



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés de nanoparticules de $\text{LiCoO}_2$ en suspension pour une application redox-flow microfluidique

Simon Rano

► **To cite this version:**

Simon Rano. Etude des propriétés de nanoparticules de  $\text{LiCoO}_2$  en suspension pour une application redox-flow microfluidique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066197 . tel-02298575

**HAL Id: tel-02298575**

**<https://theses.hal.science/tel-02298575>**

Submitted on 27 Sep 2019

**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.



# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

*Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE UMR 8235)*

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP UMR 7574)*

## **Etude des propriétés de nanoparticules de $\text{LiCoO}_2$ en suspension pour une application redox-flow microfluidique**

Par Simon Rano

Thèse de doctorat de Chimie Physique Chimie Analytique

Dirigée par Vincent Vivier et Pr. Christel Laberty-Robert

Présentée et soutenue publiquement le 25 Septembre 2017

Devant un jury composé de :

Neso Sojic	Professeur des Universités	Rapporteur
Mathieu Etienne	Directeur de Recherche	Rapporteur
Claude Jolival	Professeur des Universités	Examineur
Philippe Stevens	EDF	Examineur
Vincent Vivier	Directeur de Recherche	Co-directeur de thèse
Christel Laberty-Robert	Professeur des Universités	Co-directrice de thèse



## Table des matières

<b>Table des abréviations .....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Les batteries redox-flow microfluidiques à suspensions face aux enjeux actuels .....</b>	<b>13</b>
1. Contexte et problématique du stockage stationnaire de l'énergie .....	13
2. Etat de l'art et utilisation industrielle du redox-flow .....	14
2.2. Système au Vanadium.....	20
2.3. Autres systèmes .....	27
3. Redox-flow microfluidique .....	30
3.1. Caractéristiques des systèmes microfluidiques.....	30
3.2. Vers des cellules sans membrane.....	34
3.3. Les évolutions .....	37
3.4. Applications industrielles.....	38
4. Le redox flow Li-ion .....	39
4.1. Stockage Li-ion.....	39
4.2. Les cellules à suspensions de matériaux Li-ion .....	41
5. Conclusions et objectifs des travaux de thèse .....	48
6. Références bibliographiques .....	49
<b>Synthèse contrôlée de LiCoO<sub>2</sub>, propriétés électrochimiques et en suspensions .....</b>	<b>57</b>
1. Introduction .....	57
1.1. Structure et diagramme de phase de LiCoO <sub>2</sub> .....	58

## Table des matières

1.2.	Exemples de voies de synthèse .....	60
1.3.	Synthèse par voie hydrothermale .....	61
2.	Synthèse et caractérisation des nanoparticules de LCO .....	62
2.1.	Protocole de synthèse .....	62
2.2.	Structure et morphologie .....	63
2.3.	Influence des paramètres expérimentaux .....	68
3.	Propriétés électrochimiques des nanoparticules de LCO .....	72
3.1.	Capacité théorique des particules de LCO .....	72
3.2.	Protocole de caractérisation électrochimique .....	74
3.3.	Etude électrochimique .....	75
4.	Préparation et propriétés des suspensions de LCO .....	76
4.1.	Protocole de dispersion .....	76
4.2.	Caractéristiques et état d'agrégations .....	76
4.3.	Propriété rhéologiques .....	81
5.	Conclusion du chapitre .....	86
6.	Références bibliographiques .....	87
 <b>Caractérisation des suspensions de LCO par la détection électrochimique de collisions .....</b>		<b>93</b>
1.	Introduction .....	93
1.1.	Principe de détection par microélectrochimie .....	93
1.2.	Propriétés des ultramicroélectrodes .....	94
1.3.	Détection par amplification électrocatalytique .....	95
1.4.	Détection coulométrique .....	97
2.	Protocole et méthode de détection pour les suspensions de LiCoO <sub>2</sub> .....	98
2.1.	Système électrocatalytique – Hydrazine/Pt .....	98

