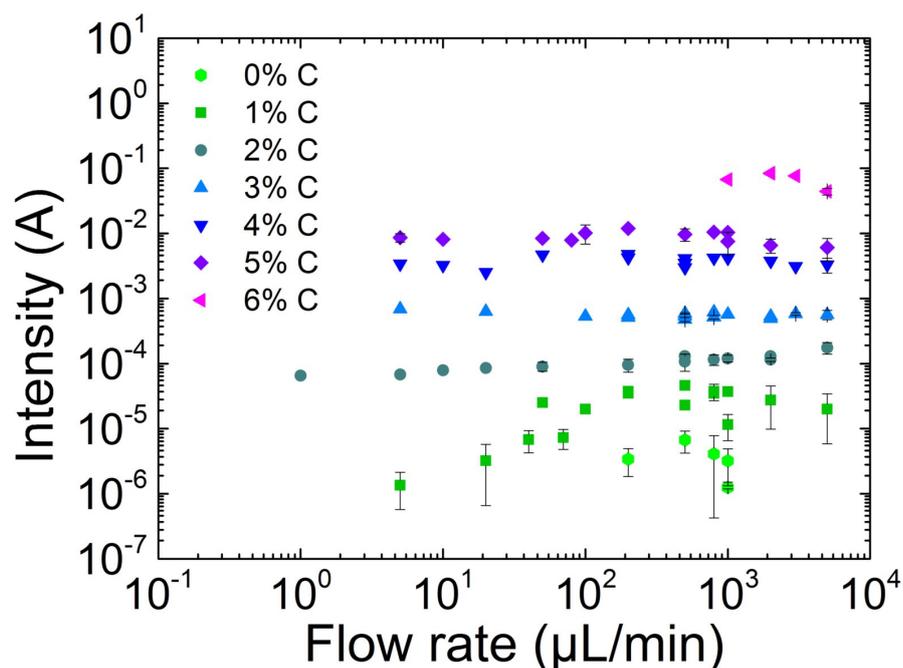
6.3.2 En flux continu : cas de la décharge de la batterie LFP/MnO_2

Après avoir étudié la charge en flux d'un électrolyte de LMO, nous allons étudier la décharge de la batterie LFP/MnO_2 en flux continu, avec cette fois, des électrolytes de particules à l'anode et à la cathode. Le catholyte est une dispersion de MnO_2 de type x% C/10% MnO_2_C et l'anolyte, une dispersion de LFP de type x% C/10% LFP_C . x est le pourcentage de carbone variant de 0 et 6% pour les deux électrolytes. La réaction étudiée est la décharge entre LFP et MnO_2 , déjà étudiée au paragraphe 6.2.3.1. Elle s'écrit :

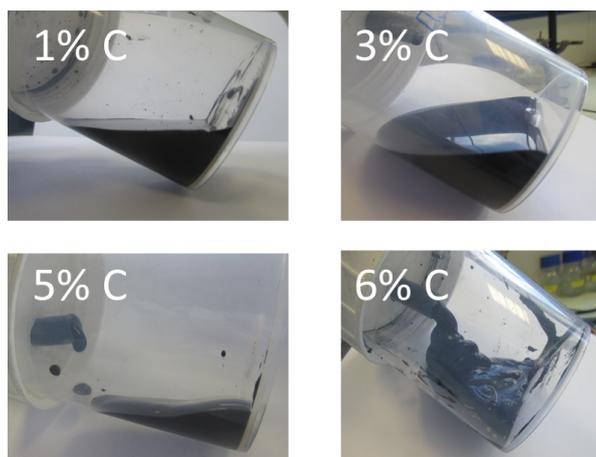


Les résultats d'intensité selon le débit sont présentés sur la figure 6.20. Différentes concentrations en carbone sont étudiées afin de faire varier la conductivité des dispersions. Un voltage de $\Delta E=0.2$ V est imposé entre l'anode et la cathode afin de réaliser la

réaction de décharge.



(a)



(b)

FIGURE 6.20: a) Courbes d'intensité en fonction du débit imposé pour la décharge de la batterie LFP/MnO₂. Chaque électrolyte contient 10% de particules et un pourcentage donné de carbone indiqué dans la légende du graphique (0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6% de carbone). La différence de voltage entre l'anode et la cathode est de 0.2 V afin de réaliser la décharge. b) Photos des électrolytes. L'échantillon à 6% C est visqueux ce qui explique l'impossibilité de l'écoulement à petits débits.

A partir de la figure 6.20a), on peut tirer des conclusions similaires par rapport à l'électrolyte de LMO de la figure 6.19. En effet, pour une concentration en carbone fixée, l'intensité varie très peu en fonction du débit. En revanche, de même que précédemment, plus le pourcentage de carbone augmente, plus l'intensité récupérée est importante en raison de la percolation du carbone au sein de l'électrolyte. Pour des pourcentages de carbone entre 0 et 2%, il y a très peu de percolation, le courant récupéré varie entre 10^{-4} et 10^{-6} A, ce qui est très faible. Les barres d'erreurs sont cependant importantes car le moindre choc de particule redox à la surface de l'électrode peut provoquer une variation visible à ces petits courants. De 3 à 5% de carbone, on multiplie le courant par deux

ordres de grandeur : on arrive à un courant stable aux alentours de 12 mA pour 5% de carbone (soit 4 mA/cm^2). A 6% de carbone, la quantité de courant est encore meilleure (près de 100 mA soit 33 mA/cm^2), ce qui est comparable également aux technologies vanadium.

Le graphique de la figure 6.21 présente les courbes de puissance de décharge de la batterie LFP/MnO_2 obtenues pour chaque concentration en carbone dans les électrolytes lors d'un débit de $2000 \mu\text{L/min}$. L'augmentation de l'intensité, provoquée par la hausse du taux de carbone, déplace les courbes vers les hautes puissances. Les courbes de puissance présentent un maximum. Le maximum de chaque courbe est tracé en fonction de la conductivité électronique de chaque électrolyte sur la figure de l'encart. A 1% et 2% de carbone, la conductivité est très faible, aux alentours de 0.01 mS/cm . Les électrolytes ne sont pas percolés et induisent une intensité récupérée très faible proche de 10^{-5} A . Par conséquent, la puissance est elle aussi très faible. A 5% de carbone, la conductivité est de 1 mS/cm . L'intensité récupérée a augmenté de plus de 3 ordres de grandeur pour atteindre 12 mA. Le pic de puissance est de 1.2 mW. A 6%, la conductivité est encore meilleure (2.5 mS/cm) et induit un pic de puissance à 24 mW (soit 8 mW/cm^2). L'inconvénient à ce taux de carbone est la viscosité élevée de la dispersion (cf figure 6.20b)).

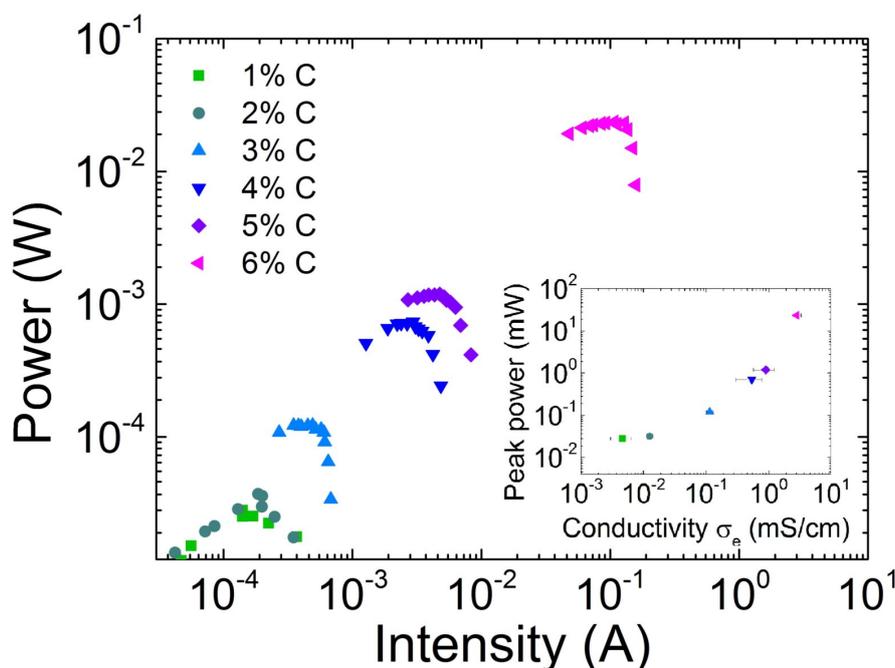


FIGURE 6.21: Courbes de puissance à $2000 \mu\text{L/min}$ selon le pourcentage de carbone (0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6% de carbone) de la batterie LFP/MnO_2 . Le graphe en encart présente la valeur du pic de puissance en fonction de la conductivité électronique de chaque électrolyte.

A partir des courbes d'intensité de la figure 6.20a), il est aussi possible de remonter au taux de conversion r après un passage sous l'électrode.

En effet, le taux de conversion r se calcule à partir du ratio entre le courant électrique réellement fourni par l'électrolyte et le débit de charge apporté par le flux :

$$r = \frac{I_{exp}}{I_{debit}} = \frac{I_{exp}M}{c\rho QnF} \quad (6.12)$$

Le débit de charge I_{debit} apporté par le flux est donné à partir du débit hydrodynamique : $I_{debit} = \frac{c\rho QnF}{M}$ avec ρ la densité de la dispersion (1.36 pour 5% de carbone), c la fraction

massique en particules (10% de LFP) et M la masse molaire de la particule ($M = 157.75$ g/mol pour le LFP). Le courant électrique réellement fourni par l'électrolyte correspond aux points expérimentaux du graphe de la figure 6.20a). Le taux de conversion calculé pour plusieurs pourcentages de carbone est présenté sur la figure 6.22.

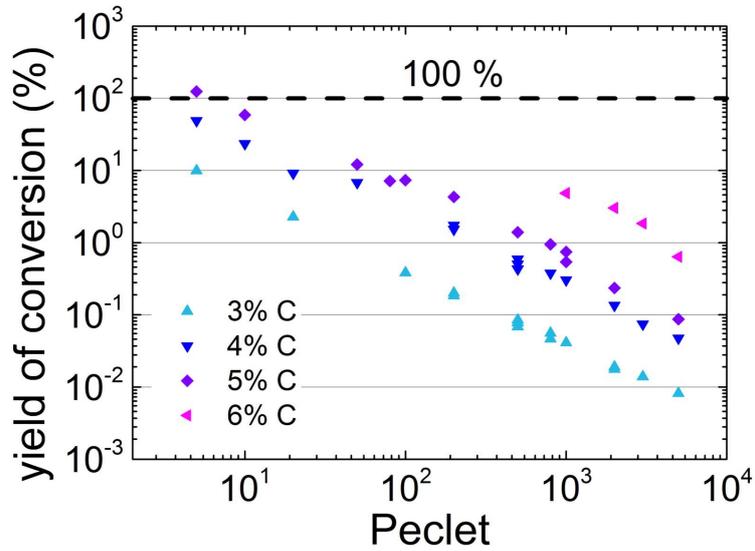


FIGURE 6.22: Taux de conversion des électrolytes de LFP de la batterie LFP/MnO₂ après un passage sous l'électrode (Longueur de l'électrode : $Z_0 = 3$ cm. Largeur : $Y_0 = 1$ cm) pour plusieurs concentrations en carbone acétylène black : 3, 4, 5 et 6% C.

Sur le graphe de la figure 6.22, on observe que plus le flux augmente, plus le taux de conversion diminue. C'est un résultat cohérent car le courant fourni reste à peu près identique avec le débit alors que l'augmentation du débit provoque une augmentation de l'apport de charge. On peut voir par exemple, qu'à 5% de carbone, la conversion totale est possible au bout d'un passage sous l'électrode si le débit est inférieur à $5 \mu\text{L}/\text{min}$. Pour un débit supérieur à $100 \mu\text{L}/\text{min}$, le taux de conversion devient inférieur à 8% environ.

A débit fixé, plus le taux de carbone est faible, plus l'intensité, et donc le taux de conversion, chute rapidement. Par exemple, pour 3% de carbone, le taux de conversion n'est plus que de 10% à $5 \mu\text{L}/\text{min}$ en raison de la mauvaise conductivité du réseau.

6.3.3 En flux aller-retour : cas de la batterie LFP/MnO₂

Le montage expérimental est présenté sur la figure 6.18b). Les courbes de décharge (flux aller) et de charge (flux retour) pour quatre débits continus sont présentées sur la figure 6.23. Les courbes présentent l'intensité et la capacité en fonction du temps pendant la phase de décharge puis de charge. La capacité en charge C_{charge} , en décharge $C_{décharge}$ et l'efficacité coulombique ($C_{charge}/C_{décharge}$) sont reportées sur la figure 6.23e).

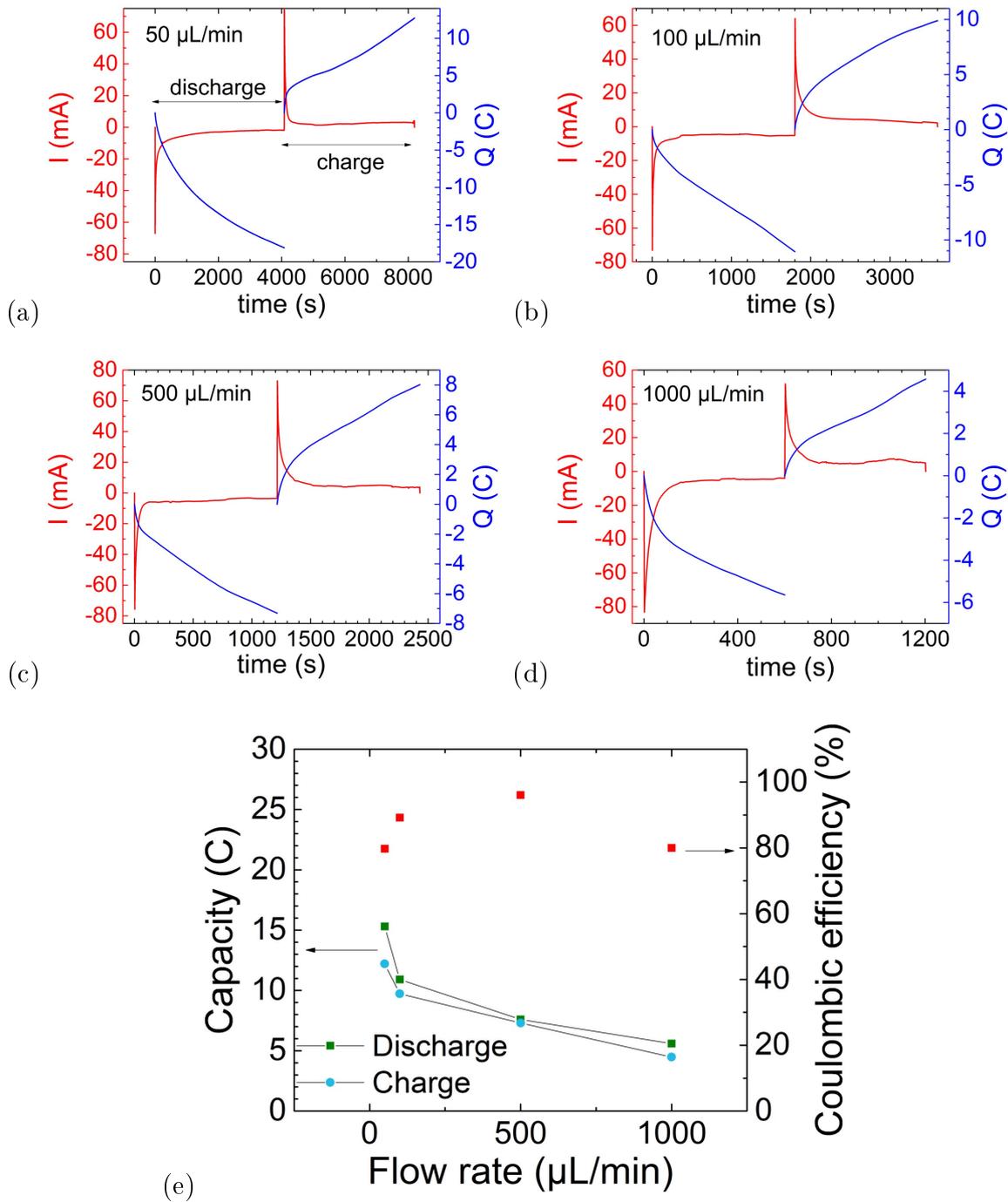


FIGURE 6.23: Charge potentiostatique de la batterie LFP/MnO₂ en flux aller-retour : a) 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ (volume passé sous l'électrode=3.3 mL) b) 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ (volume passé sous l'électrode=3 mL) c) 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ (volume passé sous l'électrode=10 mL) d) 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ (volume passé sous l'électrode=10 mL). La décharge s'effectue à 0.2 V et la recharge à 0.9 V. Le sens d'écoulement est inversé entre la charge et la décharge. Les dispersions ont les compositions suivantes : 5% C/10% LFP_C et 5% C/10% MnO₂_C. e) Efficacité coulombique ($C_{\text{charge}}/C_{\text{décharge}}$) entre la charge et la décharge à chaque débit.

Quel que soit le flux appliqué (de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ à 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour nos tests), on note qu'il est possible de décharger et charger un échantillon en flux après un passage sous l'électrode. A respectivement, 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$, on décharge 17 C (4.72 mA.h), 11 C (3 mA.h), 7 C (2 mA.h) et 5 C (1.4 mA.h). Ces taux de décharge correspondent à respectivement 6%, 4.5%, 0.8% et 0.6% de la capacité totale

passée sous l'électrode. Pour 10 mL par exemple, la capacité totale est de 833 C soit 231 mA.h.

C'est normal d'avoir une conversion incomplète puisque l'on effectue un seul passage sous l'électrode. Le taux de conversion diminue avec le débit ce qui est cohérent. Les taux de conversion calculés à partir de la figure 6.22 correspondent à respectivement 12%, 7%, 1.3% et 0.5% pour 50, 100, 500 et 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$. Ils sont un peu plus élevés que ceux trouvés pour la figure 6.23 mais les ordres de grandeurs sont bons.

On remarque que la récupération des charges lors de la réinjection des électrolytes en charge, se fait avec une efficacité coulombique de 80% environ quel que soit le débit. C'est un résultat prometteur qui prouve que l'on peut récupérer une grande partie des charges. C'est aussi un résultat assez surprenant car, on se serait attendu à récupérer beaucoup moins de charges en raison des taux de conversion faibles. Par exemple, pour 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, le taux de conversion est de $r=4.5\%$ au premier passage donc peut penser récupérer $r^2 = 0.2\%$ à peine au retour. En réalité, on voit que l'on récupère la totalité des charges de l'aller. On peut donc penser que l'écoulement de l'électrolyte est complètement laminaire, et qu'il n'y a pas de recirculation au sein de l'électrolyte qui homogénéiserait les particules entre l'aller et le retour. Cette remarque est cohérente avec le fait que la dispersion est visqueuse et que le réseau percolé de carbone est très dense donc suffisamment solide pour maintenir les connexions entre les particules et l'électrode.

6.3.4 Remarque sur les courbes d'intensité

Sur les graphiques 6.20 et 6.19, une remarque intéressante peut être faite : l'intensité de conversion semble indépendante du flux quelle que soit la concentration en carbone. Cette observation est plutôt inattendue car dans une batterie en flux classique de type hexacyanoferrate/iode, sans carbone dans les électrolytes, on a vu une dépendance du courant I selon la relation $I \propto Pe^{1/3}$ à forts débits. Il est étonnant de ne noter aucun effet du flux pour les électrolytes en carbone sur la gamme de débit étudiée.

En réalité, il s'agit d'une limitation par la cinétique de réactivité des particules qui provoque ce plateau en courant. En effet, les particules d'intercalation du lithium ont une cinétique de réaction beaucoup plus lente que les molécules solubles. La définition de k_0 n'est cependant pas aussi simple que pour les molécules solubles. La constante cinétique peut être limitée soit par la conduction électronique de la particule, soit par la diffusivité des ions Li^+ dans la phase cristalline comme montré par [183] pour des particules de LFP. Néanmoins, on trouve dans la littérature des ordres de grandeur de la constante de vitesse $k_0 = 1 \times 10^{-8}$ cm/s pour le couple MnO_2/LMO [184], ce qui conforte l'idée d'une limitation de courant par la cinétique.

6.4 Comparaisons des performances avec la littérature

La figure ci-dessous 6.24 récapitule les performances des différentes batteries en flux à base de particules, reportées dans la littérature. En raison de la grande diversité des tests réalisés, nous rapportons les performances en termes de densité de courant, de densité de puissance et de voltage. Les systèmes étudiés sont présentés dans le tableau de la figure 6.24b).

En ce qui concerne nos travaux, le point de charge en flux, en rouge, correspond à la batterie ferrocyanure/LMO en flux (figure 6.19). Les deux points de décharge en flux

(en bleu) sont pour la batterie LFP/MnO_2 pour 5 et 6% de carbone dans les électrolytes (figure 6.20). Les points en statique correspondent aux performances de la batterie LFP/MnO_2 sur la figure 6.15.

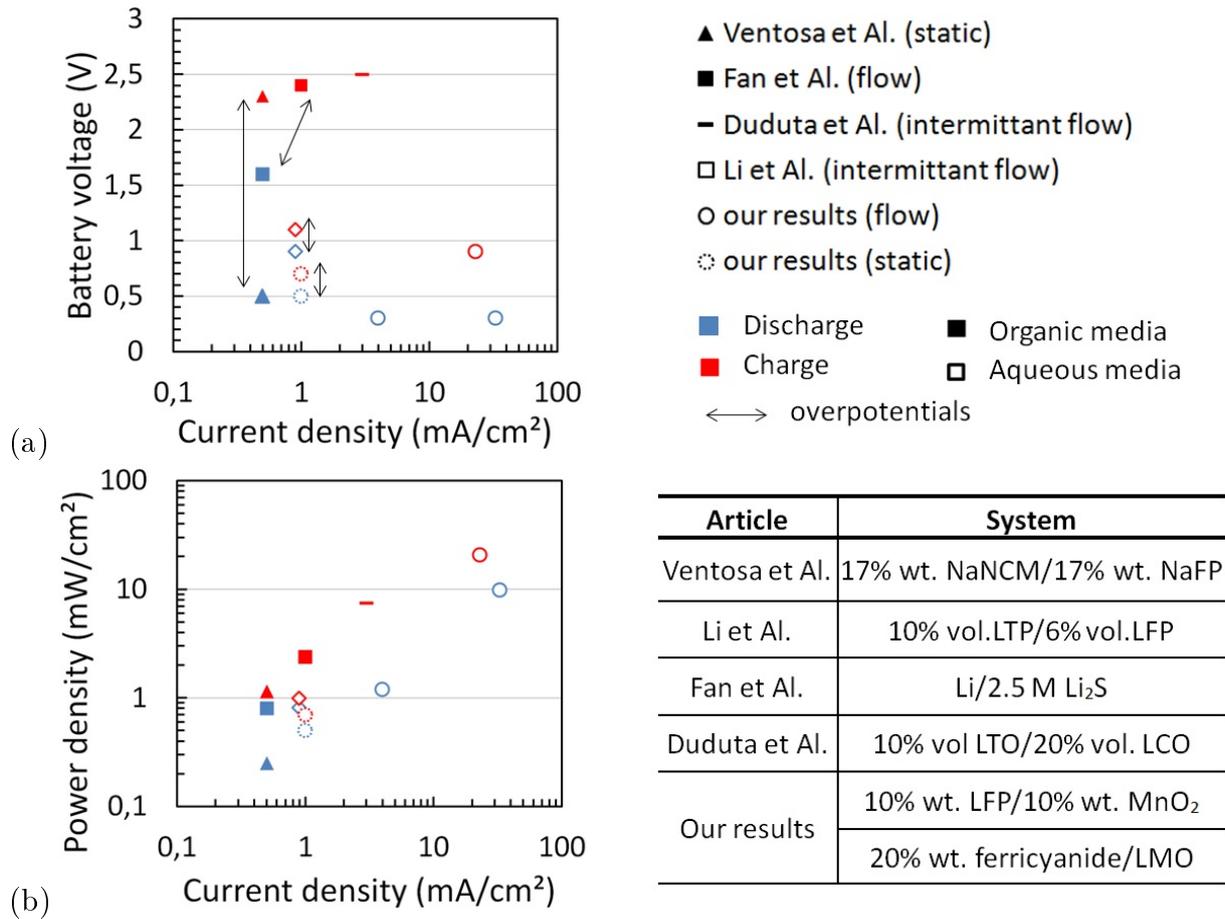


FIGURE 6.24: Comparaison de nos travaux avec la littérature. a) Voltage de la batterie en fonction de la densité de courant. b) Densité de puissance en fonction de la densité de courant. Les travaux cités sont : Duduta et Al. :[121], Li et Al. :[5], Ventosa et Al. :[123] et Fan et Al. :[4].