## Table des matières

2.2. Protocole expérimental pour la détection de LCO.....	102
3. Détection de LCO en suspension .....	103
3.1. Mise en évidence des collisions .....	103
3.2. Caractérisation individuelle des agrégats par l'étude des transitoires .....	106
4. Estimation du coefficient de diffusion du $\text{Li}^+$ à partir de l'analyse des transitoires .....	111
4.1. Estimation du coefficient de diffusion de $\text{Li}^+$ dans LCO.....	111
4.2. Mesure de $D_{\text{Li}}$ à partir des transitoires de courant .....	114
5. Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement des suspensions de LCO	119
5.1. Influence de la concentration .....	119
5.2. Suivi temporel de la suspension.....	121
6. Conclusion du chapitre.....	125
7. Références bibliographiques .....	126
<b>Systèmes redox-flow à suspensions en cellules microfluidiques.....</b>	<b>131</b>
1. Introduction .....	131
2. Mise en place des outils expérimentaux.....	131
2.1. Procédé de fabrication des cellules .....	132
2.2. Instrumentation de contrôle et caractérisation .....	137
3. Etude du système Fe/V.....	140
3.1. Préparation et caractérisation des électrolytes .....	141
3.2. Modélisation .....	142
3.3. Résultats expérimentaux .....	145
3.4. Conclusion .....	148
4. Ecoulements de suspensions .....	149
5. Conclusion du Chapitre.....	150

## Table des matières

6. Références bibliographiques .....	151
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>153</b>

## Table des abréviations

### Techniques et équipements

Cryo-MET	Cryo microscopie à transmission
DLS	Diffusion Dynamique de la Lumière
DRX	Diffraction des rayons X
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EIS	Spéctroscopie d'Impédance Electrochimique
ESH	Electrode standard à Hydrogène
GITT	Technique de Titration Galvanostatique Intermittente
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Mircoscopoe Electronique à Transmission
PITT	Technique de Titration Potentiosatique Intermittente
PVD	Physical Vapor Deposition
UME	Ultra-microélectrode
VC	Voltamétrie cyclique

### Composés chimiques

LCO	LiCoO <sub>2</sub>
LTO	LiTiO <sub>2</sub>
PAN	Polyacrylonitrile
DMF	Diméthylfurane
PDMS	Polydiméthylesiloxane

### Constantes physico-chimiques

F	96 500 C.mol <sup>-1</sup>
e	1,602 x 10 <sup>-19</sup> C
$\mathcal{N}_A$	6,22 x 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>

### Grandeurs définies

C <sub>H</sub>	Concentration de l'hydrazine
C <sub>p</sub>	Concentration en particule
C <sub>v</sub>	Concentration de VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
D	Diamètre des raccords
D <sub>H</sub>	Coefficient de diffusion de l'Hydrazine
D <sub>LCO</sub>	Coefficient de diffusion des agrégats de Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>
D <sub>Li</sub>	Coefficient de diffusion de Li <sup>+</sup>
D <sub>p</sub>	Coefficient de diffusion des particules
D <sub>v</sub>	Coefficient de diffusion de VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30 %



## Table des abréviations

H	Hauteur des raccords
h	Hauteur de canal
$I_{pic}$	Amplitude de transitoire
L	Longueur du canal principal
l	Longueur du canal d'alimentation
$L_e$	Longueur des électrodes
$r_0$	Rayon moyen d'une nanoparticule de $Li_xCoO_2$
$R_{Pt}$	Rayon d'une nanoparticule de Pt
T	Constante de temps du transitoires
w	Largeur de canal d'alimentation
W	Largeur de canal principal
$w_e$	Largeur des électrodes
$w_g$	Distance entre les électrodes
x	Taux d'insertion de $Li^+$ dans $Li_xCoO_2$
$\eta_v$	Viscosité de $VO_2^+$ dans $H_2SO_4$ 30 %
v	Vitesse de balayage en voltammétrie cyclique

### **Autres**

SEI	Interface Surface Electrolyte
-----	-------------------------------

## Introduction générale

Dans le contexte énergétique contemporain, la transition amorcée ces dernières années tend à réduire progressivement la part des énergies fossiles ou nucléaires au profit des sources alternatives et durables. Ces nouveaux moyens de production développés, tels que l'énergie solaire, éolienne ou marémotrice, sont considérés comme inépuisables mais sont caractérisés par une importante intermittence et soulèvent la problématique du stockage de l'énergie. Parmi les technologies proposées, les systèmes redox-flow apparaissent comme la solution la plus adéquate. Ces dispositifs, basés sur le stockage de l'énergie sous forme de solutions électrolytiques, proposent de larges possibilités de dimensionnement et des performances adaptées.