La densité de courant et le voltage des batteries de la littérature sont présentés sur la figure 6.24a). Par rapport à la littérature, nos travaux présentent un voltage plus faible car nous avons utilisé la batterie LFP/MnO_2 de voltage nominal 0.5 V. C'est une valeur faible par rapport à la littérature, qui reporte plutôt des voltages autour de 2 V. C'est une remarque logique car, de façon générale, les travaux concernent plutôt des batteries en milieu organique [4] [121] [122] [123]. A part nos travaux, un seul article mentionne une batterie en milieu aqueux [5]. Nous sommes donc limités par la fenêtre du solvant. Les travaux à haut voltage sont, pour la plupart, des demi-batteries en flux par rapport au lithium [121], [4], [122]. Seuls les articles [123] [5] et nos travaux présentent des résultats sur des batteries entièrement à base de particules, ce qui est plus contraignant.

Nous avons reporté sur le graphe de la figure 6.24a), les valeurs de voltage à la fois en charge (symboles rouges) mais aussi en décharge (symboles bleus) afin de visualiser les surtensions des batteries (flèches). On remarque qu'il y a une grande différence de voltage entre la charge et la décharge pour les travaux de [4] (0.8 V de surtensions) et pour [123] (2.2 V de surtensions). Pour nos travaux sur le cyclage de la batterie LFP/MnO_2 en sta-

tique, les surtensions sont d'environ 200 mV entre la charge et la décharge. D'aussi bons résultats se retrouvent pour la batterie aqueuse LTP/LFP [5] pour un voltage nominal de batterie de 1 V.

En terme de densité de courant, nos valeurs sont les plus élevées de la littérature. Nous atteignons des valeurs entre 4 mA/cm^2 et 33 mA/cm^2 à 5 et 6% de carbone. La dispersion à 6% de carbone, s'écoule mais la viscosité est élevée. A plus grande échelle, il semble nécessaire de réaliser quelques optimisations. Ce sont des résultats de courant très encourageants, de 10 à 100 fois plus élevés que ceux de la littérature.

On peut aussi noter que l'épaisseur de nos canaux est très élevée (5 mm), ce qui permet de convertir beaucoup de matériau tout en réduisant la dissipation par transfert de masse lors du pompage. De plus, avec cette épaisseur, nous sommes sûrs que c'est la bonne percolation de nos électrolytes qui provoque cette intensité. Pour les travaux de Chiang et Al., on peut émettre quelques réserves sur la géométrie choisie. L'épaisseur du canal, de 1.5 mm, est faible. Il est difficile d'être sûr que la conversion est bien due à la conductivité en volume et non à la compression d'agrégats de carbone. La conductivité des dispersions, de 0.01-0.06 mS/cm dans [121], est, d'après nos études, trop faible pour induire une conversion.

En terme de puissance, sur la figure 6.24b), la densité de courant élevée de nos dispersions est quelque peu atténuée par le faible voltage de notre batterie. Néanmoins, nous atteignons des puissances plus élevées que la littérature, entre 1 et 10 mW/cm^2 en flux. Par rapport aux résultats de [5], c'est environ 10 fois plus. De plus, nous avons l'avantage d'avoir réalisé des tests en flux continu et pas seulement intermittent.

Pour l'instant, le voltage de notre batterie est pénalisant mais le plus important est la forte densité de courant que l'on peut récupérer avec nos électrodes liquides. L'optimisation de notre système se fera par le choix de meilleurs composés redox avec un plus fort potentiel. L'idéal serait, pour une application industrielle, d'obtenir une circulation des électrolytes en boucle fermée.

6.5 Quelques points à retenir...

- Nous avons montré que des particules redox pouvaient se charger et se décharger en milieu aqueux dans nos électrolytes de carbone. Pour cela, des tests de cyclage en statique ont été réalisés dans des canaux de 5 mm d'épaisseur. Plusieurs configurations de batterie ont été testées : soit de type soluté/particules (comme les batterie ferricyanure/LMO et LFP/triiodure) soit particules/particules (MnO_2/LFP ou LMO/V_2O_5). C'est un résultat déjà très encourageant qui pourrait être utilisé pour la réalisation d'électrodes très épaisses (5 mm) en milieu aqueux.
- La charge d'une batterie de type particules/particules comme LFP/MnO_2 peut se faire à des intensités entre $C/30$ et $C/10$. Sur ces courants, nous récupérons la quasi-totalité de la capacité avec de faibles surtensions (200 mV).
- Entre 1 et 6% de carbone, les électrolytes sont capables de s'écouler. La décharge en flux de la batterie MnO_2/LFP (voltage nominal de 0.5 V) a été étudiée en intensité et en puissance. Une variation entre 1% et 6% de carbone permet de multiplier l'intensité de plus de quatre ordres de grandeur. A 6%, la densité d'intensité pour des électrolytes contenant 10% de particules en masse, est de 33 mA/cm^2 .

- Nous avons aussi montré que l'intensité de la batterie ne varie pas avec le débit des électrolytes. C'est une conclusion inattendue car pour les batterie en flux avec des électrolytes classiques sans carbone, l'intensité augmente avec le débit selon la relation $I \propto Pe^{1/3}$. Au contraire, dans nos électrolytes de carbone, c'est la cinétique qui limite le courant. Dans une optique d'optimisation des batteries en flux, il est donc inutile d'essayer d'augmenter le courant en augmentant le débit.

Chapitre 7

Perspectives

7.1 Quelques pistes d'amélioration au niveau des matériaux redox

Nous avons réalisé les premiers tests en statique et en flux d'une batterie MnO_2/LFP entièrement avec des particules. L'un des inconvénients est le faible voltage de cette batterie et la capacité parfois limitée des matériaux. Pour l'instant, nous n'avons pas porté attention à la synthèse de matériaux car les particules sont commerciales (sauf MnO_2). Nous allons brièvement présenter les optimisations possibles en termes de choix de matériaux ainsi qu'un exemple de synthèse de LMO plus efficace par spray drying.

7.1.1 1ère piste : des particules avec un meilleur potentiel redox

Dans la partie précédente, il a été montré que l'on pouvait incorporer plusieurs types de particules redox dans nos électrolytes aqueux de carbone : LMO, LFP, MnO_2 et V_2O_5 . Les tests de cyclage réalisés en statique ont montré de bonnes performances dans les électrolytes de carbone. Même si nous n'avons traité que quatre types de particules, il semble envisageable d'étendre nos études à d'autres particules avec un potentiel plus intéressant. Au vu de la diversité des matériaux dans le domaine Li-ion ou même Na-ion, il reste encore beaucoup de pistes à explorer.

Si le choix des particules cathodiques est aisé en raison du nombre très important de matériaux, le choix de particules anodiques capables d'insérer du lithium est plus restreint. Son potentiel doit être suffisamment bas sans pour autant sortir de la fenêtre de stabilité de l'eau. La première batterie aqueuse testée par Dahn en 1994 était de type VO_2/LMO [182]. Les composés au vanadium étant partiellement solubles dans l'eau, un autre candidat intéressant est le LTP ($LiTi_2(PO_4)_3$), de structure Nasicon. Ce matériau d'anode peut intercaler deux ions lithium à un potentiel de 2.5 V par rapport au lithium (soit -0.5 V par rapport à l'hydrogène) d'après la figure 1.34c). La synthèse solide de ce matériau à partir CH_3COOLi , $NH_4H_2PO_4$ et TiO_2 est décrite dans [185]. Il a déjà été utilisé dans des batteries aqueuses LTP/LMO dans [186]. Cette batterie a montré un voltage 1.5 V. Ce matériau pourrait donc être prometteur d'autant plus qu'il peut être recouvert d'une fine couche de carbone comme le LFP.

7.1.2 2ème piste : la synthèse de particules plus petites par la méthode du "spray drying"

Afin d'améliorer la réactivité, il est intéressant de se tourner vers des matériaux à faible granulométrie. Cela permet d'augmenter la surface d'échange avec le carbone pour le

transfert de charge et, peut-être même, de gagner au niveau du coefficient de diffusion dans des électrolytes de batterie en flux. Ce dernier point nécessite d'avoir une taille de particules vraiment très faible, de l'ordre du nanomètre.

Cette idée de réduction de taille des particules a prouvé son efficacité dans le domaine Li-ion en apportant une haute capacité expérimentale aux matériaux. La synthèse de particules a été étudiée dans la littérature via de nombreuses méthodes : freeze drying [187], spray drying [188], méthode de synthèse par microondes [189], synthèse hydrothermale [190] [191]... Nous allons brièvement explorer la méthode de synthèse de LMO par spray drying. Cette méthode est choisie car elle est particulièrement adaptée à la synthèse de grandes quantités de particules (plusieurs dizaines de grammes), ce qui est nécessaire dans le domaine des batteries en flux. Nous verrons que cette méthode est particulièrement prometteuse pour réaliser des matériaux avec de très bonnes performances électrochimiques.

Méthode de synthèse du LMO par spray drying Le protocole et le principe de la synthèse sont présentés rapidement sur la figure 7.1. Une solution d'acétate de lithium et d'acétate de manganèse (précurseurs du LMO) est pulvérisée à chaud par une aiguille de $150\ \mu\text{m}$. Des gouttes de précurseurs sont formées, séchées par évaporation de l'eau dans la colonne en verre et récupérées en bas du dispositif. L'image de la poudre obtenue après pulvérisation est présentée sur l'image MEB de la figure 7.1. Les particules sont relativement sphériques car l'évaporation a permis de figer la structure en goutte. La plus petite taille d'aiguille d'injection dont nous disposons est $150\ \mu\text{m}$. Les particules ont alors une taille comprise entre 5 et $40\ \mu\text{m}$ environ. Il est possible de diminuer encore la taille des particules si l'on choisit un diamètre d'aiguille encore inférieur. La poudre de précurseurs obtenue est ensuite calcinée à 700°C pendant $15\ \text{h}$ puis $5\ \text{h}$ afin d'obtenir du LMO. L'avantage de cette méthode est la bonne homogénéité de la poudre, à l'échelle de la longueur de diffusion liquide des précurseurs en solution. Il est aussi facile d'en obtenir une grande quantité (plusieurs dizaines de grammes) pour nos applications de batterie en flux.

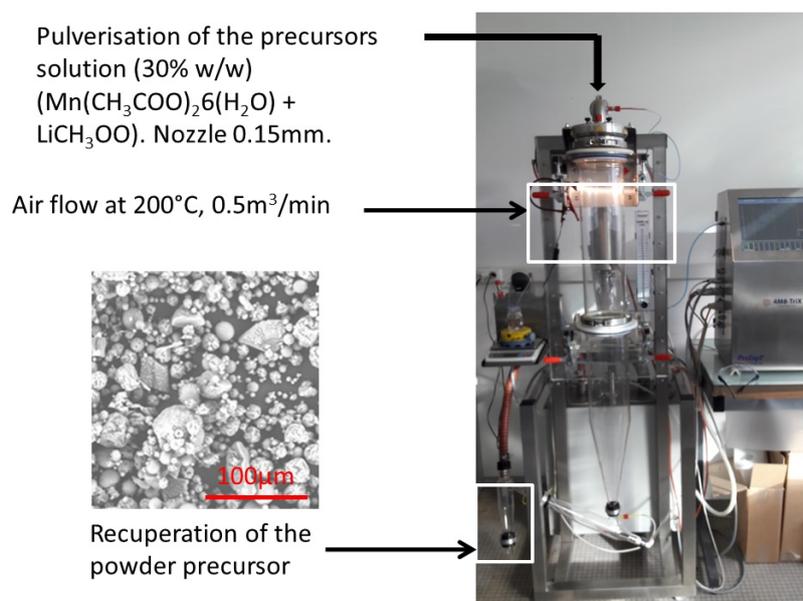


FIGURE 7.1: Procédure de synthèse du LMO selon la méthode du spray drying. Le montage est semi-industriel.

Caractérisations Le LMO obtenu par spray drying est caractérisé en batterie swagelok avec du lithium métallique à différents courants (figure 7.2). Les plateaux de charge et décharge présentent peu de surtensions (100 mV) pour des courants jusqu'à C/8. La capacité réversible est de 90% de la capacité théorique à C/20, ce qui est même meilleur que le LMO utilisé dans nos expériences qui charge à environ 80% d'après la figure 6.3. L'encart présente les 10 premiers cycles à C/10. On remarque une très bonne cyclabilité du matériau. La capacité entre le 2ème et le 10ème cycle diminue de seulement 5%.

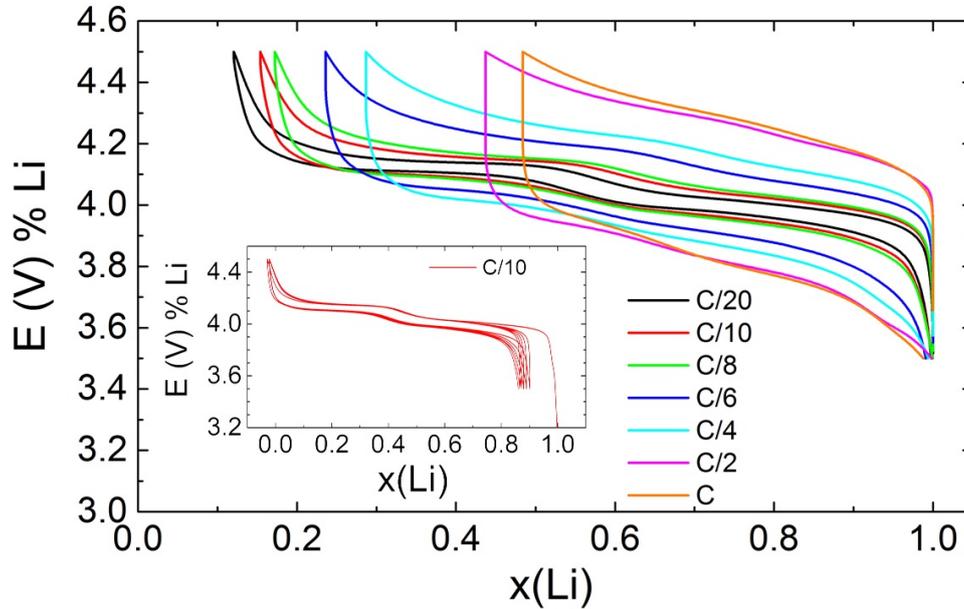


FIGURE 7.2: *Etude en puissance du LMO obtenu par spray drying dans un montage swagelok (anode Li, électrolyte LP30). Les électrodes sont un mélange 90% LMO/10% d'acétylène black.*

Le diagramme RX, présenté sur la figure 7.3 montre un bon accord avec la spinelle théorique malgré quelques impuretés (pic non indexé à $2\theta = 33^\circ$). Le paramètre de maille est de 8.2335 Å, il y a un léger défaut de lithium : la phase cristalline est plus proche de $Li_{0.95}Mn_2O_4$.

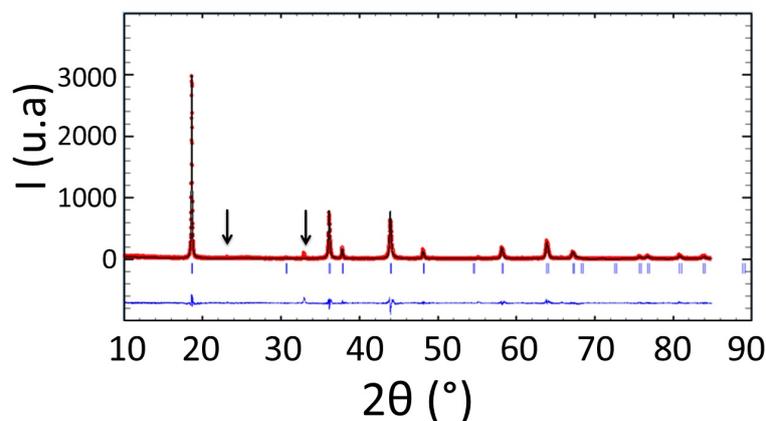


FIGURE 7.3: *Diagramme RX du LMO synthétisé par spray drying et affinement Rietveld.*

Le LMO obtenu par spray drying est également caractérisé par MEB sur la figure 7.4a). Il est comparé avec une poudre de LMO obtenue par synthèse solide classique sur

la figure 7.4b) à partir de la calcination d'oxyde de manganèse et de carbonate de lithium. On remarque que le LMO synthétisé par spray drying présente des assemblages de petits agrégats d'une dizaine de microns, après calcination. Le LMO est plus finement divisé et homogène que le LMO synthétisé par voie solide. En effet, ce dernier présente de nombreux agrégats compacts dont la taille dépasse $50\ \mu\text{m}$. La poudre est peu homogène car la diffusion solide des précurseurs lors de calcination est beaucoup moins efficace.

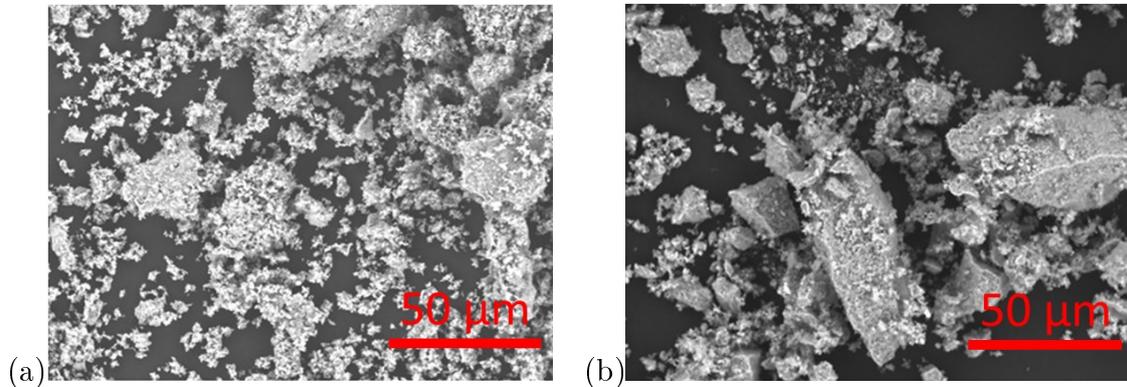


FIGURE 7.4: (a) Image MEB des particules de LMO synthétisées par spray drying à une vitesse d'air chaud de $0.5\ \text{m}^3/\text{min}$ et une température de 200°C (b) LMO synthétisé par voie solide classique avec un mélange $\text{MnO}_2/\text{CaCO}_3$. la calcination s'est faite à 700°C pendant 15 h suivi d'un recuit de 5 h pour les deux échantillons.

D'après les mesures de SLS, avant broyage, les particules de LMO synthétisées en spray drying sont de taille proche de $100\ \mu\text{m}$ (largeur à mi-hauteur du pic : de 20 à $200\ \mu\text{m}$). Après broyage, il est possible d'obtenir des tailles de LMO proches du micromètre (distribution entre 1 et $10\ \mu\text{m}$ à mi-hauteur).

Ainsi, nous avons vu qu'il est possible d'améliorer les particules redox via un choix judicieux de potentiel et de bonnes performances électrochimiques. Bien sûr, ce n'est qu'un exemple d'optimisation de synthèse présenté ici, il en existe bien d'autres dans le vaste domaine du Li-ion.

La dernière section présente une autre idée d'utilisation de nos dispersions aqueuses de carbone dans le domaine des supercapacités en flux. Ce sujet s'éloigne de la thématique des batteries en flux, mais le principe de base, à savoir l'utilisation d'électrolytes en écoulement, est similaire. Nous présenterons brièvement le sujet et verrons comment nos dispersions de carbone peuvent répondre à des applications de supercapacités en flux. Ce thème sera repris dans une prochaine thèse.

7.2 Quelques pistes pour réaliser des supercapacités en flux

Nous allons présenter ici, une autre technologie plus récente que les batteries en flux mais qui s'en inspire largement. Il s'agit des supercapacités en flux, développées notamment dans le groupe de Gogotsi aux Etats Unis dans les années 2010 [192] [193] [29].

L'idée se base sur la charge capacitive de dispersions de carbone à l'anode et à la cathode, comme pour un supercondensateur. Cependant, les électrolytes de carbone sont mis en écoulement continu comme dans une batterie en flux. C'est un courant capacitif qui est récupéré et non un courant faradique comme pour les batteries. Le schéma d'une supercapacité en flux est présenté sur la figure 7.5. Les électrolytes déchargés sont formulés à partir de particules de carbone poreux (YP50...) dispersées dans une solution saline (organique ou aqueuse). Au contact des électrodes chargées, si la solution est suffisamment percolée, des doubles couches d'ions d'adsorbent en surface des particules de carbone, ce qui leur donne une charge électrostatique. C'est le même principe que pour les supercapacités sauf que les électrodes poreuses de carbone sont les particules poreuses de carbone en dispersion. Les deux électrolytes, avec des particules chargées de carbone sont stockés dans des cuves puis réinjectés au contact des électrodes lors de la décharge.

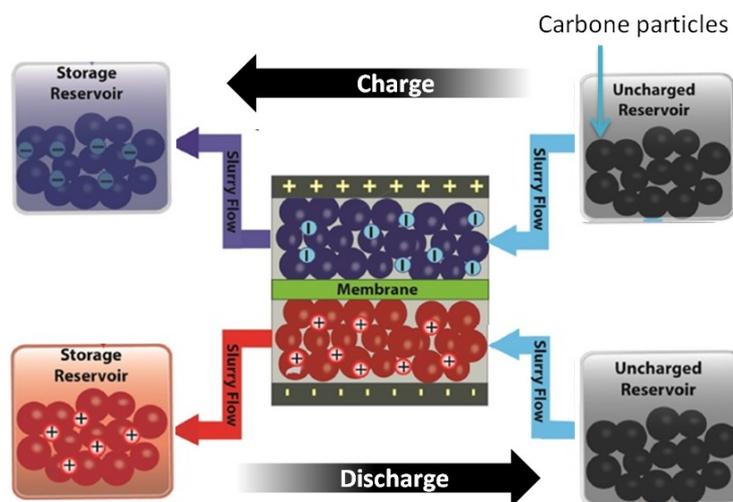


FIGURE 7.5: Principe d'une supercapacité en flux : les électrolytes sont constitués de dispersions percolées de particules de carbone poreux. Le stockage de l'énergie se fait grâce à la formation de doubles couches de polarisation à la surface du carbone. D'après [29].

Pour développer cette idée, il est nécessaire d'avoir un réseau percolé de particules conductrices sous forme de suspensions liquides. Nos dispersions de carbone semblent être adaptées pour cette idée. Nous présenterons donc quelques tests préliminaires de charge de capacités en flux avec nos formulations à 5% de carbone acétylène black.

Dispositif expérimental Nous utilisons la même cellule que celle de la figure 6.1 afin de réaliser nos capacités en flux. L'anolyte et le catholyte sont symétriques : il s'agit de dispersions avec 5% de carbone acétylène black mais sans aucune particule redox. Les deux compartiments sont séparés par une membrane poreuse de dialyse afin d'empêcher les courts-circuits. Les dispersions sont injectées à l'aide d'un pousse seringue pour la

charge et réinjectées dans le sens inverse pour la décharge. La cellule, qui joue le rôle d'une capacité, est incorporée dans un circuit de type RC comme présenté sur la figure 7.6. Un générateur de tension impose la tension E et la tension aux bornes de la cellule U_c est mesurée par un oscilloscope. La résistance vaut $R=121 \Omega$. Elle est adaptée pour avoir un temps de charge raisonnable.

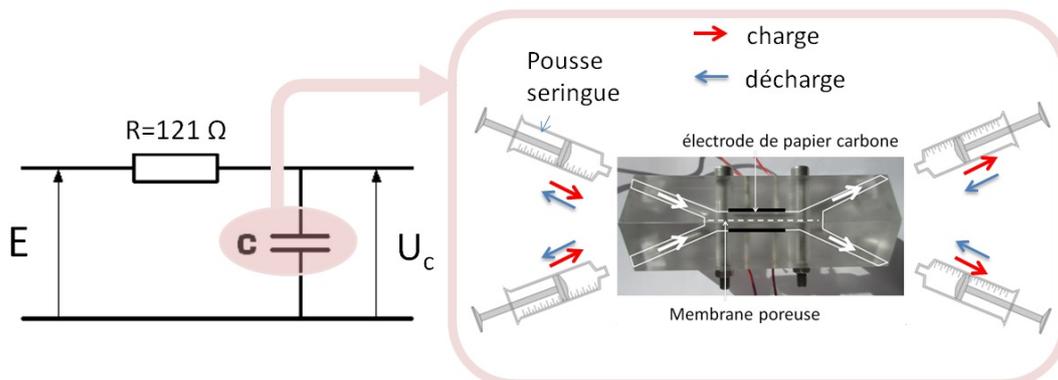


FIGURE 7.6: Montage expérimental pour réaliser des charges et décharges de supercapacités en flux.

7.2.1 Résultats en flux

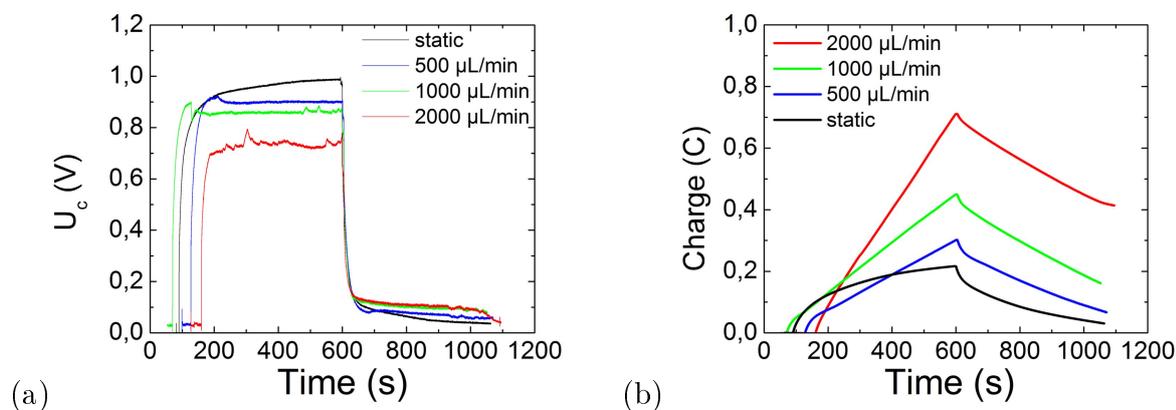


FIGURE 7.7: Charge et décharge des électrolytes de carbone (5% en masse d'acétylène black, 1,5% de gomme arabique et 0,5% d'alginate). Un voltage de 1 V est imposé en charge et 0 V en décharge.

L'évolution de la tension U_c aux bornes de la cellule est présentée sur la figure 7.7a) pour la charge (tension de consigne $E=1 \text{ V}$) et la décharge (tension de consigne $E=0 \text{ V}$). Sur la figure, plusieurs débits sont imposés pour l'électrolyte : en statique, $500 \mu\text{L}/\text{min}$, $1000 \mu\text{L}/\text{min}$ et $2000 \mu\text{L}/\text{min}$. Sur la courbe en statique, la charge s'effectue jusqu'à la consigne (1 V). Il en est de même pour la décharge qui atteint 0 V aux temps longs. C'est une courbe classique de la charge et de la décharge d'une supercapacité, avec une allure de U_c quasi exponentielle.

En revanche pour les courbes en flux, la tension U_c n'atteint jamais la consigne pour la charge, elle stagne à un plateau qui est de plus en plus bas avec la hausse du débit.

Ce plateau vaut respectivement 0,9 V, 0,87 V et 0,72 V pour 500 $\mu\text{L}/\text{min}$, 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ en charge. Pour la décharge, on remarque le même comportement avec un plateau non pas à 0 V comme en statique mais de 0,1 V à 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$. De même, la valeur de ce plateau augmente avec le débit mais de façon moins marquée par rapport à la charge en raison des pertes.

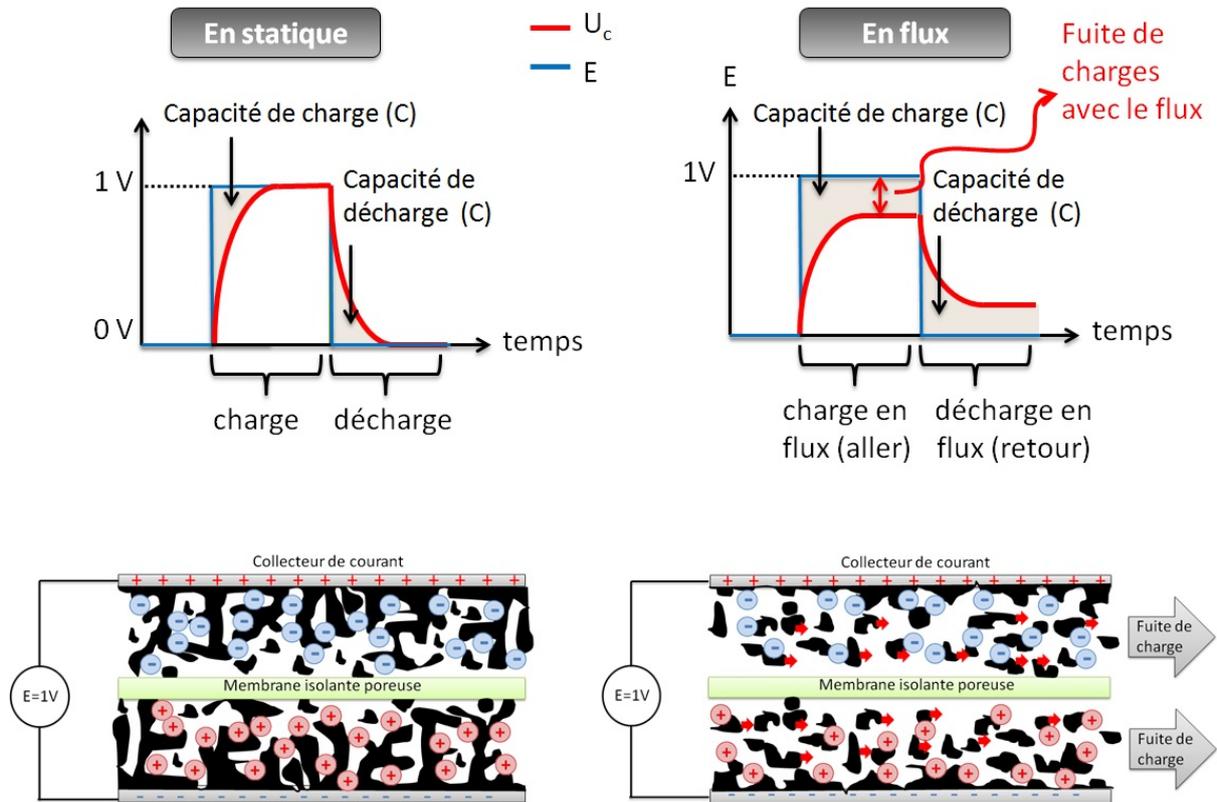


FIGURE 7.8: Schéma de la charge et de la décharge d'une supercapacité en statique ou en flux. En statique, il s'agit d'une supercapacité classique avec apparition de doubles couches d'ions à la surface du carbone. La tension U_c atteint toujours la consigne E . En flux, les particules de carbone se chargent et se déchargent mais sont poussées par le flux vers le réservoir extérieur. Cette fuite de courant se visualise sur la courbe U_c qui n'atteint pas la consigne E . Les zones en gris représentent l'ensemble des charges extraites du carbone, c'est à dire la capacité (en Coulomb).

Cet effet du flux est schématisé figure 7.8 : elle présente l'allure des courbes de U_c en statique et en flux. Nous allons décrire le phénomène pour la charge tout en gardant à l'esprit que la situation est symétrique pour la décharge.

En statique, lors de l'application d'un créneau de tension $E = 1\text{ V}$, on retrouve une montée quasi-exponentielle de U_c jusqu'à la tension de consigne. C'est un comportement similaire à la charge d'un supercondensateur classique. Des doubles couches d'ions sont présentes à la surface des particules de carbone de la dispersion comme présenté sur le dessin de la figure 7.8. Comme la dispersion est percolée jusqu'au collecteur de courant, il y a des doubles couches partout dans le volume du compartiment.

En flux, il y a aussi présence de doubles couches à la surface du carbone mais le flux casse localement les liaisons entre agrégats de carbone. Avec le flux, la particule peut

percuter une électrode, se charger puis être emportée par le flux. Ainsi, des particules de carbone chargées s'échappent du compartiment, ce qui provoque constamment des fuites de courant. Ces fuites se matérialisent par l'apparition d'un plateau de la tension U_c inférieur à la consigne lors de la charge. Cette observation confirme encore que la dispersion de carbone est percolée. Si l'on n'avait pas eu de percolation, les particules ne se seraient pas chargées car elles ne toucheraient pas le collecteur de courant. Il n'y aurait eu que très peu d'effet du flux et pas de fuites de courant.

Afin de quantifier les performances, la tension U_c peut être convertie en capacité de charge C_{charge} ou de décharge $C_{décharge}$ en Coulombs C, grâce à la relation :

$$C_{charge/décharge} = \int \left(\frac{E - U_c}{R} \right) dt \quad (7.1)$$

La figure 7.7b) présente l'évolution de la capacité pour la charge et la décharge selon les débits. Au bout de la charge, on atteint une capacité de charge $C_{charge}=0,2$ C, 0,3 C, 0,4 C et 0,7 C selon le débit. On peut convertir cette capacité de charge (C) en capacité faradique $C_{faradique}$ de condensateur (F/g) via la relation :

$$C_{faradique} = \frac{C_{charge/décharge}}{mE} \quad (7.2)$$

E est le voltage de la batterie (1 V) et m la masse de carbone sous l'électrode soit 0,11 g. On obtient donc une capacité faradique de 1,8 F/g, 2,72 F/g, 3,6 F/g et 6,3 F/g pour respectivement 0, 500 μ L/min, 1000 μ L/min et 2000 μ L/min. A la décharge, on récupère respectivement 85%, 80%, 65% et 42% de la capacité de charge.

On peut en conclure que le principe d'une supercapacité en flux fonctionne puisque l'on a bien réussi à stocker des particules de carbone chargées dans un réservoir extérieur et à en récupérer une partie lors de la réinjection dans la cellule. C'est une conclusion importante qui valide à la fois le montage et la dispersion de carbone. On constate, cependant, qu'il y a des pertes entre la charge et la décharge car il peut y avoir recombinaison progressive des charges pendant le stockage. La capacité est augmentée en présence du flux ce qui valide aussi l'intérêt de mettre en écoulement les dispersions.

7.2.2 Mesure de capacités en voltampérométrie

Le dernier test effectué est la mesure de la capacité faradique des dispersions en statique, en voltampérométrie cyclique, dans la géométrie de la figure 7.6. La capacité a été mesurée à partir de la relation :

$$C_{faradique} = \frac{I}{m\nu} \quad (7.3)$$

ν est la vitesse de balayage, I le courant et m la masse de carbone dans un compartiment. Sur le graphique figure 7.9 de l'encart, on visualise les courbes de voltampérométrie cyclique pour différentes concentrations en carbone acétylène black (5, 7,5 et 10% en masse). On remarque que le profil est caractéristique d'une capacité : l'intensité mesurée a une forme rectangulaire. On note aussi que la capacité faradique augmente avec le pourcentage de carbone : on passe de 1 F/g à environ 3 F/g pour des concentrations en carbone de 5% à 10%. Ce résultat est logique car le réseau est de plus en plus percolé, ce qui crée de plus en plus de surface à charger.

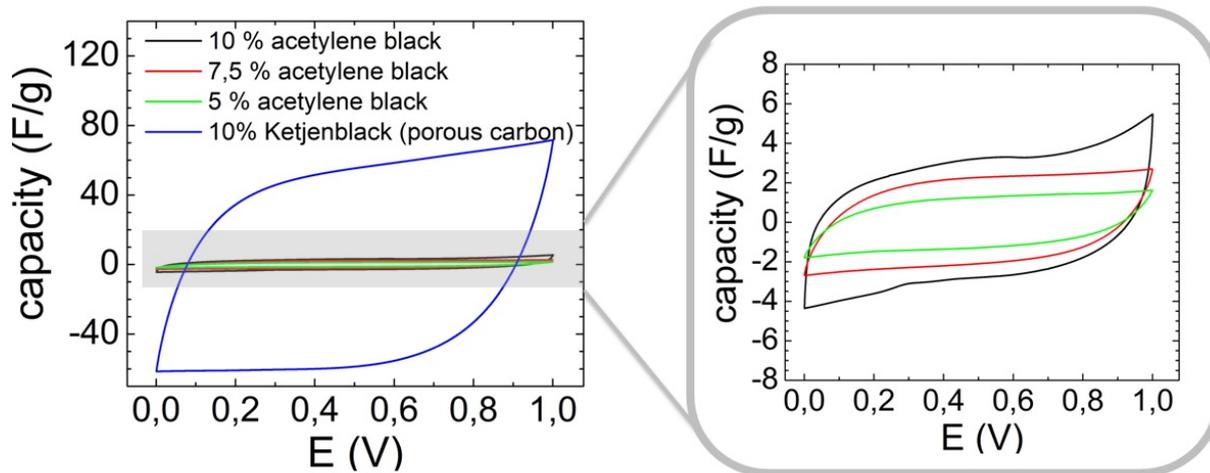


FIGURE 7.9: Voltampérométrie cyclique de différentes dispersions de carbone : 5, 7,5 et 10% d'acétylène black et 10% de Ketjenblack. Les dispersions contiennent 1,5% de gomme arabique et 0,5% alginate. Les courbes sont réalisées à un balayage de 20 mV/s et un encart est présenté à droite pour les échantillons d'acétylène black.

De façon générale, on constate néanmoins que les valeurs de capacités de l'acétylène black sont quand même trop faibles par rapport à la littérature qui rapporte des valeurs autour de 100-150 F/g pour des particules de carbone [28] [29]. Cette constatation est tout à fait normale puisque nos particules de carbone acétylène black ne sont pas poreuses et ont très peu de surface ($BET=80 \text{ m}^2/\text{g}$). Ce n'est pas un carbone fait pour les supercapacités mais plutôt pour le réseau percolé. En revanche, lorsque l'on teste le carbone Ketjenblack, qui est un carbone poreux ($BET=1270 \text{ m}^2/\text{g}$) dans une dispersion concentrée à 10%, on trouve des capacités proche de 70 F/g, ce qui beaucoup plus adapté aux supercapacités (figure 7.9).

Dans la littérature, il existe un grand nombre de carbones poreux, étudiés par le groupe de Gogotsi [28]. En revanche, il est très difficile d'avoir un réseau percolé et capable de s'écouler. Ici, nous avons relevé le principal défi à savoir la réalisation de ce réseau percolé grâce à l'emploi d'acétylène black. On peut penser qu'en ajoutant une portion de carbone très poreux, nous pourrions réussir à combiner forte capacité faradique et bonne conductivité électrique dans les électrolytes de supercapacités en flux. Cette perspective est encourageante et des travaux sont en cours dans un prochain projet de thèse.

Conclusion générale

Ces travaux ont pour but de réaliser une batterie en flux à l'aide d'électrolytes de carbone et contenant des particules d'intercalation du lithium. Ce projet, innovant et nouveau pour Solvay, s'est déroulé en plusieurs étapes et a été accompagné de nombreuses considérations fondamentales afin de comprendre l'électrochimie des batteries en flux avec ou sans carbone dans les électrolytes.

Tout d'abord, dans le chapitre 1, nous avons réussi à formuler des dispersions aqueuses de carbone acétylène black percolées, avec une conductivité électronique de 1 à 4 mS/cm pour des concentrations entre 5 et 7.5% de carbone. Ces valeurs sont les plus hautes répertoriées dans la littérature en milieu aqueux (cf figure 2.14). Les viscosités sont raisonnables (de 1 à 10 Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1}) ce qui permet d'utiliser ces formulations dans des applications de batteries en flux. Les dispersions sont stables à la sédimentation sur plusieurs semaines grâce à l'ajout de 0.5% d'alginate. Il a été montré que le mélange mécanique était plus efficace que l'utilisation d'ultrasons pour homogénéiser la dispersion (cf figure 2.6).

Nous avons aussi mis en évidence que l'hydrophobicité du carbone était un paramètre clé dans la percolation électrique (cf partie 2.3) : un carbone très hydrophobe comme l'acétylène black forme des agrégats très aérés grâce au mécanisme d'agrégation limitée par diffusion. Le réseau de carbone est suffisamment lâche pour limiter la viscosité des dispersions tout en conservant une bonne connectivité du réseau. Au contraire, les carbones Ensaco et Ketjenblack présentent des agrégats denses formés par le mécanisme d'agrégation limitée par réaction. La percolation est abrupte à la fois en conductivité, mais malheureusement aussi en viscosité, ce qui rend les dispersions, inaptés à une application en flux. Cette remarque est très intéressante et vient compléter la littérature concernant les facteurs influençant la percolation.

Nous avons réalisé un montage original pour tester la conductivité électrique des dispersions d'acétylène black en flux, que ce soit pour des mesures à fréquences nulles (cf figure 2.25) ou des mesures d'impédancemétrie (cf figure 3.18). Il a été montré qu'une perte de conductivité pouvait avoir lieu en raison du cisaillement des agrégats de carbone par le flux. Cette perte est inférieure à un facteur deux pour des réseaux très percolés (> 5% de carbone). Ces résultats ont été corrélés avec des mesures de modules G' et G'' au rhéomètre.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié par impédancemétrie liquide, la percolation des dispersions de carbone. Un circuit équivalent original a été trouvé (cf figure 3.9). Il concorde parfaitement, numériquement et physiquement parlant, avec les courbes expérimentales, qui sont complexes. Notons que ce circuit modélise les courbes brutes d'impédancemétrie. Il prend en considération la polarisation aux électrodes également.

Dans le chapitre 4, un montage de batterie en flux millifluidique a été réalisé par

usinage (cf figure 4.4). La géométrie est simple, réutilisable et utilise de petits volumes d'électrolyte. Des électrolytes choisis contiennent les espèces $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ dans l'anolyte et I_3^-/I^- dans le catholyte.

Sur ce modèle de batterie en flux avec des électrolytes simples sans carbone, nous avons caractérisé entièrement la conversion électrochimique en flux, à la fois expérimentalement mais aussi avec un modèle prenant en compte la compétition entre la diffusion et la convection. Nous avons retrouvé les résultats de la littérature à savoir la visualisation de deux régimes à bas et haut nombre de Peclet Pe (cf figure 4.8). Pour $Pe < 1$ (faibles débits), l'intensité varie comme $I \propto Pe$ et correspond à la conversion totale des électrolytes. Pour $Pe > 1$ (forts débits), la diffusion des espèces à l'électrode est limitante et provoque une dépendance $I \propto Pe^{1/3}$ avec une conversion qui chute rapidement.

Notre modélisation nous a permis d'aller plus loin en visualisant aussi l'effet de la cinétique des espèces aux électrodes : l'intensité électrique peut devenir indépendante du débit si la réaction électrochimique est suffisamment lente (cf figure 4.13). Grâce à cette étude, nous avons une nouvelle méthode afin de quantifier la constante cinétique k_0 de la réaction.

Dans le chapitre 5, nous avons utilisé les résultats du chapitre 2 et du chapitre 4 en réalisant une batterie en flux hexacyanoferrate/iode avec des électrolytes de carbone. Pour la première fois, la dépendance de l'intensité en fonction du débit a été mesurée pour plusieurs concentrations en carbone. Il a été montré que le réseau percolé de carbone pouvait ainsi augmenter l'intensité d'un facteur 8 à 7.5% de carbone grâce à un transfert de charge réalisé sur toute l'épaisseur du canal (cf figure 5.3). Cette tendance a pu être reliée à un nouveau modèle prenant en compte la présence du carbone dans les électrolytes. Nous avons aussi mis évidence qu'en présence de carbone, une limitation cinétique de la conversion pouvait apparaître à forts taux de carbone.

En présence molécules solubles, l'intérêt des électrolytes de carbone est plutôt fondamental car une augmentation de puissance peut être réalisée plus simplement avec des électrodes 3D poreuses. Leur principal intérêt réside dans l'utilisation de particules non solubles. En effet, de par leur faible coefficient de diffusion et leur large taille (dizaine de microns), il est impossible de faire s'écouler des particules redox à travers une électrode poreuse (risque de bouchage). Dans ce cas, l'emploi de carbone dispersé en même temps que les particules est essentiel et permet, de surcroît, de remplacer la membrane Nafion par une simple membrane poreuse. Cet objectif a été réalisé au chapitre 6.