Les systèmes redox-flow actuels utilisent essentiellement des sels métalliques dissous en solutions acides ce qui conduit à une densité d'énergie limitée, des problèmes de corrosion et le recours à des membranes de séparation coûteuses. Des travaux récents se sont orientés vers l'utilisation de suspensions de matériaux d'insertions de type Li-ion afin d'accroître la densité et l'efficacité des batteries redox-flow tandis que le recours aux techniques de microfluidique permet d'éliminer l'usage des membranes grâce à un écoulement co-laminaire des électrolytes.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer et d'étudier un dispositif redox-flow sans membrane fonctionnant grâce à la mise en circulation de suspensions de matériaux d'insertion au sein d'un système microfluidique. Dans cette configuration, l'énergie est produite lors du contact entre les particules en suspension et les électrodes disposées dans une cellule microfluidique. Cette approche nécessite dans un premier temps de préparer et de caractériser, d'un point de vue rhéologique et électrochimique, des suspensions stables de particules de type Li-ion. L'étude du transfert électronique survenant lors de la collision entre les particules et l'électrode est un point essentiel à la compréhension d'un tel système et n'a à ce jour fait l'objet d'aucune étude impliquant des matériaux d'insertion. Il conviendra donc dans un second temps de développer l'approche expérimentale idoine. Enfin, la préparation de cellules redox-flow microfluidiques nécessite la mise en place d'outils expérimentaux adaptés et leur validation préalable à l'aide d'un système modèle.

## Introduction générale

Le chapitre I développe un état de l'art des différentes technologies de batteries redox-flow à travers les systèmes électrochimiques employés, leurs performances et limitations respectives ainsi que les avancées les plus récentes.

Le chapitre II détaillera la préparation et la caractérisation des suspensions de nanoparticules du matériau d'insertion  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Le contrôle de la taille et de la morphologie de ces particules sera réalisé à l'aide d'une voie de synthèse hydrothermale. Les méthodes de caractérisation des nanomatériaux telles que la diffraction des rayons X, les microscopies électroniques et les techniques électrochimiques seront associées à des mesures rhéologiques ou de diffusion de la lumière, propre à l'étude des suspensions

Le chapitre III propose une approche expérimentale visant à isoler la réponse électrochimique correspondant à la collision à la surface d'une ultramicroélectrode d'une nanoparticule de  $\text{LiCoO}_2$  en suspension. Les données alors collectées permettront d'établir de nombreuses propriétés des particules en suspensions et seront confrontées aux méthodes classiques présentées dans le chapitre II.

Enfin le chapitre IV concerne la mise en place au laboratoire des techniques de fabrication de cellules redox-flow microfluidiques. Les cellules seront dans un premier temps utilisées avec un système électrochimique aqueux Fe-V et les résultats expérimentaux seront confrontés à des simulations numériques afin valider le dispositif expérimental. Le comportement des suspensions de  $\text{LiCoO}_2$  en micro-canaux sera ensuite étudié en vue de réaliser une batterie redox-flow à suspension.



# Chapitre I

## Les batteries redox-flow microfluidiques à suspensions face aux enjeux actuels



## **Les batteries redox-flow microfluidiques à suspensions face aux enjeux actuels**

### **1. Contexte et problématique du stockage stationnaire de l'énergie**

La demande en énergie d'origine électrique associée à des considérations écologiques fortes nécessitent de limiter l'utilisation des énergies fossiles à court terme et le nucléaire à un horizon plus lointain. Pour cela, le développement des énergies renouvelables comme les fermes solaires, éoliennes ou marémotrices doit être accru. Si ces sources sont considérées comme inépuisables et non polluantes, elles sont également intermittentes. Le stockage stationnaire permet de compenser les variations de puissance des sites de production alternatifs en stockant ou restituant l'énergie en cas de période excédentaire ou déficitaire. Cependant, cette problématique nécessite de disposer de systèmes de stockage avec des puissances de 1 MW à 100 MW, typiques de celles rencontrées dans le secteur des énergies renouvelables, et des capacités de stockage à l'échelle de la journée (1 h à 12 h).