Dans le dernier chapitre, nous avons incorporé plusieurs types de particules dans nos électrolytes de carbone (LMO, LFP et V_2O_5) à hauteur de 20% en masse. En particulier, une batterie entièrement à base de particules MnO_2/LFP a pu être réalisée avec un voltage nominal d'environ 0.5 V. Les électrolytes ont montré des capacités de charge/décharge supérieures 60% de la valeur théorique (cf tableau figure 6.17) pour une épaisseur de 5 mm. Ces résultats, en statique, sont déjà très encourageants car aucuns travaux de la littérature ne mentionnent une conversion sur une si grande épaisseur d'électrolyte.

Nous avons réalisé des tests en flux (soit continu ou aller-retour) sur ces électrolytes de particules afin de se rapprocher d'une vraie géométrie de batterie en flux. Une fois de plus, l'efficacité des électrolytes de carbone a été prouvée puisque de 1 à 6% de carbone, en présence de 10% de particules redox, l'intensité de décharge de la batterie MnO_2/LFP a été multipliée par quatre ordres de grandeur pour atteindre un courant record de 4 mA/cm^2

à 5% de carbone et 33 mA/cm^2 à 6% de carbone (cf figure 6.20). Ces valeurs sont 10 à 100 fois plus élevées que celles de la littérature et sont similaires aux performances des batteries au vanadium qui présentent des courants d'environ 20 mA/cm^2 . De surcroît, nous avons l'avantage d'être en milieu aqueux et d'avoir supprimé le coût de la membrane Nafion par l'utilisation d'une simple membrane poreuse.

Perspectives De ces travaux, il ressort que la performances de nos électrolytes en terme de densité de courant est très bonne (entre 5 et 33 mA/cm^2). Néanmoins, nous pouvons améliorer la puissance par le choix de meilleurs couples redox. Par exemple, il serait intéressant de tester une batterie $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LMO}$, de voltage bien supérieur d'environ 1.5 V. La méthode de synthèse des particules redox peut être aussi un paramètre important pour augmenter la capacité comme nous l'avons vu à travers la synthèse de LMO par spray drying (cf figure 7.2). Ces idées touchent le domaine des batteries Li-ion où l'on trouve des particules et des méthodes de synthèse de plus en plus efficaces. C'est avec l'expertise dans ce domaine que l'on pourra optimiser les particules. Si l'on souhaite développer ces batteries en flux à base de particules de façon industrielle, il est important aussi d'améliorer le système de pompage des électrolytes de carbone car ceux-ci peuvent être sujets à des problèmes de filtration dans de simples pompes péristaltiques. C'est le principal verrou technologique à résoudre pour finaliser cette partie.

Enfin, si l'on s'éloigne de la thématique des batteries en flux, il est possible d'utiliser les électrolytes de carbone réalisés ici pour des supercapacités en flux (cf travaux de Gogotsi et Al.). Nos dispersions de carbone, percolées et capables de s'écouler pourraient être en effet, particulièrement intéressantes dans ce domaine si l'on y ajoute une fraction de carbone poreux. Nous avons prouvé la faisabilité de ce concept figure 7.7 en réalisant le stockage de charges capacitives en flux.

De cette thèse, l'entreprise Solvay, en plus de ces conclusions et du rapport confidentiel, peut maintenant avoir à disposition un prototype de batterie en flux, fonctionnel et adapté aux petits volumes ainsi qu'un programme de simulation capable de prédire un grand nombre d'informations (puissance, taux de conversion, intensité...) quel que soit l'électrolyte. Nous espérons que cette thèse a répondu au mieux aux attentes de Solvay et que les travaux réalisés ici seront utiles pour la suite du déroulement du projet.

Appendices

Annexe A : Démonstration de l'équation de Butler-Volmer

Cette démonstration est tirée des références [18] et [15]. On suppose une électrode plongeant dans un bain d'électrolyte contenant un oxydant et son réducteur. La réaction d'oxydoréduction présente à sa surface est, en toute généralité, décrite par l'équation suivante :



Essayons de définir plus en détail les vitesses d'oxydation v_{ox} et de réduction v_{red} . D'une part, ces vitesses sont reliées aux courants d'oxydation I_{ox} ou de réduction I_{red} via les relations suivantes :

$$v_{ox} = \frac{I_{ox}}{nFA} \quad \text{et} \quad v_{red} = \frac{-I_{red}}{nFA} \quad (5)$$

F est la constante de Faraday, n le nombre d'électrons échangés et A la surface de l'électrode. D'autre part, les vitesses sont aussi proportionnelles aux concentrations des espèces réactives à la surface de l'électrode, en $x=0$.

$$\begin{cases} v_{ox} = k_{ox}C_{red}(x=0) = A_{ox}^0 C_{red}(x=0) e^{\frac{-\Delta G_{ox}^{\neq 1}}{RT}} \\ v_{red} = k_{red}C_{ox}(x=0) = A_{red}^0 C_{ox}(x=0) e^{\frac{-\Delta G_{red}^{\neq 1}}{RT}} \end{cases} \quad (6)$$

k_{red} et k_{ox} sont les constantes de vitesse en réduction et en oxydation. Celles-ci vérifient la loi d'Arrhenius et s'expriment en fonction de la barrière énergétique (enthalpie libre de réaction ΔG^{\neq}) à franchir pour passer entre l'état oxydé et réduit. A_{ox}^0 et A_{red}^0 sont des constantes de dimension s^{-1} appelées facteur de fréquence.

Lorsqu'aucun courant électrique ne circule dans l'électrode, on est au potentiel d'équilibre E_{eq} , c'est à dire que les processus d'oxydation v_{ox} et de réduction v_{red} s'effectuent à la même vitesse : $v_{ox} = v_{red}$. On a donc également $I_{ox} = -I_{red}$. Le courant net I en Ampères est bien nul $I = I_{ox} + I_{red} = 0$. C'est la situation schématisée sur la figure 10a). D'un point de vue énergétique, la situation est schématisée sur figure 10b). Les deux paraboles représentent les puits énergétiques correspondant à l'état oxydé et réduit à l'équilibre : les barrières énergétiques $\Delta G_{ox}^{\neq 1}$ et $\Delta G_{red}^{\neq 1}$ sont identiques.

A l'équilibre

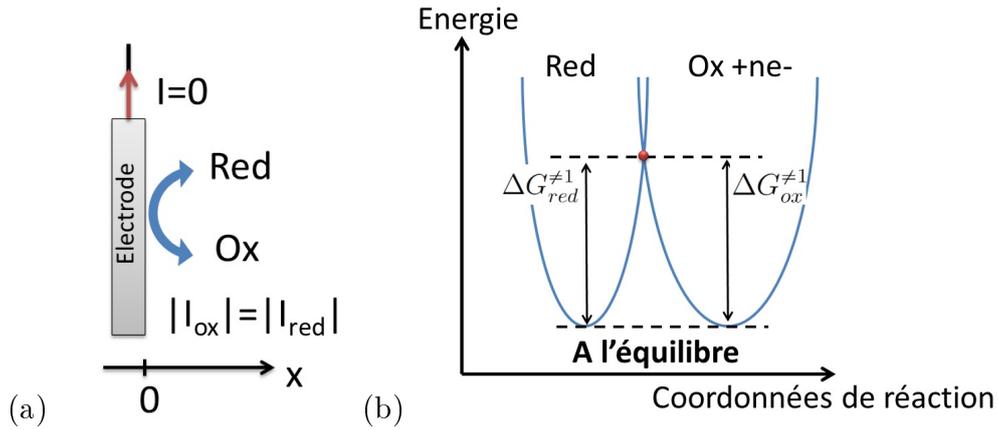


FIGURE 10: a) Schéma d'une électrode plongeant dans une solution d'électrolyte, au potentiel d'équilibre. Les courants électriques des réactions redox sont représentés par les flèches. b) Profils énergétiques à l'équilibre associés à l'état oxydé et réduit. A partir de [18].

Lorsque l'on impose une tension E différente de E_{eq} à l'électrode, un courant net va apparaître et l'équilibre va être déplacé par exemple dans le sens de l'oxydation (figure 11a)). Sur le schéma des énergies (figure 11b)), l'une des paraboles va être translatée d'un facteur $nF(E - E_{eq})$. Ce changement se répercute sur les énergies d'activation en oxydation et en réduction via un coefficient de transfert α qui dépend de la géométrie des deux paraboles. Plus les paraboles sont symétriques, plus α est proche de 0.5. Après application de la tension, les nouvelles valeurs des énergies d'activations $\Delta G_{red}^{\neq 2}$ et $\Delta G_{ox}^{\neq 2}$ se déduisent géométriquement sur la figure 11b).

$$\begin{cases} \Delta G_{red}^{\neq 2} = \Delta G_{red}^{\neq 1} + (1 - \alpha)nF(E - E_{eq}) \\ \Delta G_{ox}^{\neq 2} = \Delta G_{ox}^{\neq 1} - \alpha nF(E - E_{eq}) \end{cases} \quad (7)$$

Hors équilibre

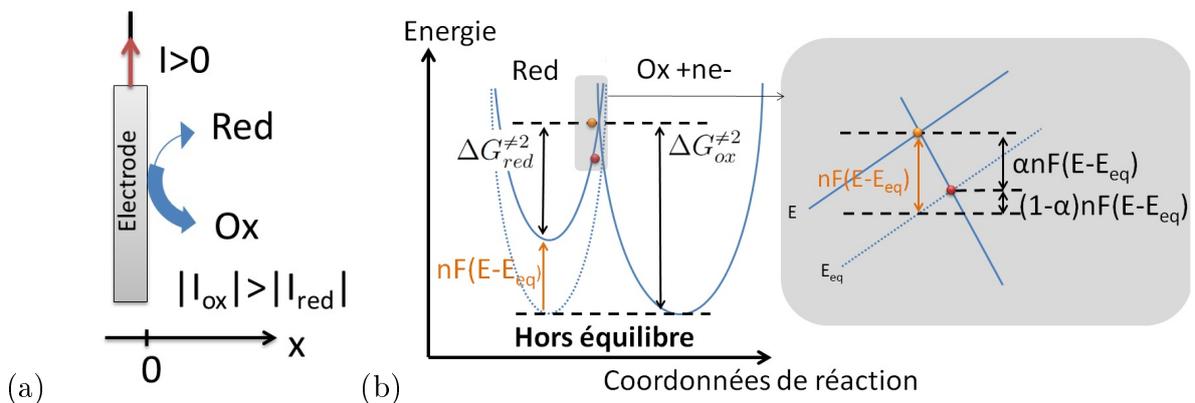


FIGURE 11: a) Schéma d'une électrode plongeant dans une solution d'électrolyte, à un potentiel E hors équilibre ($I \neq 0$). Les courants électriques des réactions redox sont matérialisés par les flèches. Ici, il y a déplacement de l'équilibre vers l'oxydation b) Profils énergétiques à l'équilibre associés à l'état oxydé et réduit. L'encart à droite présente un zoom au niveau de l'intersection des profils d'énergie. A partir de [18].

On peut donc exprimer les vitesses d'oxydation et de réduction comme suit en remplaçant dans l'équation (6) :

$$\begin{cases} v_{ox} = A_{ox}^0 C_{red}(x=0) e^{-\frac{\Delta G_{ox}^{\neq 1}}{RT}} e^{\frac{\alpha n F (E - E_{eq})}{RT}} \\ v_{red} = A_{red}^0 C_{ox}(x=0) e^{-\frac{\Delta G_{red}^{\neq 1}}{RT}} e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E - E_{eq})}{RT}} \end{cases} \quad (8)$$

Connaissant l'expression des vitesses d'oxydation et de réduction, on peut en déduire le courant total I reçu par l'électrode : $I = I_{ox} + I_{red} = nFAv_{ox} - nFAv_{red}$. Cette expression est connue sous le nom d'équation de Butler-Volmer. Cette équation se décline sous différentes formes présentées sur le tableau figure 12, selon que l'on connaisse le potentiel d'équilibre ou standard.

Les différentes formes de l'équation du courant	Notations	Significations des grandeurs
<p>① $I = nFA[k_{ox}C_{red}(x=0)e^{\frac{\alpha n FE}{RT}} - k_{red}C_{ox}(x=0)e^{-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}}]$</p> <p>Avec $k_{ox} = A_{ox}^0 e^{-\frac{\Delta G_{ox}^{\neq 1}}{RT}} e^{-\frac{\alpha n FE_{eq}}{RT}}$ et $k_{red} = A_{red}^0 e^{-\frac{\Delta G_{red}^{\neq 1}}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)nFE_{eq}}{RT}}$</p>	<p>E (V) Potentiel quelconque de l'électrode E_{eq} (V) Potentiel d'équilibre E^0 (V) Potentiel standard du couple redox k_0 (m/s) Constante standard de vitesse I_0 (A) Courant d'échange $C_{ox/red}(\infty)$ (M) Concentrations en volume $C_{ox/red}(0)$ (M) Concentrations à la surface de l'électrode F (C/mol) Constante de Faraday (96500 C/mol) n Nombre d'électrons dans la demi-équation T (°K) Température R (J. K⁻¹.mol⁻¹) Constante des gaz parfaits α Coefficient de transfert $\Delta G_{red/ox}^{\neq}$ (J) Energies d'activations à l'équilibre A Surface de l'électrode $A_{red/ox}^0$ (s⁻¹) Facteurs de fréquence</p>	
<p>② $I = nFAk_0[C_{red}(x=0)e^{\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}} - C_{ox}(x=0)e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E - E^0)}{RT}}]$</p> <p>Avec $k_0 = k_{ox}e^{\frac{\alpha n FE^0}{RT}} = k_{red}e^{-\frac{(1-\alpha)nFE^0}{RT}}$</p>		
<p>③ $I = I_0 \left[\frac{C_{red}(x=0)}{C_{red}(\infty)} e^{\frac{\alpha n F (E - E_{eq})}{RT}} - \frac{C_{ox}(x=0)}{C_{ox}(\infty)} e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E - E_{eq})}{RT}} \right]$</p>		
<p>④ $I = I_0 \left[e^{\frac{\alpha n F (E - E_{eq})}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E - E_{eq})}{RT}} \right]$ Equation de Butler Volmer</p> <p>Avec $I_0 = nFAk_0C_{ox}(\infty)^\alpha C_{red}(\infty)^{1-\alpha}$</p>		

FIGURE 12: Différentes formes de l'équation du courant. L'expression 4) est l'équation de Butler-Volmer.

La première équation du tableau de la figure 12 se déduit directement de la somme des vitesses d'oxydation et de réduction de l'équation (8). Les constantes de vitesse k_{red} et k_{ox} regroupent alors les termes indépendants du potentiel E . On passe à la deuxième expression en introduisant le potentiel standard du couple E^0 et sa constante de vitesse standard k_0 . La troisième expression découle de la seconde en introduisant le potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{ox}(\infty)}{C_{red}(\infty)}\right)$ (cf équation (1.10)). On assimile ici les concentrations loin de l'électrode aux concentrations à l'équilibre. Cette hypothèse est valable si le volume d'électrolyte est grand. La dernière expression est une simplification de la troisième expression et correspond à l'équation de Butler-Volmer proprement dite. Il faut, pour cela, considérer que le courant à l'électrode est faible et que l'agitation mécanique est suffisamment rapide. Dans ce cas, les concentrations à l'électrode sont assimilées aux concentrations en volume, ce qui simplifie l'expression n°3 de la figure 12

Pour nos expériences du chapitre 4, dans la modélisation de la conversion de l'anolyte, nous utilisons la deuxième équation du tableau 12 pour la densité de courant car elle ne nécessite pas d'hypothèses. Nous allons introduire un potentiel de référence E_{ref} (qui sera

le potentiel du catholyte) :

$$\begin{aligned}
 j &= nFk_0 \left[C_{red} e^{\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}} - C_{ox} e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}} \right] \\
 \Rightarrow j &= nFk_0 \left[C_{red} e^{\frac{\alpha nF(E-E^0 + E_{ref} - E_{ref})}{RT}} - C_{ox} e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E-E^0 + E_{ref} - E_{ref})}{RT}} \right] \\
 \Rightarrow j &= nFk_0 \left[C_{red} e^{\frac{\alpha nF(E_{ref} - E^0)}{RT}} e^{\frac{\alpha nF(E - E_{ref})}{RT}} - C_{ox} e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E_{ref} - E^0)}{RT}} e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E - E_{ref})}{RT}} \right]
 \end{aligned}$$

Ainsi, en posant $k_1 = k_0 e^{\frac{\alpha nF(E_{ref} - E^0)}{RT}}$ et $k_{-1} = k_0 e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E_{ref} - E^0)}{RT}}$, on retrouve l'expression (4.11) :

$$\boxed{j = nFk_1 \left[C_{Red} e^{\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}} - \frac{k_{-1}}{k_1} C_{Ox} e^{\frac{-(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}} \right]} \quad (9)$$

Annexe B : Modification de l'équation de Butler-Volmer en présence d'une limitation par transfert de masse

Si l'on considère la relation de Butler-Volmer présentée dans le chapitre 1, équation (1.13), il semble que l'on puisse augmenter le courant de façon infinie en augmentant beaucoup la surtension $\eta = E - E_{eq}$. Bien sûr, ce n'est pas le cas expérimentalement car il y a toujours une limite en transfert de masse.

Considérons le cas suivant. On étudie l'oxydation d'un réducteur grâce à l'application d'une surtension η à la surface d'une électrode rotative. La situation est présentée sur la figure 13. A l'équilibre, on a des concentrations $C_{red}(\infty)$ et $C_{ox}(\infty)$ en oxydant et réducteur. Le flux de réducteur j à l'électrode est la somme de trois contributions : le flux de diffusion (loi de Fick), de convection et de migration. ϕ est le potentiel électrique à l'électrode, z la charge des espèces et v la vitesse du flux, D_{red} le coefficient de diffusion du réducteur.

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \vec{j}_{diffusion} + \vec{j}_{convection} + \vec{j}_{migration} \\ &= nF[-D_{red}\vec{\nabla}C_{red} + C_{red}\vec{v} + \frac{zF}{RT}D_{red}C_{red}\vec{\nabla}\phi] \end{aligned} \quad (10)$$

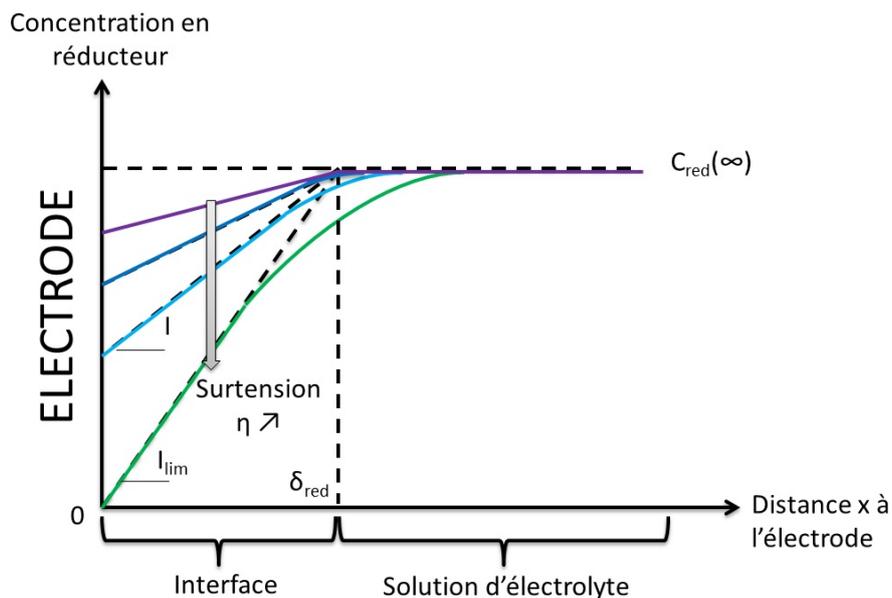


FIGURE 13: Schéma de la formation d'une couche diffusive d'épaisseur δ_{red} constante proche d'une électrode tournante. L'électrode est placée en $x=0$.

On suppose que l'on effectue la réaction d'oxydation à la surface d'une électrode tournante. Dans ce cas particulier, le transfert de masse est uniquement limité par la diffusion. Une couche de diffusion de largeur constante δ_{red} apparaît. On suppose pour simplifier un gradient de concentration constant proche de l'électrode comme visualisé figure 13. Le courant s'exprime donc :

$$I = nFAD_{red} \frac{dc}{dx}(x=0, z) \approx nFAD_{red} \frac{C_{red}(\infty) - C_{red}(x=0)}{\delta_{red}} \quad (11)$$

Lorsque la surtension est élevée, la concentration en réducteur à l'électrode est nulle. Il apparaît un courant limite I_{red}^{lim} donné par l'expression :

$$I_{red}^{lim} \approx nFAD_{red} \frac{C_{red}(\infty)}{\delta_{red}} \quad (12)$$

Si l'on considère l'oxydant, nous avons le même type d'équation. A partir des équations (11) et (12), on peut relier les concentrations et les courants par les relations :

$$\begin{cases} \frac{C_{red}(x=0)}{C_{red}(\infty)} = 1 - \frac{I}{I_{red}^{lim}} \\ \frac{C_{ox}(x=0)}{C_{ox}(\infty)} = 1 - \frac{I}{I_{ox}^{lim}} \end{cases} \quad (13)$$

La réaction de Butler-Volmer présentée selon l'expression n°3 dans la figure 12 de l'annexe A, se modifie donc comme suit :

$$\begin{aligned} I &= I_0 \left[\frac{C_{red}(x=0)}{C_{red}(\infty)} e^{\frac{\alpha n F (E - E_{eq})}{RT}} - \frac{C_{ox}(x=0)}{C_{ox}(\infty)} e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E - E_{eq})}{RT}} \right] \\ &= I_0 \left[\left(1 - \frac{I}{I_{red}^{lim}} \right) e^{\frac{\alpha n F (E - E_{eq})}{RT}} - \left(1 - \frac{I}{I_{ox}^{lim}} \right) e^{-\frac{(1-\alpha) n F (E - E_{eq})}{RT}} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

C'est cette équation modifiée de Butler-Volmer qui est tracée sur la figure 1.13 du chapitre 1. Elle est présentée ci-dessous pour rappel (figure 14). Il y a bien une saturation du courant à fortes surtensions. I_{ox}^{lim} et I_{red}^{lim} sont les courants limites en oxydation et en réduction dus à la limitation par transfert de masse à l'électrode.

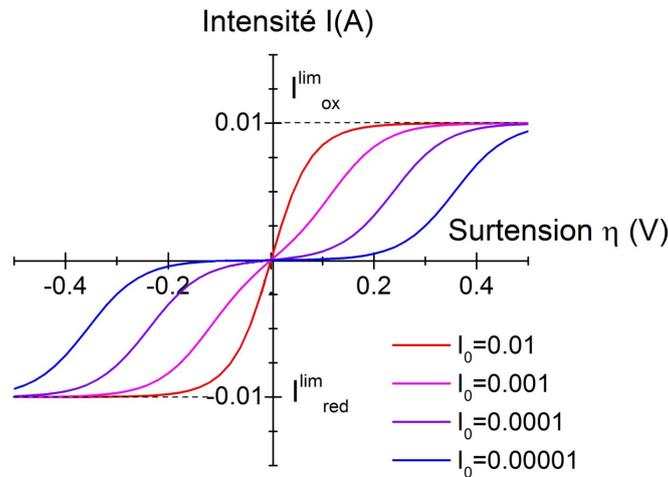


FIGURE 14: Modification de la courbe de Butler-Volmer en présence d'une limitation par transfert de masse du réactif. Les courbes sont tracées pour différents courants de transfert I_0 .

Annexe C : Une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane

Fabrication de la cellule millifluidique sans membrane

Le but de cette partie est de réaliser une géométrie de batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane, avec un écoulement laminaire des électrolytes l'un au-dessus de l'autre (coflow vertical). Le mélange est uniquement diffusif et non convectif.

La géométrie est un coflow vertical des deux électrolytes (écoulement des électrolytes l'un sur l'autre). Chaque canal est découpé dans des couches de PDMS d'épaisseur $350 \mu\text{m}$. L'assemblage est réalisé par plasma ozone. Des électrodes en papier carbone sont placées en bas et en haut de la géométrie. Le schéma de principe de la géométrie est présenté figure 15d).

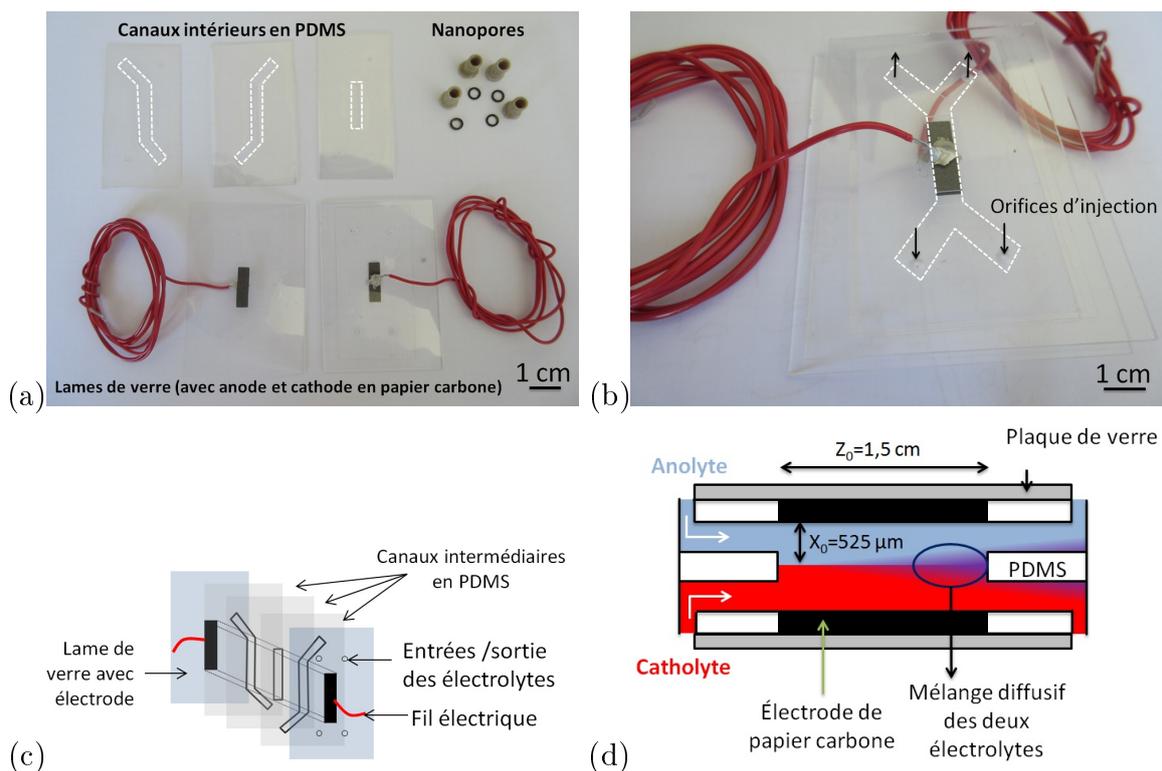


FIGURE 15: a) Photo des différents éléments de constitution du circuit millifluidique de batterie. Les tracés des canaux sont en pointillés sur les couches de PDMS. b) Photo de la cellule une fois assemblée. Les nanopores sont collés à l'emplacement des orifices d'injection et de sortie. c) Schéma de superposition des différentes couches du circuit. d) Principe de fonctionnement lors de l'écoulement des électrolytes : au centre, un mélange diffusif se crée. Aucune membrane ne sépare le catholyte de l'anolyte.

Les étapes de fabrication du circuit sont expliquées ci-dessous et les éléments du circuits sont présentés sur la figure 15a) :

- Chaque canal est découpé dans une feuille de PDMS de 350 μm par le logiciel "graphics".
- Les trois canaux intermédiaires sont assemblés par plasma ozone (30 s à 98% de la puissance de l'appareil).
- Chaque électrodes de papier carbone est découpée puis fixée sur une lame de verre (5 cm \times 7 cm) grâce à de la colle époxy conductrice d'argent (Radio Spare). Les fils électriques sont connectés également. L'épaisseur de l'électrode de papier carbone, de 320 μm , est compensée par l'ajout d'une feuille de PDMS collée sur la plaque de verre.
- Quatre orifices sont percés dans la plaque supérieure de verre afin de réaliser les entrées et les sorties de fluide.
- Les électrodes sont placées en sandwich autour des canaux intermédiaires et assemblés par plasma ozone comme présenté sur la figure 15c).

La cellule millifluidique finale est présentée figure 15b). Les fils électriques des électrodes sont ensuite connectés à un potentiostat (CH instrument 600E) en configuration deux électrodes. L'anolyte et le catholyte sont injectés avec un pousse-seringue.

Tests hydrodynamiques

Quelques tests d'écoulement sont réalisés afin de vérifier la laminarité et la bonne superposition des flux. Deux solutions colorées rouge et bleu (colorant alimentaire) sont injectées par un pousse seringue dans la cellule à des débits de 50 à 2000 $\mu L/min$.

A fort débit, 500 et 100 $\mu L/min$ (figures 16a) et b), on remarque très peu de mélange (ni diffusif, ni convectif) entre les deux électrolytes. Chaque électrolyte rentre par des canaux séparés, les deux flux se superposent au centre de la cellule puis se re-séparent en sortie.

En revanche, pour des débits inférieurs à 50 $\mu L/min$, le mélange par diffusion commence à être visible en sortie du canal figure 16c) avec la présence de la couleur violette proche de la sortie. Si l'on calcule l'ordre de grandeur du nombre de Peclet à ce débit, $Pe = \frac{V_m X_0^2}{D Z_0}$ avec les dimensions du canal $X_0=525 \mu m$, $Y_0 = 5 \text{ mm}$ et $Z_0 = 1.5 \text{ cm}$, $D=10^{-9} \text{ m}^2/s$ (valeur typique pour des molécules diffusant dans l'eau), nous obtenons $Pe=5$. Cette valeur est très proche de 1 ce qui signifie que le temps de diffusion selon l'épaisseur du canal est presque aussi grand que le temps de convection le long de l'électrode, d'où le mélange observé en sortie du canal.

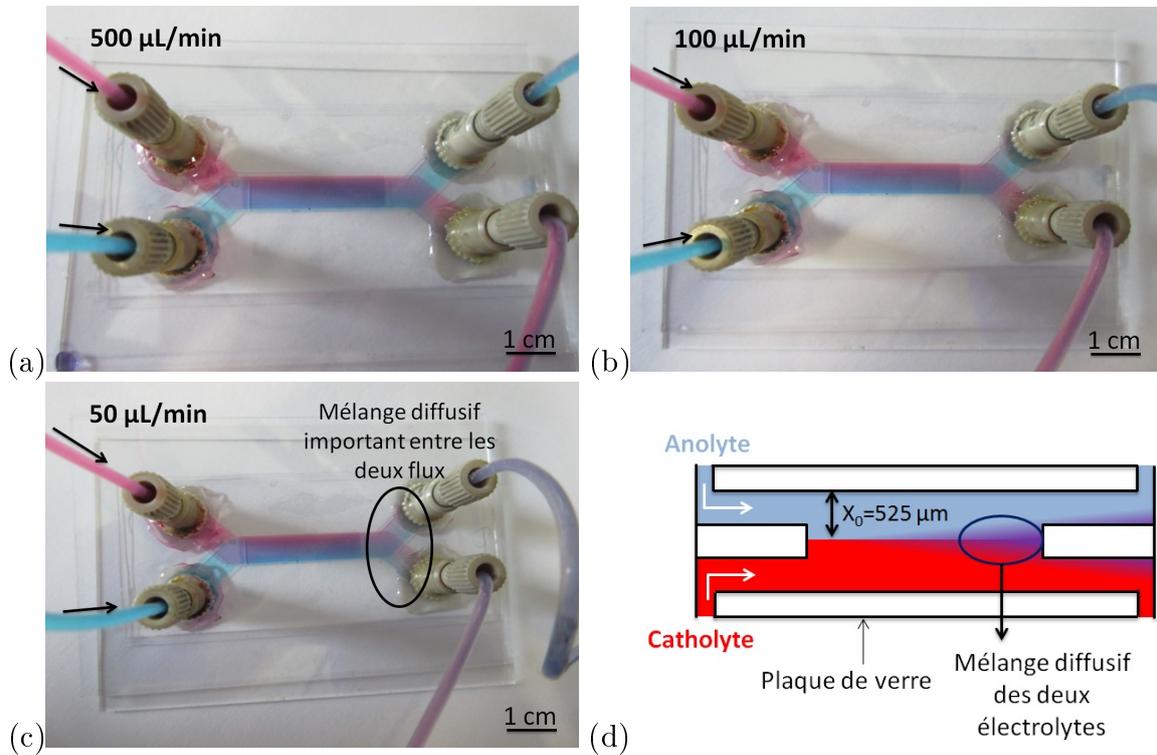


FIGURE 16: Photo de l'écoulement des deux solutions colorées dans la cellule microfluidique sans membrane à trois débits a) $500 \mu\text{L}/\text{min}$ b) $100 \mu\text{L}/\text{min}$ c) $50 \mu\text{L}/\text{min}$. A $50 \mu\text{L}/\text{min}$, on observe visuellement le mélange des deux flux par diffusion à la fin du canal central. d) Schéma de la cellule en coupe. Par souci de visibilité, les électrodes ont été retirées du montage.

Cette géométrie est originale par rapport à celles décrites dans la partie bibliographie 1.4.3 car le circuit a des dimensions très importantes ce qui permet de s'affranchir des procédés de microfabrication classiques qui demandent du temps et des équipements coûteux (lithographie...).

Simulation et visualisation de la diffusion entre les deux compartiments

Pour avoir une idée de la diffusion entre les électrolytes, dans la batterie sans membrane, on peut adapter très légèrement notre simulation du chapitre 4 : on change la condition initiale en injectant non plus un profil uniforme de concentration C_0 sur toute la hauteur du canal mais plutôt un profil C_0 sur seulement la moitié de la hauteur du canal. On suit donc la diffusion d'un électrolyte (anolyte ou catholyte) dans le compartiment du bas. Quelques exemples de profils de concentration sont visualisés sur la figure 17 pour différents débits.

Pour un débit de $5000 \mu\text{L}/\text{min}$, la diffusion est très limitée entre les deux compartiments. Pour les faibles débits ($50 \mu\text{L}/\text{min}$), en revanche, on remarque une large contamination entre les deux compartiments. Cette observation qualitative est en accord avec les expériences préliminaires où un mélange des espèces était bien visualisé sur la figure 16c) à $50 \mu\text{L}/\text{min}$.

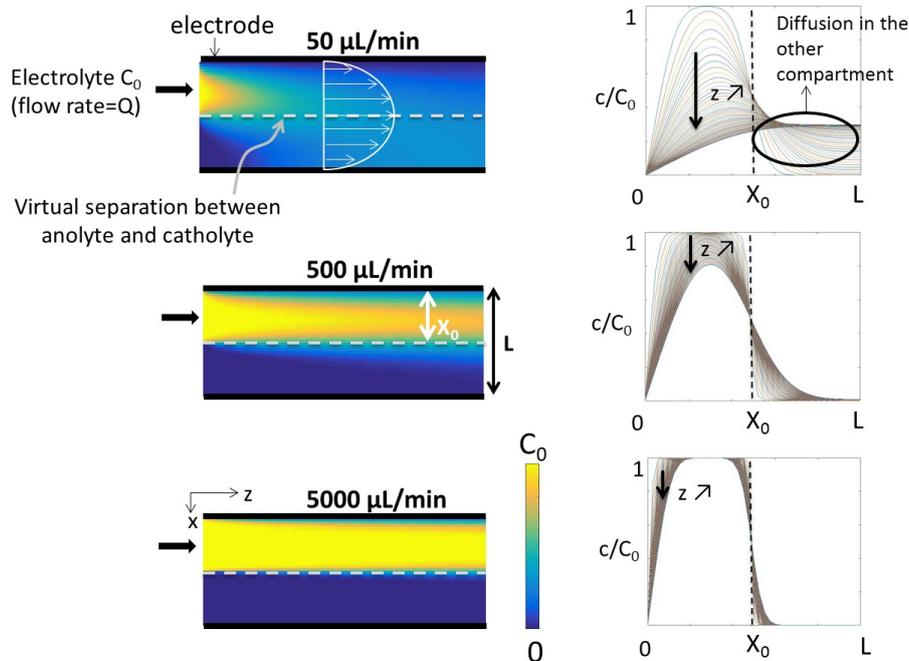


FIGURE 17: Profils de concentration obtenus par simulation pour différents débits 50, 500 et 5000 $\mu\text{L}/\text{min}$ soit des nombres de Peclet 0.83, 8.3 et 83 respectivement. L'espèce est consommée en totalité à la surface de l'électrode en $x=0$. Autres paramètres de la simulation : $D_{red} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $n=1$, $k_0 = 0.01\text{m}/\text{s}$, $X_0 = 0.00025 \text{ m}$, $Y_0 = 0.005 \text{ m}$ et $Z_0 = 0.025 \text{ m}$ ce qui donne $P_3=2500$. Un profil uniforme de concentration $C_0 = 0.1 \text{ M}$ est injecté dans le compartiment du haut. A droite, les profils de concentrations sont présentés tout le long du canal.

Cette simulation permet d'avoir une idée qualitative de la diffusion de l'électrolyte d'un compartiment à l'autre mais elle ne prend pas en compte la réaction entre les électrolytes qui se mélangent. Les batteries sans membrane ont été simulées plus en détail dans les travaux [194] et [195]. Il existe une baisse d'intensité significative à faible débit. En effet, comme les électrolytes commencent à se mélanger à cause de la diffusion, l'échange électronique se fait dans la zone de mélange et non plus aux électrodes.

Cette baisse d'intensité est visualisée expérimentalement ci-après sur notre montage de batterie sans membrane pour des électrolytes hexacyanoferrate/iode.

Résultats sur les courbes d'intensité

De même que dans la section 4.2.1, des électrolytes de triiodure, de iodure, de ferricyanure et de ferrocyanure sont préparés dans une solution aqueuse contenant 1M de Na_2SO_4 . Ceux-ci sont injectés dans les canaux avec un pousse seringue et l'on mesure l'intensité en fonction du débit lors d'un passage dans la cellule sans membrane fabriquée à la figure 15.

Visuellement, on confirme bien la bonne circulation des électrolytes et leur conversion sous l'électrode. Pour la décharge par exemple, visualisée sur la figure 18a), l'électrolyte de ferrocyanure est bien converti en ferricyanure en sortie de canal car une couleur verte, caractéristique du ferricyanure, est remarquée. Du côté du catholyte, le triiodure perd un peu sa couleur orange en raison de la conversion en ions iodure incolores. Bien évidemment, la séparation des électrolytes n'est pas parfaite. En plus du mélange par diffusion,

la rugosité du papier carbone peut induire des perturbations des lignes de courant.

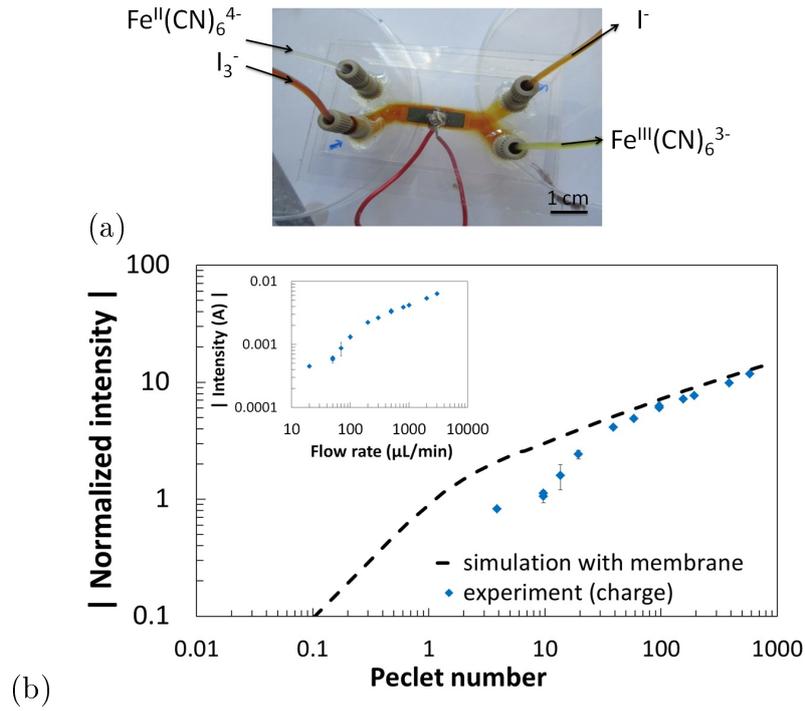


FIGURE 18: a) Photo de la batterie lors de la décharge de la batterie : $2Fe^{II}(CN)_6^{4-} + I_3^- \xrightarrow{\text{décharge}} 2Fe^{III}(CN)_6^{3-} + 3I^-$ à un débit de $1000 \mu\text{L}/\text{min}$. $[Fe^{II}(CN)_6^{4-}] = 0.066$ et $[I_3^-] = 0.1 \text{ M}$ et $\Delta E = 0.06 \text{ V}$. b) Intensité normalisée \tilde{I} en fonction du nombre de Peclet. Les courbes en encart présentent les résultats non normalisés (l'écart-type pour deux expériences). La simulation du courant pour une batterie avec membrane (cf chapitre 4 figure 4.10) est donnée à titre de comparaison.

La figure 18b) présente l'intensité normalisée en fonction du nombre de Peclet. Le courant suit toujours la loi de puissance en $Pe^{1/3}$ (cf partie 4.3.1) à haut Peclet, c'est à dire pour des débits supérieurs à $100 \mu\text{L}/\text{min}$ (soit Pe proche de 30). En pointillé, la simulation est donnée à titre de comparaison pour la cellule avec membrane du chapitre 4. L'intensité normalisée de décharge pour une cellule avec ou sans membrane est similaire à haut nombre de Peclet car la diffusion n'a pas le temps de se faire entre les deux compartiments de la cellule sans membrane. En revanche, à moyen et bas nombre de Peclet, les points expérimentaux ne suivent plus la simulation. L'intensité chute brutalement aux alentours de $Pe=20$ (débit proche de $80 \mu\text{L}/\text{min}$). Ce résultat est logique car à bas Peclet, les électrolytes commencent à se mélanger de façon significative et à réagir entre eux dans la zone de mélange.

Expérimentalement, nous avons montré qu'il était possible de réaliser une batterie hexacyanoferrate/iode sans membrane grâce à l'écoulement laminaire. Néanmoins, cette technologie n'est pas viable à long terme. En effet, comme visualisé sur la figure 17, l'absence de membrane rend inévitable le mélange des électrolytes par diffusion à plus ou moins long terme. Ce mélange induit des pertes de capacités car les réactifs peuvent réagir entre eux. Il n'est pas possible de faire circuler les électrolytes en boucle dans une batterie sans membrane. D'ailleurs, il n'existe aucun exemple dans la littérature qui présente un cyclage des électrolytes.

Annexe D : Diagramme de poudre RX

Les diagrammes de poudre RX ont été réalisés avec un diffractomètre RX D8 Advance (Bruker-axs) dédié à l'analyse de poudres en réflexion (Bragg-Brentano). L'échantillon de poudre est placé sur un porte échantillon en polycarbonate et soigneusement aplati avec une lame de microscope. Les rayons X sont produits par impact d'un faisceau d'électrons de haute énergie sur une cible de cuivre. Les électrons incidents arrachent les électrons de coeur. La relaxation des électrons des couches externes vers les niveaux vacants est à l'origine de l'émission d'un rayonnement X caractéristique de la transition entre ces deux niveaux. Pour une anode de cuivre, les raies principales sont les radiations $K_{\alpha 1}=1.54060 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2}=1.54439 \text{ \AA}$ pour une tension de 40 kV. La divergence radiale est de 0.60 nm et la fente de Saller vaut 3° . Le détecteur est un détecteur rapide de type "Lynxeye". Les rayons X interfèrent avec la structure cristalline des échantillons et le détecteur reçoit les interférences constructives à plusieurs angles θ définis comme l'angle entre le rayon incident et la normale au plan cristallin. Les angles sont reliés à la distance d_{hkl} entre deux plans atomiques (distance interréticulaire) par la loi de Bragg [196] :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (15)$$

n est l'ordre de diffraction et $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ la longueur d'onde des rayons X. Les indices (hkl) sont les directions de la normale au plan réticulaire étudié. La position des pics de diffraction renseigne sur la forme cristallographique du cristal. La largeur à mi-hauteur des pics h fournit des informations sur la taille L des cristallites ainsi que les micro-contraintes dans le réseau. Dans la pratique, un élargissement des pics est visible lorsque les cristallites font moins de 100 nm. Dans ce cas, la taille des domaines cristallins L est reliée à la largeur des pics à mi-hauteur par la formule de Sherrer [196] :

$$L = \frac{0.89\lambda}{h\cos\theta} \quad (16)$$

L'intensité intégrée des pics donne des informations sur le type d'atomes présents au niveau d'un plan réticulaire. En effet, l'intensité I est maximale aux noeuds du réseau et elle est liée au facteur de structure par la relation $I \propto N^2|F|^2$. N est le nombre de mailles et F est le facteur de structure, c'est à dire la transformée de Fourier de la densité électronique dans une maille.

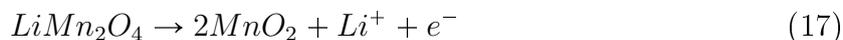
Lors de l'analyse des diagrammes RX, il est possible d'affiner la structure par la méthode Rietveld. Cet affinement sera réalisé sur quelques échantillons par Gwennaëlle Rousse au Collège de France. Cette méthode repose sur la minimisation de la différence entre les intensités, $y = f(2\theta)$, observées et calculées, affectées de leur poids statistique, par la méthode des moindres carrés. Les paramètres affinés sont : le fond continu, les paramètres de maille et le profil des raies (plutôt Lorentzien ou Gaussien). L'affinement se poursuit en prenant en compte une hypothèse structurale : les positions atomiques de chaque atome et les taux d'occupation des sites cristallographiques sont alors introduits. Les détails de cette méthode sont bien connus des cristallographes et sont présentés plus détail dans [197].

Annexe E : Présentation des particules d'intercalation du lithium

L'oxyde de lithium manganèse ($LiMn_2O_4$ ou LMO)

L'oxyde de manganèse de lithium $LiMn_2O_4$ (LMO) fait partie de la famille des spinelles (forme cristalline Fd3m). Les atomes de d'oxygène occupent un réseau de type cubique face centrée et les atomes de manganèse ont une coordination de type octaédrique avec les atomes d'oxygène. Les ions lithium s'intercalent de façon à avoir un environnement tétraédrique avec les atomes d'oxygène. L'ensemble constitue une spinelle cubique très stable de paramètre de maille $a=8.24\text{\AA}$ [198]. Le diagramme RX ainsi qu'un schéma de la phase cristalline sont présentés sur la figure 20. Le cristal est faiblement conducteur avec une conductivité électronique de 10^{-4} S/cm, d'après des mesures par spectroscopie d'impédance réalisées par [199].

Le LMO intervient à la fois comme réducteur et oxydant dans les couples $LMO/Li_2Mn_2O_4$ et $\lambda - MnO_2/LMO$ de potentiel standard respectif 0 et 1.1V environ par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Les demi-équations redox associées à chacun de ces couples impliquent l'intercalation d'un ion lithium.



La figure 19 présente le voltampérogramme de particules de LMO en milieu aqueux à plusieurs balayages en tension. Nous distinguons bien les pics d'intensité des deux couples autour de 0 et 1 V. Ces pics marquent la transformation électrochimique entre $Li_2Mn_2O_4$, $LiMn_2O_4$ et MnO_2 . Le pic à 1 V est composé de 2 pics (flèches de la figure 19), à cause du composé intermédiaire $Li_{0,5}Mn_2O_4$. Le pic à 0 V possède une intensité plus faible. La séparation des pics anodiques et cathodiques est de $\Delta E=0,25$ V environ pour les deux couples quelle que soit la vitesse de balayage. Ces larges surtensions sont dues très probablement à la chute ohmique à cause de la formulation de l'électrode.

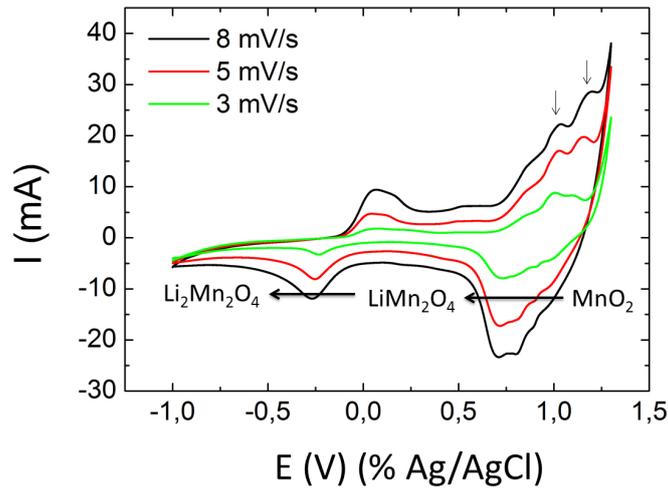


FIGURE 19: Voltampérométrie cyclique du LMO en montage trois électrodes dans un électrolyte aqueux de 2 M de LiCl avec Ag/AgCl en référence. L'électrode est un mélange carbone/LMO (50/50) pressé sur un collecteur de courant en papier carbone de surface 1 cm².

Dans le couple $\lambda - MnO_2/LMO$, la désinsertion du lithium se passe en deux étapes avec la formation du composé intermédiaire $Li_{0.5}Mn_2O_4$ [200]. La déformation du réseau est isotrope. La masse molaire du LMO étant de 180.7 g/mol, cela lui confère une capacité théorique de 148 mA/g pour l'insertion ou la désinsertion d'un lithium. Lors de l'insertion d'un lithium supplémentaire, dans le composé $Li_2Mn_2O_4$, la structure de la spinelle se déforme pour devenir légèrement tétragonale et non plus cubique. Le paramètre cristallin c/a subit alors une extension de 16% d'après [201]. Cette structure déformée est stabilisée grâce à la distorsion de Jahn-Teller des orbitales d^4 de Mn^{3+} . Cette insertion du lithium est difficile et peu réversible.

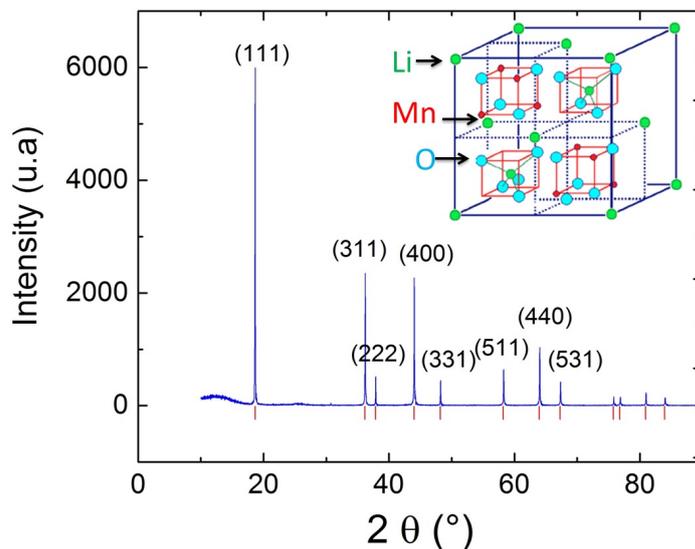


FIGURE 20: Diagramme RX du LMO et indexation des raies principales selon les indices (hkl) . Le LMO est commercial (Sigma Aldrich, ref 482277, taille des particules $< 5 \mu m$, electrochemical grade, synthèse par voie solide). La structure spinelle cubique du LMO (à partir [200]) est présentée en haut du diagramme.

Dans la suite de nos études, trois différents échantillons de LMO seront étudiés :

- Le LMO Sigma Aldrich (commercial), ref 482277, taille des cristallites $< 5 \mu\text{m}$, electrochemical grade, synthèse par voie solide (figure 21a). Ce LMO sera utilisé pour synthétiser les particules de $\lambda - \text{MnO}_2$. Il a un paramètre de maille de 8.240 \AA et une capacité expérimentale d'environ 80% de sa capacité théorique.
- Le LMO Sigma Aldrich (commercial), ref 725129, taille des cristallites $< 0.5 \mu\text{m}$, electrochemical grade, synthèse par voie hydrothermal (figure 21a). Ce LMO sera utilisé uniquement lors des premiers tests réalisés sur la batterie LMO/LMO (figure 6.7). Il possède une réactivité assez bonne lors de l'insertion du 2ème lithium (40% d'insertion contre à peine 10% pour le LMO du Collège de France). Sa capacité expérimentale est d'environ 85% de sa capacité théorique sur le couple MnO_2/LMO . Il sera cependant remplacé par celui du Collège de France lors de l'étude du couple cathodique, en raison de variabilité des batchs commerciaux.
- Le LMO synthétisé au Collège de France par voie solide (figure 21b). Ce LMO, parfaitement cristallisé, est légèrement non stoichiométrique car son paramètre de maille est de 8.218 \AA . Il est utilisé à partir de la partie 6.2.2.

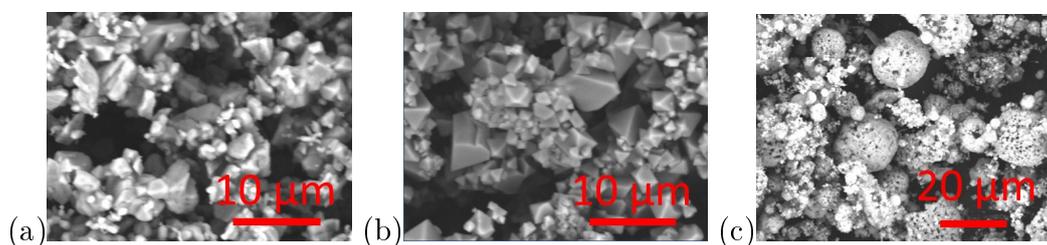
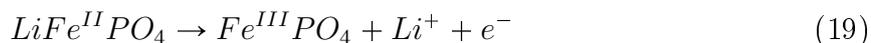


FIGURE 21: Image MEB des différents LMO utilisés : a) le LMO servant à la synthèse de $\lambda - \text{MnO}_2$ b) le LMO du Collège de France c) le premier LMO utilisé pour la batterie LMO/LMO.

Le lithium fer phosphate (LiFePO_4 ou LFP)

Le matériau LiFePO_4 (LFP) est aussi un bon candidat pour la réalisation des cathodes de batteries Li-ion. Il a été étudié dès 1997 par Padhi et al [111].

Le LFP possède une structure de type olivine dont la maille orthorhombique est décrite dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 10,329 \text{ \AA}$, $b = 6,006 \text{ \AA}$, $c = 4,691 \text{ \AA}$ avec un volume de maille de $V = 291,02 \text{ \AA}^3$. La structure est formée de couches d'octaèdres LiO_6 et FeO_6 liés par un côté. Ces empilements d'octaèdres sont liés entre eux verticalement par des tétraèdres PO_4 . Les ions lithium s'intercalent dans des canaux formés d'octaèdres LiO_6 [16]. Le diagramme RX ainsi qu'un schéma de phase cristalline sont présentés sur la figure 22. Le LFP intervient dans le couple redox $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ dont le potentiel redox standard vaut $0,5 \text{ V}$ (% ESH) soit $3,5 \text{ V}$ (% Li). La demi-équation du couple est la suivante. Elle fait intervenir un changement de degré d'oxydation du fer.



Le LFP possède une masse molaire de 157.75 g/mol ce qui lui donne une capacité théorique de 170 mA.h/g pour cette réaction. Lors de la désinsertion du lithium, la maille se contracte selon la direction [100] et [010], ce qui donne des valeurs a et b plus faibles : $a=9,814 \text{ \AA}$ et $b=5,789 \text{ \AA}$. En revanche, il y a élongation de la maille dans la direction [001] avec $c=4,782 \text{ \AA}$. Le passage de la phase lithiée à la phase délithiée se fait par un mécanisme de nucléation de phase FePO_4 . Une particule de LFP devient alors diphasique

$FePO_4/LiFePO_4$ aux états intermédiaires [202] [203]. Ce phénomène pourrait être dû à l'existence de défauts structuraux, de dislocations ou de joints de grains au sein des matériaux. Intrinsèquement, la conductivité électronique du LFP est mauvaise, environ $10^{-9} S/cm$, c'est un semi-conducteur de gap $E=0.3$ V [204]. En revanche, il est possible d'améliorer la conductivité en recouvrant les particules de LFP avec du carbone. Par exemple, avec 2.5% de carbone, la conductivité devient proche de $10^{-2} S/cm$ [205]. Il a été montré que le LFP pouvait réagir en électrolyte aqueux [206] mais que celui-ci présentait une fine couche de Li_3PO_4 lors d'une immersion de plus de 24 h dans de l'eau [207]. Dans la suite de nos études, le LFP étudié est commercial et recouvert par une fine couche de carbone pour améliorer la conductivité (C-LFP avec 1.5% de carbone, Advanced Electrochemistry and Co., BET=12 m^2/g).

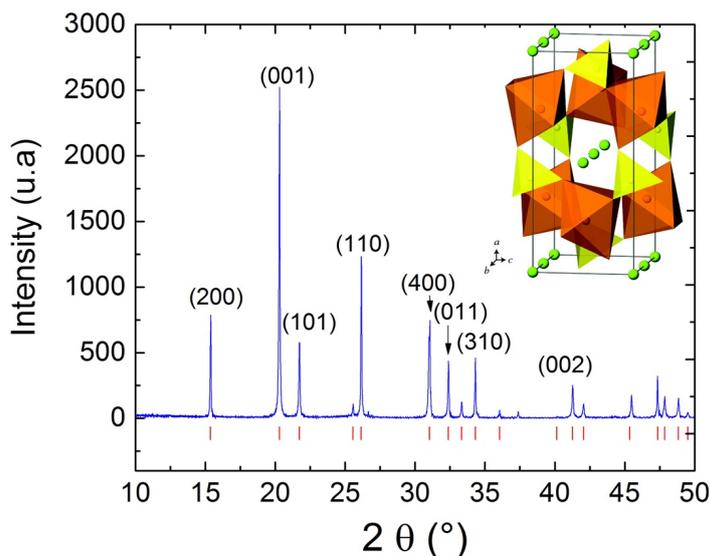
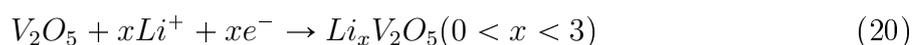


FIGURE 22: Diagramme RX du LMO et indexation des raies principales selon les indices (hkl). Le LFP est commercial (Advanced Electrochemistry and Co). La structure du LFP (à partir [208]) est présentée en haut du diagramme. Les octaèdres FeO_6 sont en orange, les tétraèdres PO_4 en jaune. Les atomes de lithium sont représentés en vert.

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5

Le pentoxyde de vanadium possède une maille orthorhombique de type dont le groupe d'espace est Pmn. Les paramètres de maille valent $a=11.51$ Å, $b=4.369$ Å, $c=3.563$ Å [209]. Il possède une, structure lamellaire (figure 23). Ce composé d'intercalation du lithium a été étudié pour la première fois par Whittingham en 1976 [179]. Il a été montré que le pentoxyde de vanadium pouvait théoriquement insérer jusqu'à trois ions Li^+ dans sa structure selon la réaction :



La masse molaire du pentoxyde de vanadium étant de 181.88 g/mol, sa capacité théorique est de 147 mA.h/g par lithium inséré. Le pentoxyde de vanadium change de structure cristalline pendant le cyclage [210] [211]. Pour $0 < x < 0.01$, c'est la phase $\alpha - V_2O_5$. Puis, le pentoxyde de vanadium devient successivement ϵ ($0.35 < x < 0.7$), δ ($1 < x < 2$), γ ($2 < x < 3$) et enfin ω pour $x > 3$. La lithiation est réversible pour $x < 1$, les couches de pyramides VO_5 sont simplement plissées. Au-delà, la transformation vers la phase δ devient partiellement irréversible. La phase γ est caractérisée par un renversement des pyramides VO_5 présentes sur la structure figure 23.

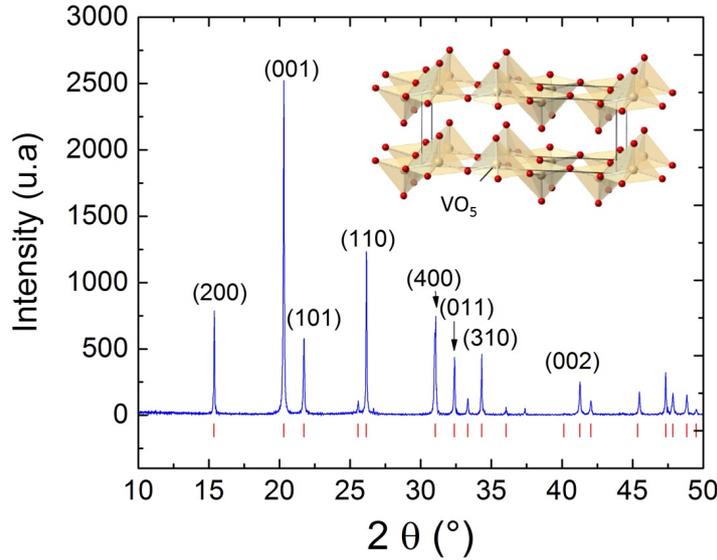
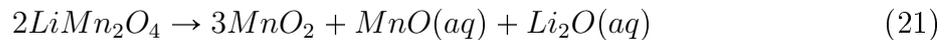


FIGURE 23: Diagramme RX de V_2O_5 et indexation des raies principales selon les indices (hkl) . Le V_2O_5 est commercial (Advanced Electrochemistry and Co). La structure du V_2O_5 (à partir [212]) est présentée en haut du diagramme.

L'oxyde de manganèse λ – MnO_2

L'oxyde de manganèse sous sa forme cristalline λ est l'oxydant du couple λ - MnO_2 / LMO . Il est obtenu expérimentalement par délithiation chimique du LMO et garde la structure spinelle. Le paramètre de la maille cubique diminue légèrement. La masse molaire est de 87 g/mol ce qui lui confère une capacité théorique de 154 mA.h/g.

Les particules de MnO_2 sont synthétisées à partir du LMO commercial (LMO Sigma Aldrich, ref 482277, taille des particules $< 5 \mu m$, electrochemical grade, synthèse par voie solide.) par réaction avec un acide fort comme décrit dans l'article [213]. Une solution de 100 mL à 2.5 M d'acide sulfurique est préparée. 10 g de LMO commercial y sont incorporés et l'ensemble est agité pendant 3h. L'acide permet la délithiation du LMO et la libération de Mn^{2+} en solution. L'ensemble est ensuite filtré sur Buchner afin de récupérer la poudre d'oxyde de manganèse. La poudre est soigneusement rincée avec de l'eau afin jusqu'à obtention d'un pH neutre puis séchée à l'étuve pendant une nuit. La réaction proposée par Larcher et Al. [214] pour ce mécanisme est le suivant :



Plusieurs caractérisations ont été réalisées afin de prouver que l'on obtient bien la phase $\lambda - MnO_2$ après traitement à l'acide.

Si l'on introduit 10 g de LMO au départ, d'après la réaction, on doit obtenir 7.2g d'oxyde manganèse au final. Dans nos expériences, la pesée indique $7.4 g \pm 0.2 g$ (3 mesures), ce qui est en bon accord avec l'équation théorique. Pour vérifier la présence d'ions Mn^{2+} venant de MnO (cf équation (21)), on effectue un dosage avec le periodate IO_4^- . La réaction s'écrit : $2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$. Pour cela, 1 mL du filtrat est dilué dans 250 mL d'eau et 0.2 g de periodate de potassium sont ajoutés. La solution, chauffée à $70^\circ C$ environ, prend une coloration rose et par absorbance UV visible, on détecte le pic d'absorption du permanganate de potassium entre 500 et 550 nm. L'absorbance est comparée avec un dosage d'ions Mn^{2+} issus de $MnSO_4$. La quantité d'ions

Mn^{2+} de cette solution de référence est équivalente à la quantité de Mn^{2+} si l'on suppose une dissolution complète du LMO par l'acide. En comparant les spectres d'absorption UV du filtrat et de la solution de référence $MnSO_4$, on retrouve bien que la totalité du LMO a été dissoute car l'amplitude des pics est identique entre l'échantillon et la référence.

La transformation complète du LMO en MnO_2 se vérifie aussi par le diagramme RX de la figure 24. Par rapport au LMO initial, les pics de diffraction du $\lambda - MnO_2$ sont légèrement déplacés vers les grands angles car la maille devient plus petite en raison de la délithiation. Après affinement Rietveld, le paramètre de maille de $\lambda - MnO_2$ vaut $a=8.039$ Å. Par comparaison, il était de $a=8.244$ Å pour le LMO de départ. La taille typique des cristallites est de 35 nm. L'affinement Rietveld montre que les pics non indexés indiqués par des flèches dans la figure 24 ne sont pas dus au LMO restant. D'après [214], il pourrait s'agir de la phase $\gamma - MnO_2$ qui apparaît après reprécipitation des ions Mn^{2+} en solution.

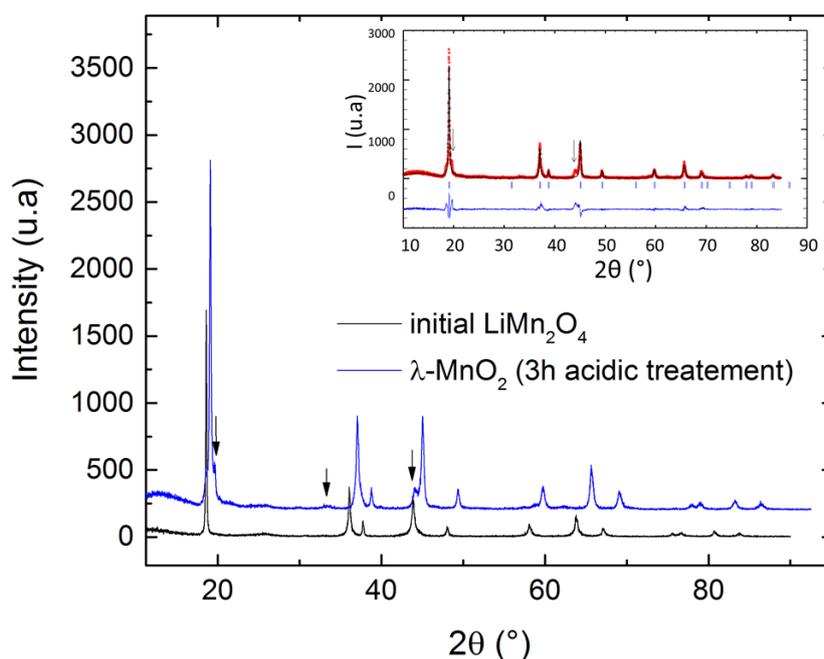


FIGURE 24: a) Diagramme RX de $\lambda - MnO_2$ après traitement à l'acide. Comparaison avec la phase initiale du LMO. Les flèches indiquent des impuretés. Il s'agit probablement de la phase $\gamma - MnO_2$ d'après [214].

Annexe F : Caractérisation des dispersions de type x%C/10%LMO_C

Les figures 25 et 26 présentent les courbes de viscosité et de conductivité électrique des dispersions en présence de 10% de LMO. Les dispersions sont des fluides à seuil rhéofluidifiants, comme en absence de carbone (cf figure 2.12). La conductivité est identique par rapport aux échantillons sans et avec 10 % de particules de LMO.

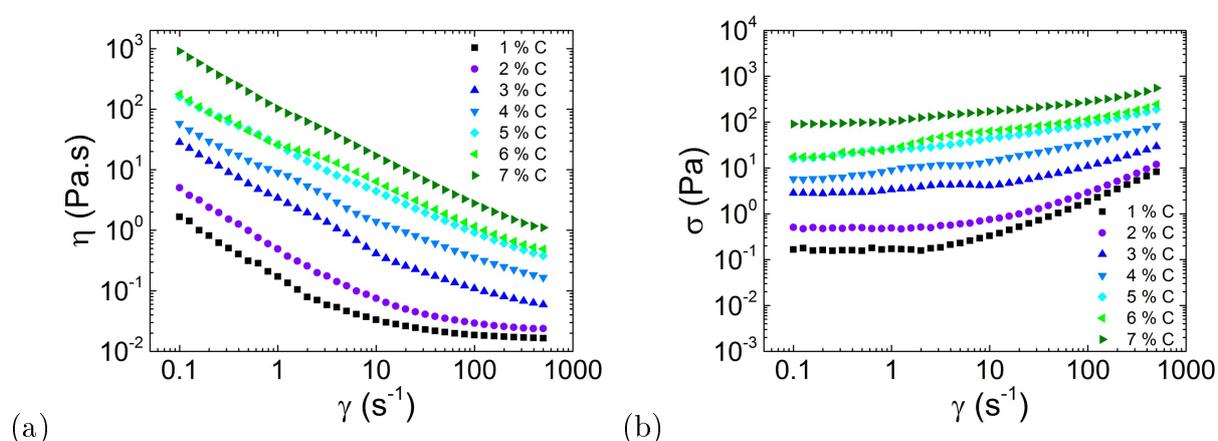


FIGURE 25: Courbes de viscosité a) et de contrainte de cisaillement b) en fonction du cisaillement pour des dispersions contenant 10 % de LMO en masse et un pourcentage donné de carbone indiqué dans la légende.

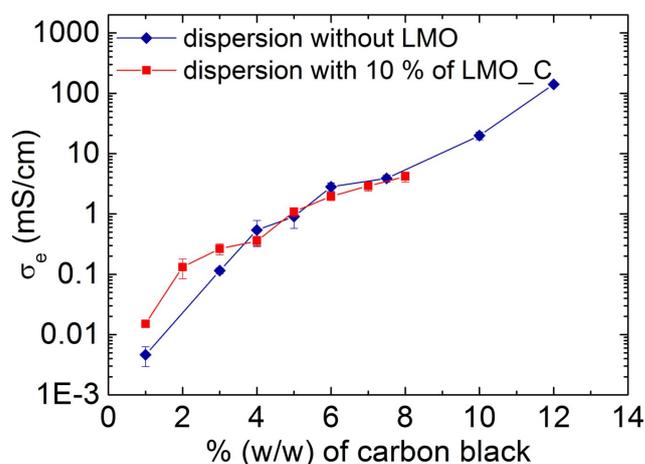


FIGURE 26: Comparaison de la conductivité électrique des dispersions sans LMO et avec 10 % LMO.

Bibliographie

- [1] François Badin, Stéphane Biscaglia, Jean Bonal, Régine Clavreul, Jean-François Fauvarque, Juliette Skiredj, Walid Lajnef, Philippe Lefèvre, Hervé Lesueur, Bernard Multon, Sandrine Pincemin, Alexandre Rojey, Jacques Ruer, Philippe Stevens, and Pierre Odru. Le stockage de l'énergie. Dunod, Paris, 2013. OCLC : 862835165.
- [2] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, and R. Robins. All-vanadium redox battery. Google Patents, November 1988. US Patent 4,786,567.
- [3] Puiki Leung, Xiaohong Li, Carlos Ponce de Leon, Leonard Berlouis, C. T. John Low, and Frank C. Walsh. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. RSC Advances, 2(27) :10125, 2012.
- [4] Frank Y. Fan, William H. Woodford, Zheng Li, Nir Baram, Kyle C. Smith, Ahmed Helal, Gareth H. McKinley, W. Craig Carter, and Yet-Ming Chiang. Polysulfide Flow Batteries Enabled by Percolating Nanoscale Conductor Networks. Nano Letters, 14(4) :2210–2218, April 2014.
- [5] Zheng Li, Kyle C. Smith, Yajie Dong, Nir Baram, Frank Y. Fan, Jing Xie, Pimpa Limthongkul, W. Craig Carter, and Yet-Ming Chiang. Aqueous semi-solid flow cell : demonstration and analysis. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(38) :15833, 2013.
- [6] CEA. L'essentiel sur le stockage stationnaire de l'énergie, 2015.
- [7] Ponsot-Jacquin, Catherine. IFP, énergies nouvelles. Innover les énergies, 2015.
- [8] RTE Réseau de transport d'électricité. Bilan électrique 2014. Technical report, 2015.
- [9] Commission de régulation de l'énergie. Les différentes technologies stationnaires de stockage de l'électricité, 2012.
- [10] Manicore, Jean Marc. Est-ce facile de stocker l'énergie ?, 2014.
- [11] Guillo, Romain. Stockage d'énergie par volant d'inertie, 2012.
- [12] Martin Winter and Ralph J. Brodd. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors ? Chemical Reviews, 104(10) :4245–4270, October 2004.
- [13] Ngoc Duc Trinh. Maîtrise de Chimie : Nouvelle méthode d'analyse rapide pour déterminer la capacité de charge du LiFePO_4 . Technical report, Université du Québec, Montréal, 2011.
- [14] Christian Blanc. Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system. PhD thesis, STI, Lausanne, 2009. DOI : 10.5075/epfl-thesis-4277.

- [15] H. H. Girault. Analytical and physical electrochemistry. Fundamental sciences. EPFL; Marcel Dekker, Lausanne, Switzerland : New York, 2004. OCLC : ocm57353595.
- [16] Marie Lachal. Study of insertion/deinsertion mechanisms of alkaline cations (Li⁺,Na⁺) within FePO₄ olivine structure for Li-ion and Na-ion batteries. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [17] Brian J. Landi, Matthew J. Ganter, Cory D. Cress, Roberta A. DiLeo, and Ryne P. Raffaele. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. Energy & Environmental Science, 2(6) :638, 2009.
- [18] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. Electrochemical methods : fundamentals and applications. Wiley, New York, 2nd ed edition, 2001.
- [19] Henn, F. Cours d'électrochimie L3 Chimie Physique et M1 matériaux concours. Technical report, Université de Montpellier II,, 2006.
- [20] Jean-Marie Tarascon. Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs, 2011.
- [21] Martinet, S and Rouault, H. Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries. Clefs CEA, (num 50/51) :130–135, December 2005.
- [22] Piergiorgio Alotto, Massimo Guarnieri, and Federico Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy : A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29 :325–335, January 2014.
- [23] M. Bartolozzi. Development of redox flow batteries. A historical bibliography. Journal of Power Sources, 27(3) :219–234, September 1989.
- [24] Wei Wang, Qingtao Luo, Bin Li, Xiaoliang Wei, Liyu Li, and Zhenguo Yang. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. Advanced Functional Materials, 23(8) :970–986, February 2013.
- [25] Nguyen, Trung and Savinell, Robert. Flow Batteries. The Electrochemical Society Interface, page 3, 2010.
- [26] Véronique Amstutz, Kathryn E. Toghil, Francis Powlesland, Heron Vrubel, Christos Comninellis, Xile Hu, and Hubert H. Girault. Renewable hydrogen generation from a dual-circuit redox flow battery. Energy Environ. Sci., 7(7) :2350–2358, 2014.
- [27] C. R. Dennison, Heron Vrubel, Véronique Amstutz, Pekka Peljo, Kathryn E. Toghil, and Hubert H. Girault. Redox Flow Batteries, Hydrogen and Distributed Storage. CHIMIA International Journal for Chemistry, 69(12) :753–758, December 2015.
- [28] Jonathan W. Campos, Majid Beidaghi, Kelsey B. Hatzell, Christopher R. Dennison, Benjamin Musci, Volker Presser, Emin C. Kumbur, and Yury Gogotsi. Investigation of carbon materials for use as a flowable electrode in electrochemical flow capacitors. Electrochimica Acta, 98 :123–130, May 2013.
- [29] Kelsey B. Hatzell, Majid Beidaghi, Jonathan W. Campos, Christopher R. Dennison, Emin C. Kumbur, and Yury Gogotsi. A high performance pseudocapacitive suspension electrode for the electrochemical flow capacitor. Electrochimica Acta, 111 :888–897, November 2013.

- [30] Ping Zhao, Huamin Zhang, Hantao Zhou, Jian Chen, Sujun Gao, and Baolian Yi. Characteristics and performance of 10kw class all-vanadium redox-flow battery stack. Journal of Power Sources, 162(2) :1416–1420, November 2006.
- [31] P.K. Leung, C. Ponce-de Leon, C.T.J. Low, A.A. Shah, and F.C. Walsh. Characterization of a zinc-cerium flow battery. Journal of Power Sources, 196(11) :5174–5185, June 2011.
- [32] Yuyan Shao, Xiqing Wang, Mark Engelhard, Chongmin Wang, Sheng Dai, Jun Liu, Zhenguo Yang, and Yuehe Lin. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries. Journal of Power Sources, 195(13) :4375–4379, July 2010.
- [33] Derek Pletcher and Richard Wills. A novel flow battery-A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Journal of Power Sources, 149 :96–102, September 2005.
- [34] Nicolas Da Mota, David A. Finkelstein, Joseph D. Kirtland, Claudia A. Rodriguez, Abraham D. Stroock, and Hector D. Abruna. Membraneless, Room-Temperature, Direct Borohydride/Cerium Fuel Cell with Power Density of Over 0.25 W/cm². Journal of the American Chemical Society, 134(14) :6076–6079, April 2012.
- [35] D.S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G.M. Grim, A.B. Papandrew, A. Turhan, T.A. Zawodzinski, and M.M. Mench. Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture. Journal of Power Sources, 206 :450–453, May 2012.
- [36] M. Skyllas-Kazacos. Efficient Vanadium Redox Flow Cell. Journal of The Electrochemical Society, 134(12) :2950, 1987.
- [37] J.M. Friedrich, C. Ponce-de Leon, G.W. Reade, and F.C. Walsh. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. Journal of Electroanalytical Chemistry, 561 :203–217, January 2004.
- [38] Erik Kjeang, Raphaele Michel, David A. Harrington, Ned Djilali, and David Sinton. A microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes. Journal of the American Chemical Society, 130(12) :4000–4006, March 2008.
- [39] Erik Kjeang, Brenton T. Proctor, Alexandre G. Brolo, David A. Harrington, Ned Djilali, and David Sinton. High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell. Electrochimica Acta, 52(15) :4942–4946, April 2007.
- [40] Bianting Sun and M. Skyllas-Kazacos. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution. Electrochimica Acta, 36(34) :513 – 517, 1991.
- [41] Bin Li, Meng Gu, Zimin Nie, Yuyan Shao, Qingtao Luo, Xiaoliang Wei, Xiaolin Li, Jie Xiao, Chongmin Wang, Vincent Sprenkle, and Wei Wang. Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery. Nano Letters, 13(3) :1330–1335, March 2013.
- [42] Xianfeng Li, Huamin Zhang, Zhensheng Mai, Hongzhang Zhang, and Ivo Vankelecom. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. Energy & Environmental Science, 4(4) :1147, 2011.

- [43] H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller. Nano structure of nafion : a SAXS study. Electrochimica Acta, 46(10-11) :1559–1563, March 2001.
- [44] Jeon Chan Woong, Sriram Venkataramani, and Sung Chul Kim. Modification of Nafion membrane using poly(4-vinyl pyridine) for direct methanol fuel cell. Polymer International, 55(5) :491–499, May 2006.
- [45] Chih-Yuan Chen, Jairo I. Garnica-Rodriguez, Mikel C. Duke, Roni F. Dalla Costa, Andrew L. Dicks, and João C. Diniz da Costa. Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application. Journal of Power Sources, 166(2) :324–330, April 2007.
- [46] Jingyu Xi, Zenghua Wu, Xiangguo Teng, Yongtao Zhao, Liquan Chen, and Xinping Qiu. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries. Journal of Materials Chemistry, 18(11) :1232, 2008.
- [47] Qingtao Luo, Huaming Zhang, Jian Chen, Peng Qian, and Yunfeng Zhai. Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications. Journal of Membrane Science, 311(1-2) :98–103, March 2008.
- [48] Soowhan Kim, Jingling Yan, Birgit Schwenzer, Jianlu Zhang, Liyu Li, Jun Liu, Zhenguo (Gary) Yang, and Michael A. Hickner. Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries. Electrochemistry Communications, 12(11) :1650–1653, November 2010.
- [49] Dongyang Chen, Shuanjin Wang, Min Xiao, and Yuezhong Meng. Synthesis and properties of novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery. Energy Conversion and Management, 51(12) :2816–2824, December 2010.
- [50] Wenping Wei, Huamin Zhang, Xianfeng Li, Zhensheng Mai, and Hongzhang Zhang. Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application. Journal of Power Sources, 208 :421–425, June 2012.
- [51] S. M. Javaid Zaidi, editor. Polymer membranes for fuel cells. Springer, New York, NY, 2009. OCLC : 255680035.
- [52] Zhensheng Mai, Huamin Zhang, Xianfeng Li, Cheng Bi, and Hua Dai. Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application. Journal of Power Sources, 196(1) :482–487, January 2011.
- [53] Adam Z. Weber, Matthew M. Mench, Jeremy P. Meyers, Philip N. Ross, Jeffrey T. Gostick, and Qinghua Liu. Redox flow batteries : a review. Journal of Applied Electrochemistry, 41(10) :1137–1164, October 2011.
- [54] C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, and F.C. Walsh. Redox flow cells for energy conversion. Journal of Power Sources, 160(1) :716–732, September 2006.
- [55] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, and M. Saleem. Progress in Flow Battery Research and Development. Journal of The Electrochemical Society, 158(8) :R55, 2011.

- [56] E. Sum, M. Rychcik, and M. Skyllas-kazacos. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. Journal of Power Sources, 16(2) :85–95, October 1985.
- [57] Aishwarya Parasuraman, Tuti Mariana Lim, Chris Menictas, and Maria Skyllas-Kazacos. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. Electrochimica Acta, 101 :27–40, July 2013.
- [58] M. Skyllas-Kazacos. New All-Vanadium Redox Flow Cell. Journal of The Electrochemical Society, 133(5) :1057, 1986.
- [59] Helen Vafiadis and Maria Skyllas-Kazacos. Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell. Journal of Membrane Science, 279(1-2) :394–402, August 2006.
- [60] Fang-Qin Xue, Yong-Liang Wang, Wen-Hong Wang, and Xin-Dong Wang. Investigation on the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery. Electrochimica Acta, 53(22) :6636–6642, September 2008.
- [61] Y Liu, X Xia, and H Liu. Studies on cerium (Ce⁴⁺/Ce³⁺)-vanadium(V²⁺/V³⁺) redox flow cell-cyclic voltammogram response of Ce⁴⁺/Ce³⁺ redox couple in H₂SO₄ solution. Journal of Power Sources, 130(1-2) :299–305, May 2004.
- [62] A. Paulenova, S.E. Creager, J.D. Navratil, and Y. Wei. Redox potentials and kinetics of the Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions. Journal of Power Sources, 109(2) :431–438, July 2002.
- [63] Y.H. Wen, J. Cheng, Y. Xun, P.H. Ma, and Y.S. Yang. Bifunctional redox flow battery : V(III)/V(II)-cystine(O₂) system. Electrochimica Acta, 53(20) :6018–6023, August 2008.
- [64] Y.H. Wen, J. Cheng, P.H. Ma, and Y.S. Yang. Bifunctional redox flow battery-1 V(III)/V(II)-glyoxal(O₂) system. Electrochimica Acta, 53(9) :3514–3522, March 2008.
- [65] Maria Skyllas-Kazacos. Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery. Journal of Power Sources, 124(1) :299–302, October 2003.
- [66] M. Skyllas-Kazacos. Vanadium/polyhalide redox flow battery. Google Patents, January 2008. US Patent 7,320,844.
- [67] Qinghua Liu, Alice E.S. Sleightholme, Aaron A. Shinkle, Yongdan Li, and Levi T. Thompson. Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. Electrochemistry Communications, 11(12) :2312–2315, December 2009.
- [68] H. Kaneko, A. Negishi, K. Nozaki, K. Sato, and M. Nakajima. Redox battery. Google Patents, June 1994. US Patent 5,318,865.
- [69] Maria Skyllas-Kazacos and Yuni Limantari. Kinetics of the Chemical Dissolution of Vanadium Pentoxide in Acidic Bromide Solutions. Journal of Applied Electrochemistry, 34(7) :681–685, July 2004.
- [70] Maria Skyllas-Kazacos, George Kazacos, Grace Poon, and Hugh Verseema. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. International Journal of Energy Research, 34(2) :182–189, February 2010.

- [71] P.K. Leung, C. Ponce de Leon, and F.C. Walsh. An undivided zinc-cerium redox flow battery operating at room temperature (295 K). Electrochemistry Communications, 13(8) :770–773, August 2011.
- [72] Alexandre Oury. Accumulateurs au plomb-acide méthanesulfonique ‘a circulation d’électrolyte pour les applications photovoltaïques et support des réseaux. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2013.
- [73] Hagedorn, N and Thaller, L. Design flexibility of redox flow systems (NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH). Intersociety Energy Conversion Engineering conference, 1982.
- [74] Thaller, L. Electrically Rechargeable Redox Flow Cells. NASA TM X-71540, 1974.
- [75] B. Jonshagen and P. Lex. The zinc/bromine battery system for utility and remote area applications. Power Engineering Journal, 13(3) :142–148, June 1999.
- [76] H. S. Lim. Zinc-Bromine Secondary Battery. Journal of The Electrochemical Society, 124(8) :1154, 1977.
- [77] F.G. Will and H.S. Spacil. Performance analysis of zinc-bromine batteries in vehicle and utility applications. Journal of Power Sources, 5(2) :173–188, January 1980.
- [78] G. D. Simpson. An Algebraic Model for a Zinc/Bromine Flow Cell. Journal of The Electrochemical Society, 136(8) :2137, 1989.
- [79] K.J. Cathro, K. Cedzynska, and D.C. Constable. Some properties of zinc/bromine battery electrolytes. Journal of Power Sources, 16(1) :53–63, September 1985.
- [80] R.J. Remick and P.G.P. Ang. Electrically rechargeable anionically active reduction-oxidation electrical storage-supply system. Google Patents, November 1984.
- [81] Ping Zhao, Huamin Zhang, Hantao Zhou, and Baolian Yi. Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide/bromine redox flow battery electrodes. Electrochimica Acta, 51(6) :1091–1098, November 2005.
- [82] Clarke, R.L, Dougherty, B.J., Harrison, S, Millington, P.J., and Mohanta, S. Cerium battery. Number US 2004/ 0202925 A1 in US patent. US, 2004.
- [83] R. Clarke, B. Dougherty, S. Harrison, P. Millington, and S. Mohanta. redox system includes cerium ions complexed by an organic acid or a chelating agent and a second element or compound that reduces hydrogen overpotential. Google Patents, October 2004. US Patent App. 10/483,941.
- [84] John Collins, Xiaohong Li, Derek Pletcher, Ravichandra Tangirala, Duncan Stratton-Campbell, Frank C. Walsh, and Caiping Zhang. A novel flow battery : A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part IX : Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide. Journal of Power Sources, 195(9) :2975–2978, May 2010.
- [85] Colin, Annie. Power flow, défis sociétaux :énergie propre, sûre et efficace. Technical report, Solvay, 2014.
- [86] Amstutz, V, Toghil, K.E., Comninellis, Ch, and Girault, H.H. Les batteries redox pour le stockage d’énergie. Des applications conventionnelles a la production d’hydrogene. Electrosuisse, 2012.

- [87] A. D. Stroock. Chaotic Mixer for Microchannels. Science, 295(5555) :647–651, January 2002.
- [88] A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, V. Saez, C. Ponce de Leon, and F. C. Walsh. The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors. AIChE Journal, 54(3) :811–823, March 2008.
- [89] Rosaria Ferrigno, Abraham D. Stroock, Thomas D. Clark, Michael Mayer, and George M. Whitesides. Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow. Journal of the American Chemical Society, 124(44) :12930–12931, November 2002.
- [90] Jin Wook Lee, Marc-Antoni Goulet, and Erik Kjeang. Microfluidic redox battery. Lab on a Chip, 13(13) :2504, 2013.
- [91] William A. Braff, Martin Z. Bazant, and Cullen R. Buie. Membrane-less hydrogen bromine flow battery. Nature Communications, 4, August 2013.
- [92] Eric R. Choban, Piotr Waszczuk, and Paul J. A. Kenis. Characterization of Limiting Factors in Laminar Flow-Based Membraneless Microfuel Cells. Electrochemical and Solid-State Letters, 8(7) :A348, 2005.
- [93] Ranga S. Jayashree, Lajos Gancs, Eric R. Choban, Alex Primak, Dilip Natarajan, Larry J. Markoski, and Paul J. A. Kenis. Air-Breathing Laminar Flow-Based Microfluidic Fuel Cell. Journal of the American Chemical Society, 127(48) :16758–16759, December 2005.
- [94] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, R. Ferrigno, and S. Tingry. Membraneless microchannel glucose biofuel cell with improved electrical performances. Sensors and Actuators B : Chemical, 149(1) :44–50, August 2010.
- [95] Marc-Antoni Goulet and Erik Kjeang. Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion. Journal of Power Sources, 260 :186–196, August 2014.
- [96] Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, and T. Matsumura-Inoue. A rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte. Journal of Applied Electrochemistry, pages 909–914, April 1988.
- [97] Junyoung Mun, Myung-Jin Lee, Joung-Won Park, Duk-Jin Oh, Doo-Yeon Lee, and Seok-Gwang Doo. Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Nickel and Iron Tris(2,2-bipyridine) Complex Electrolyte. Electrochemical and Solid-State Letters, 15(6) :A80, 2012.
- [98] Qinghua Liu, Aaron A. Shinkle, Yongdan Li, Charles W. Monroe, Levi T. Thompson, and Alice E.S. Sleightholme. Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. Electrochemistry Communications, 12(11) :1634–1637, November 2010.
- [99] Jorge G. Ibanez. Aqueous Redox Transition Metal Complexes for Electrochemical Applications as a Function of pH. Journal of The Electrochemical Society, 134(12) :3083, 1987.
- [100] Aaron A. Shinkle, Timothy J. Pomaville, Alice E.S. Sleightholme, Levi T. Thompson, and Charles W. Monroe. Solvents and supporting electrolytes for vanadium acetylacetonate flow batteries. Journal of Power Sources, 248 :1299–1305, February 2014.

- [101] Yu Zhao, Yu Ding, Jie Song, Gang Li, Guangbin Dong, John B. Goodenough, and Guihua Yu. Sustainable Electrical Energy Storage through the Ferrocene/Ferrocenium Redox Reaction in Aprotic Electrolyte. Angewandte Chemie International Edition, 53(41) :11036–11040, October 2014.
- [102] Byunghyun Hwang, Min-Sik Park, and Ketack Kim. Ferrocene and Cobaltocene Derivatives for Non-Aqueous Redox Flow Batteries. ChemSusChem, 8(2) :310–314, January 2015.
- [103] Yu Ding, Yu Zhao, and Guihua Yu. A Membrane-Free Ferrocene-Based High-Rate Semiliquid Battery. Nano Letters, 15(6) :4108–4113, June 2015.
- [104] Suleyman Er, Changwon Suh, Michael P. Marshak, and Alan Aspuru-Guzik. Computational design of molecules for an all quinone redox flow battery. Chem. Sci., 6(2) :885–893, 2015.
- [105] Brian Huskinson, Michael P. Marshak, Changwon Suh, Suleyman Er, Michael R. Gerhardt, Cooper J. Galvin, Xudong Chen, Alan Aspuru-Guzik, Roy G. Gordon, and Michael J. Aziz. A metal-free organic/inorganic aqueous flow battery. Nature, 505(7482) :195–198, January 2014.
- [106] Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. Hartle, and M. J. Aziz. A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density. Journal of the Electrochemical Society, 163(1) :A5010–A5013, July 2015.
- [107] K. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. Tong, S. B. Kim, L. Eisenach, A. W. Valle, D. Hardee, R. G. Gordon, M. J. Aziz, and M. P. Marshak. Alkaline quinone flow battery. Science, 349(6255) :1529–1532, September 2015.
- [108] Kaixiang Lin, Rafael Gómez-Bombarelli, Eugene S. Beh, Liuchuan Tong, Qing Chen, Alvaro Valle, Alán Aspuru-Guzik, Michael J. Aziz, and Roy G. Gordon. A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. Nature Energy, 1(9) :16102, July 2016.
- [109] K Nakahara, S Iwasa, M Satoh, Y Morioka, J Iriyama, M Suguro, and E Hasegawa. Rechargeable batteries with organic radical cathodes. Chemical Physics Letters, 359(5-6) :351–354, June 2002.
- [110] Xiaoliang Wei, Wu Xu, Murugesan Vijayakumar, Lelia Cosimbescu, Tianbiao Liu, Vincent Sprenkle, and Wei Wang. TEMPO-Based Catholyte for High-Energy Density Nonaqueous Redox Flow Batteries. Advanced Materials, 26(45) :7649–7653, December 2014.
- [111] A. K. Padhi. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 144(4) :1188, 1997.
- [112] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels. Materials Research Bulletin, 18(4) :461–472, April 1983.
- [113] K Mizushima, P Jones, P Wiseman, and J Goodenough. Li_xCoO₂ : A new cathode material for batteries of high energy density. Solid State Ionics, 3-4 :171–174, August 1981.
- [114] S. Geller and J. L. Durand. Refinement of the structure of LiFePO₄. Acta Crystallographica, 13(4) :325–331, April 1960.

- [115] R. P. Santoro and R. E. Newnham. Antiferromagnetism in LiFePO_4 . Acta Crystallographica, 22(3) :344–347, March 1967.
- [116] J. Moring and E. Kostiner. The crystal structure of NaMnPO_4 . Journal of Solid State Chemistry, 61(3) :379–383, March 1986.
- [117] Jia-Yan Luo, Wang-Jun Cui, Ping He, and Yong-Yao Xia. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. Nature Chemistry, 2(9) :760–765, September 2010.
- [118] Christian Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib, and Henri Groult. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. Inorganics, 2(1) :132–154, March 2014.
- [119] Qizhao Huang, Hong Li, Michael Gratzel, and Qing Wang. Reversible chemical delithiation/lithiation of LiFePO_4 : towards a redox flow lithium-ion battery. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(6) :1793, 2013.
- [120] Elena Zanzola, C.R. Dennison, Alberto Battistel, Pekka Peljo, Heron Vrabel, Véronique Amstutz, and Hubert H. Girault. Redox Solid Energy Boosters for Flow Batteries : Polyaniline as a Case Study. Electrochimica Acta, 235 :664–671, May 2017.
- [121] Mihai Duduta, Bryan Ho, Vanessa C. Wood, Pimpa Limthongkul, Victor E. Brunini, W. Craig Carter, and Yet-Ming Chiang. Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery. Advanced Energy Materials, 1(4) :511–516, July 2011.
- [122] S. Hamelet, T. Tzedakis, J.-B. Leriche, S. Sailler, D. Larcher, P.-L. Taberna, P. Simon, and J.-M. Tarascon. Non-Aqueous Li-Based Redox Flow Batteries. Journal of the Electrochemical Society, 159(8) :1360–1367, July 2012.
- [123] Edgar Ventosa, Daniel Buchholz, Stefan Klink, Cristina Flox, Luciana Gomes Chagas, Christoph Vaalma, Wolfgang Schuhmann, Stefano Passerini, and Joan Ramon Morante. Non-aqueous semi-solid flow battery based on Na-ion chemistry. P2-type $\text{Na}_x \text{Ni}_{0.22} \text{Co}_{0.11} \text{Mn}_{0.66} \text{O}_2 / \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Chem. Commun., 51(34) :7298–7301, 2015.
- [124] H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J.M. Tarascon, P. Poulin, and A. Colin. Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications : Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles. Carbon, April 2017.
- [125] Kun Dai, Xiang-Bin Xu, and Zhong-Ming Li. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. Polymer, 48(3) :849–859, January 2007.
- [126] Nasir Mahmood, Chenzhen Zhang, Han Yin, and Yanglong Hou. Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells. J. Mater. Chem. A, 2(1) :15–32, 2014.
- [127] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, and C. Laberty-Robert. High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. Electrochimica Acta, 50(20) :4174–4181, July 2005.

- [128] Mohcine Hassar. Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites Application au blindage électromagnétique. PhD thesis, Université de Compiègne, 2013.
- [129] Katerina Kampioti. Nanocarbon from food waste : dispersions and applications. PhD thesis, Université de Bordeaux, Centre de recherche Paul Pascal, 2016.
- [130] H.P. Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon, 32(5) :759–769, 1994.
- [131] Lénaïc Madec, Mohamed Youssry, Manuella Cerbelaud, Patrick Soudan, Dominique Guyomard, and Bernard Lestriez. Surfactant for Enhanced Rheological, Electrical, and Electrochemical Performance of Suspensions for Semisolid Redox Flow Batteries and Supercapacitors. ChemPlusChem, 80(2) :396–401, February 2015.
- [132] Mohamed Youssry, Lénaïc Madec, Patrick Soudan, Manuella Cerbelaud, Dominique Guyomard, and Bernard Lestriez. Non-aqueous carbon black suspensions for lithium-based redox flow batteries : rheology and simultaneous rheo-electrical behavior. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(34) :14476, 2013.
- [133] Rwei S.-P., Ku F.-H., and Cheng K.-C. Dispersion of carbon black in a continuous phase : Electrical, rheological, and morphological studies. Colloid & Polymer Science, 280(12) :1110–1115, December 2002.
- [134] Nina Hauptman, Marta Klanjsek Gunde, Matjaz Kunaver, and Marija Bester-Rogac. Influence of dispersing additives on the conductivity of carbon black pigment dispersion. Journal of Coatings Technology and Research, 8(5) :553–561, October 2011.
- [135] Linda Vaisman, H. Daniel Wagner, and Gad Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science, 128-130 :37–46, December 2006.
- [136] Jenny Hilding, Eric A. Grulke, Z. George Zhang, and Fran Lockwood. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. Journal of Dispersion Science and Technology, 24(1) :1–41, January 2003.
- [137] L. Guardia, M.J. Fernández-Merino, J.I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J.M.D. Tascón. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. Carbon, 49(5) :1653–1662, April 2011.
- [138] Alan Luna, Jinkai Yuan, Wilfrid Neri, Cécile Zakri, Philippe Poulin, and Annie Colin. Giant Permittivity Polymer Nanocomposites Obtained by Curing a Direct Emulsion. Langmuir, 31(44) :12231–12239, November 2015.
- [139] M. J. O’Connell. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. Science, 297(5581) :593–596, July 2002.
- [140] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. Nano Letters, 3(2) :269–273, February 2003.
- [141] Rajdip Bandyopadhyaya, Einat Nativ-Roth, Oren Regev, and Rachel Yerushalmi-Rozen. Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. Nano Letters, 2(1) :25–28, January 2002.

- [142] Yael Dror, Yachin Cohen, and Rachel Yerushalmi-Rozen. Structure of gum arabic in aqueous solution. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 44(22) :3265–3271, November 2006.
- [143] Ana Bicho, Ana Cecília A. Roque, Ana Sofia Cardoso, Patrícia Domingos, and Íris Luz Batalha. In vitro studies with mammalian cell lines and gum arabic-coated magnetic nanoparticles. Journal of Molecular Recognition, 23(6) :536–542, November 2010.
- [144] Dietrich Stauffer and Amnon Aharony. Introduction to percolation theory. Routledge, London, rev. 2. ed., transferred to digital print edition, 2003. OCLC : 249097091.
- [145] Yan Geng, Ming Yang Liu, Jing Li, Xiao Mei Shi, and Jang Kyo Kim. Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 39(12) :1876–1883, December 2008.
- [146] J. Li, P. Ma, W. S. Chow, C. To, B. Tang, and J.-K. Kim. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. Advanced Functional Materials, 17(16) :3207–3215, November 2007.
- [147] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, and J. F. Maréché. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. Physical Review B, 53(10) :6209–6214, March 1996.
- [148] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner. Excluded volume and its relation to the onset of percolation. Physical Review B, 30(7) :3933–3943, October 1984.
- [149] I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner. Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System. Physical Review Letters, 52(17) :1465–1468, April 1984.
- [150] Antoine Lonjon. Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques. Sciences de la matière, Centre Interuniversitaire de Recherche et d’Ingénierie des Matériaux, 2010.
- [151] Jinkai Yuan, Alan Luna, Wilfrid Neri, Cécile Zakri, Tanja Schilling, Annie Colin, and Philippe Poulin. Graphene liquid crystal retarded percolation for new high-k materials. Nature Communications, 6 :8700, November 2015.
- [152] Beate Krause, Petra Pötschke, and Liane Häußler. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. Composites Science and Technology, 69(10) :1505–1515, August 2009.
- [153] Ahmed Helal, Thibaut Divoux, and Gareth H. McKinley. Simultaneous Rheoelectric Measurements of Strongly Conductive Complex Fluids. Physical Review Applied, 6(6), December 2016.
- [154] Robert J. Hunter. Foundations of colloid science. Oxford University Press, Oxford ; New York, 2nd ed edition, 2001.
- [155] Quantachrome. Particle size and zeta potential of dispersions in original concentration. Quantachrome Particle World, May 2009.

- [156] Marina Ruths and Jacob Israelachvili. Nanotribology and Nanomechanics, An Introduction (Chapter 13). 2005.
- [157] Je-Luen Li, Jaehun Chun, Ned S. Wingreen, Roberto Car, Ilhan A. Aksay, and Dudley A. Saville. Use of dielectric functions in the theory of dispersion forces. Physical Review B, 71(23), June 2005.
- [158] Antoine Thill. Agrégation des particules : structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié : l'estuaire du Rhône. PhD thesis, Université de droit, d'économie et de science, Aix-Marseille, 1999.
- [159] Yan-Jie Wang, Yi Pan, Xiang-Wu Zhang, and Kai Tan. Impedance spectra of carbon black filled high-density polyethylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 98(3) :1344–1350, November 2005.
- [160] Runqing Ou, Rosario A. Gerhardt, Courtney Marrett, Alexandre Moulart, and Jonathan S. Colton. Assessment of percolation and homogeneity in ABS/carbon black composites by electrical measurements. Composites Part B : Engineering, 34(7) :607–614, October 2003.
- [161] Artyom Plyushch, Jan Macutkevic, Polina P. Kuzhir, Juras Banys, Vanessa Fierro, and Alain Celzard. Dielectric properties and electrical conductivity of flat micro-nic graphite/polyurethane composites. Journal of Nanophotonics, 10(1) :012511, November 2015.
- [162] R.N. Othman and A.N. Wilkinson. The impedance characterization of hybrid cnt-silica nanocomposites. International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, 10 :1832–1840, December 2014.
- [163] Dae Gon Han and Gyeong Man Choi. Computer simulation of the electrical conductivity of composites : the effect of geometrical arrangement. Solid State Ionics, 106(1-2) :71–87, February 1998.
- [164] Holly Warren, Reece D. Gately, Patrick O'Brien, Robert Gorkin, and Marc in het Panhuis. Electrical conductivity, impedance, and percolation behavior of carbon nanofiber and carbon nanotube containing gellan gum hydrogels. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 52(13) :864–871, July 2014.
- [165] Jean-Baptiste Jorcin. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. PhD thesis, Toulouse, INPT, 2007.
- [166] S Liu, T Kaplan, and L Gray. AC response of fractal interfaces ? Solid State Ionics, 18-19 :65–71, January 1986.
- [167] ChangHoon Lim. Lecture 20 : Warburg Impedance, 2011.
- [168] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald, editors. Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2nd ed edition, 2005.
- [169] Erik Kjeang, Bettina Roesch, Jonathan McKechnie, David A. Harrington, Ned Djilali, and David Sinton. Integrated electrochemical velocimetry for microfluidic devices. Microfluidics and Nanofluidics, 3(4) :403–416, June 2007.

- [170] Jaroslav Kuta and Ernest Yeager. The influence of cations on the electrode kinetics of ferricyanide-ferrocyanide system on the rotating gold electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 59(1) :110–112, February 1975.
- [171] D.R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 84e edition edition, 2003.
- [172] J. H. Wang and J. W. Kennedy. Self-diffusion Coefficients of Sodium Ion and Iodide Ion in Aqueous Sodium Iodide Solutions. Journal of the American Chemical Society, 72 :2080–2083, 1950.
- [173] I. Ruff, V. J. Friedrich, and K Csillag. Transfer Diffusion. 111. Kinetics and Mechanism of the Triiodide-Iodide Exchange Reaction. The Journal of Physical Chemistry, 76, 1972.
- [174] Cameron L. Bentley, Alan M. Bond, Anthony F. Hollenkamp, Peter J. Mahon, and Jie Zhang. Electrode Reaction and Mass-Transport Mechanisms Associated with the Iodide/Triiodide Couple in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. The Journal of Physical Chemistry C, 118(39) :22439–22449, October 2014.
- [175] I.S El-Hallag. Electrochemical oxidation of iodide at a glassy carbon electrode in methylene chloride at various temperatures. Journal of the Chilean Chemical Society, 55(1), 2010.
- [176] Wendy Zhang, H. A. Stone, and J. D. Sherwood. Mass Transfer at a Microelectrode in Channel Flow. The Journal of Physical Chemistry, 100(22) :9462–9464, January 1996.
- [177] Tatsuhiro Okada, Steffen Moller-Holst, Oddvar Gorseth, and Signe Kjelstrup. Transport and equilibrium properties of Nafion membranes with H⁺ and Na⁺ ions. Journal of Electroanalytical Chemistry, 442(1-2) :137–145, January 1998.
- [178] K. G. Darrall and G. Oldham. The diffusion coefficients of the tri-iodide ion in aqueous solutions. Journal of the Chemical Society A : Inorganic, Physical, Theoretical, page 2584, 1968.
- [179] M Stanley Whittingham. The role of ternary phases in cathode reactions. Journal of The Electrochemical Society, 123 :315–320, 1976.
- [180] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, and J. P. Doumerc. The LixV₂O₅ system : An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. 69(3) :257 – 264.
- [181] D. Giaume, X. Petrisans, and P. Barboux. Effect of pressure on capacitor electrodes formed with oxide nanoparticles. Journal of Power Sources, 272 :100–106, December 2014.
- [182] W. Li, J. R. Dahn, and D. S. Wainwright. Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes. Science, 264(5162) :1115–1118, May 1994.
- [183] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, and P. Simon. Electrochemical Kinetic Study of LiFePO₄ Using Cavity Microelectrode. Journal of The Electrochemical Society, 158(10) :A1090, 2011.

- [184] E. Deiss, D. Häringer, P. Novák, and O. Haas. Modeling of the chargedischarge dynamics of lithium manganese oxide electrodes for lithium-ion batteries. Electrochimica Acta, 46(26-27) :4185–4196, August 2001.
- [185] Zhantao Liu, Xusong Qin, Hui Xu, and Guohua Chen. One-pot synthesis of carbon-coated nanosized $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode materials for aqueous lithium ion batteries. Journal of Power Sources, 293 :562–569, October 2015.
- [186] Dan Sun, Yifan Jiang, Haiyan Wang, Yan Yao, Guoqing Xu, Kejian He, Suqin Liu, Yougen Tang, Younian Liu, and Xiaobing Huang. Advanced aqueous rechargeable lithium battery using nanoparticulate $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{c}$ as a superior anode. Scientific Reports, 5(1), September 2015.
- [187] T. Le Mercier, J. Gaubicher, E. Bermejo, Y. Chabre, and M. Quarton. Morphology and electrochemical behavior of an ultrafine LiMn_2O_4 powder obtained by a new route, from freeze-dried precursors. Journal of Materials Chemistry, 9(2) :567–570, 1999.
- [188] J.P. Tu, H.M. Wu, Y.Z. Yang, and W.K. Zhang. Spray-drying technology for the synthesis of nanosized LiMn_2O_4 cathode material. Materials Letters, 61(3) :864–867, February 2007.
- [189] Hongwei Yan, Xuejie Huang, and Liquan Chen. Microwave synthesis of LiMn_2O_4 cathode material. Journal of Power Sources, 81-82 :647–650, September 1999.
- [190] Yongmin Wu, Zhenhai Wen, Hongbin Feng, and Jinghong Li. Hollow Porous LiMn_2O_4 Microcubes as Rechargeable Lithium Battery Cathode with High Electrochemical Performance. Small, 8(6) :858–862, March 2012.
- [191] B. Nageswara Rao, P. Muralidharan, P. Ramesh Kumar, L. Venkateswarlu, and N. Satyanarayana. Fast and Facile Synthesis of LiMn_2O_4 Nanorods for Li Ion Battery by Microwave Assisted Hydrothermal and Solid State Reaction Methods. International Journal of Electrochemical Sciences, 9 :1207 – 1220, 2014.
- [192] Kelsey B. Hatzell, Muhammad Boota, and Yury Gogotsi. Materials for suspension (semi-solid) electrodes for energy and water technologies. Chem. Soc. Rev., 44(23) :8664–8687, 2015.
- [193] C.R. Dennison, M. Beidaghi, K.B. Hatzell, J.W. Campos, Y. Gogotsi, and E.C. Kumbur. Effects of flow cell design on charge percolation and storage in the carbon slurry electrodes of electrochemical flow capacitors. Journal of Power Sources, 247 :489–496, February 2014.
- [194] Falin Chen, Min-Hsing Chang, and Mu-Kun Lin. Analysis of membraneless formic acid microfuel cell using a planar microchannel. Electrochimica Acta, 52(7) :2506–2514, February 2007.
- [195] Aimy Bazylak, David Sinton, and Ned Djilali. Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells : A computational study. Journal of Power Sources, 143(1-2) :57–66, April 2005.
- [196] René Guinebretiere. Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins : instrumentation et étude de la microstructure. Hermes Science Publications : Lavoisier, Paris, 2006. OCLC : 237971909.

- [197] Magalie Maccario. Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO₄ optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2007.
- [198] Tsutomu Ohzuku. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. Journal of The Electrochemical Society, 137(3) :769, 1990.
- [199] Quan-Chao Zhuang, Tao Wei, Li-Li Du, Yong-Li Cui, Liang Fang, and Shi-Gang Sun. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel LiMn₂O₄. The Journal of Physical Chemistry C, 114(18) :8614–8621, May 2010.
- [200] Eriksson, Tom. LiMn₂O₄ as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface. Technical report, 2001.
- [201] G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, and J.-M. Tarascon. Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn₂O₄ Compounds Through the Use of the LiAl_xMn_{2-x}O_{4-z}F_z Solid Solution. Journal of The Electrochemical Society, 148(2) :A171, 2001.
- [202] C.V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, and K. Zaghib. Study of the Li-insertion/extraction process in FePO₄ /LiFePO₄. Journal of Power Sources, 187(2) :555–564, February 2009.
- [203] Rahul Malik, Fei Zhou, and G. Ceder. Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO₄. Nature Materials, 10(8) :587–590, July 2011.
- [204] Sung-Yoon Chung, Jason T. Bloking, and Yet-Ming Chiang. From our readers : On the electronic conductivity of phospho-olivines as lithium storage electrodes. Nature Materials, 2(11) :702–703, November 2003.
- [205] Charles Delacourt. Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition : Influence de la structure et de la morphologie sur le comportement électrochimique dans les accumulateurs au lithium. PhD thesis, Université de Picardie Jules Verne, 2005.
- [206] Ping He, Xiao Zhang, Yong-Gang Wang, Liang Cheng, and Yong-Yao Xia. Lithium-Ion Intercalation Behavior of LiFePO₄ in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions. Journal of The Electrochemical Society, 155(2) :A144, 2008.
- [207] W. Porcher, P. Moreau, B. Lestriez, S. Jouanneau, F. Le Cras, and D. Guyomard. Stability of LiFePO₄ in water and consequence on the Li battery behaviour. Ionics, 14(6) :583–587, November 2008.
- [208] M. S. Islam. Recent atomistic modelling studies of energy materials : batteries included. Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 368(1923) :3255–3267, July 2010.
- [209] Collaboration : Authors and editors of the volumes III/17G-41D. V₂O₅ : crystal structure, lattice parameters, density. In O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors, Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II, volume 41D, pages 1–5. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2000. DOI : 10.1007/10681735_343.
- [210] M. Stanley Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials. Chemical Reviews, 104(10) :4271–4302, October 2004.

- [211] Maxim Koltypin, Vilas Pol, Aharon Gedanken, and Doron Aurbach. The Study of Carbon-Coated V_2O_5 Nanoparticles as a Potential Cathodic Material for Li Rechargeable Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 154(7) :A605, 2007.
- [212] Baojun Liu, Xinyong Li, Qidong Zhao, Jie Liu, Shaomin Liu, Shaobin Wang, and Moses Tade. Insight into the mechanism of photocatalytic degradation of gaseous o-dichlorobenzene over flower-type V_2O_5 hollow spheres. J. Mater. Chem. A, 3(29) :15163–15170, 2015.
- [213] James C. Hunter. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide : γ - MnO_2 . Journal of Solid State Chemistry, 39(2) :142–147, September 1981.
- [214] D. Larcher. Synthesis of MnO_2 Phases from $LiMn_2O_4$ in Aqueous Acidic Media. Journal of The Electrochemical Society, 145(10) :3392, 1998.

Titre : Le concept d'électrodes liquides de carbone appliqué au domaine des batteries en flux : étude et application aux matériaux d'intercalation du lithium

Résumé : Cette thèse porte sur les batteries en flux, une thématique en plein essor pour le stockage massif des énergies intermittentes. Ce travail a pour but de réaliser de nouveaux types d'électrolytes liquides, avec des particules de carbone, afin d'améliorer la puissance. Ce concept est appelé "électrodes liquides" et a été mis en pratique dans une batterie en flux à base de particules d'intercalation du lithium en milieu aqueux.

Tout d'abord, l'objectif est de formuler les électrolytes de carbone avec une bonne conductivité électrique (1-4 mS/cm) et une viscosité raisonnable. Ce compromis a été trouvé grâce à l'étude de la méthode de mélange et du type de carbone. La conductivité électrique a été étudiée par impédancemétrie et en flux afin de tester la solidité du réseau de carbone en écoulement. Ces électrolytes de carbone ont été testés en présence d'espèces solubles, sur une batterie millifluidique modèle ferrocyanure/iode. L'étude a été complétée par une modélisation de la diffusion des espèces. L'effet du flux sur l'intensité a été étudié ainsi que l'influence de la cinétique de l'espèce redox.

Enfin, ces électrolytes de carbone ont été utilisés pour réaliser des batteries en flux entièrement à base de particules. En particulier, la décharge d'une batterie $LiFePO_4/MnO_2$ en flux continu, a présenté une densité de courant entre 5 et 30 mA/cm^2 , ce qui est entre 10 et 100 fois supérieur aux valeurs de la littérature.

Mots clés : batterie en flux, électrodes liquides, carbone, millifluidique, impédancemétrie

Title : The "liquid electrode" concept in redox flow batteries : study and application for Li-intercalation compounds.

Summary : This project deals with flow batteries, which are very promising technologies for large scale energy storage, especially for intermittent energies. This work aims at developing new types of electrolytes with carbon particles to enhance power of batteries. This concept is called "liquid electrode" and is implemented in flow batteries with redox lithium intercalation particles in aqueous media.

The first objective is to formulate the carbon electrolyte, with a good electronic conductivity (1-4 mS/cm) and a reasonable viscosity. A compromise is reached thanks to the study of the mixing procedure and the carbon type. Conductivity is also studied by impedance spectroscopy and in flow to visualize the strength of the carbon network. The electrolytes are then, tested in a ferrocyanide/iodine millifluidic battery. The conversion of the soluble species is compared with a modelisation . A particular attention is paid to the effect of the flow and the kinetic on the battery intensity.

Finally, these carbon electrolytes are used in a particles-based flow battery. For example, a battery $LiFePO_4/MnO_2$ demonstrates in flow, an intensity recovery between 5 et 30 mA/cm^2 which is around 10 to 100 times higher than values reported in literature.

Key words : redox flow batteries, liquid electrodes, carbon black, millifluidics, impedance spectroscopy