Dans les dispositifs existant, le stockage hydraulique permet un stockage de forte capacité à faible coût mobilisable sur des délais courts ce qui en fait un outil de gestion des fluctuations saisonnières ou épisodiques du réseau électrique [1] à un échelon régional ou national grâce à des puissances maximales de l'ordre du GW. Leur implantation reste cependant dépendante de nombreuses contraintes géographiques rendant leur généralisation impossible. D'autres procédés de stockage ont été développés afin de répondre à ces limitations comme le stockage de gaz comprimé ou d'énergie thermique mais sans constituer une alternative viable [2]

L'utilisation de systèmes de stockage électrochimique est également envisagée pour des applications stationnaires. On trouve actuellement des exemples d'assemblages de batteries de Li-ion allant jusqu'à 2 MW (AES Technologies). Contrairement au stockage mobile, le stockage stationnaire n'est pas astreint à d'importantes contraintes d'encombrement des dispositifs. Pour cette raison les technologies de type redox-flow, reposant sur le stockage sous forme de solutions d'espèces électrochimiques représentent une solution adaptée aux besoins industriels et a connu de nombreux développements dans ce sens au cours des dernières décennies.

## 2. Etat de l'art et utilisation industrielle du redox-flow

Depuis les années 70, les batteries redox-flow ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche qui ont permis à la technologie d'évoluer et d'être aujourd'hui utilisée dans le monde industriel pour stocker l'énergie à l'image des dispositifs installés Sumitomo (2 MW)

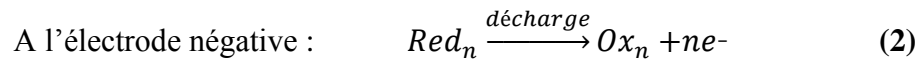
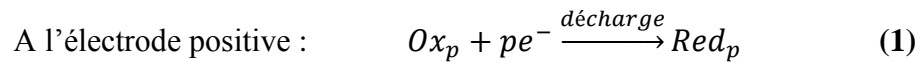
### 2.1.1. Principe de fonctionnement

Les batteries redox à circulation d'électrolyte (redox-flow batteries ou RFB en anglais) sont des générateurs électrochimiques qui mettent en œuvre les changements d'état d'oxydation d'espèces redox solubles ou en partie solubles pour stocker l'énergie électrique.

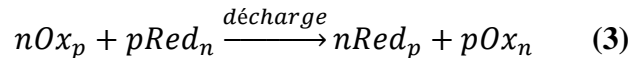
Aujourd'hui, plusieurs systèmes sont étudiés mais ils contiennent tous deux couples redox, associés chacun d'entre eux à une polarité et dont au moins une des espèces est dissoute dans l'électrolyte. La majorité des systèmes utilisent deux électrolytes distincts et sont stockés dans des réservoirs externes et acheminés, par un système de pompage, vers le réacteur où les espèces réagissent électrochimiquement au contact d'électrodes inertes, le plus souvent en carbone, générant ou accumulant l'énergie électrique désirée. Les deux électrolytes sont alors séparés par une membrane conductrice ionique dont le rôle est d'assurer l'électroneutralité du système tout en évitant la migration d'espèces actives d'un électrolyte à l'autre. Un schéma du dispositif est représenté sur la figure 1.

**Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une batterie redox-flow (Source : British Columbia University)**

Une mono-cellule élémentaire est constituée de l'assemblage de deux demi-cellules, une positive et une négative comprenant une électrode en association avec son électrolyte propre et séparées par une membrane. Dans les deux compartiments, il y a des transformations successives et réversibles des espèces de la forme oxydante vers la forme réduite ou vice versa en fonction des charges et décharges de la cellule. Par comparaison avec les piles électrochimiques, la solution contenant l'espèce de plus haut degré d'oxydation est appelée catholyte et circule dans le compartiment positif de la cellule. A l'inverse, le compartiment négatif est alimenté par l'anolyte avec une espèce à l'état réduit. En notant  $Ox_p/Red_p$  le couple redox associé à la demi-cellule positive et  $Ox_n/Red_n$ , le couple associé à la demi-cellule négative, les demi-réactions se déroulant aux interfaces « électrode/électrolyte » s'écrivent comme suit :



Soit globalement, en équilibrant le nombre d'électrons reçus et donnés :



Lors du fonctionnement de la cellule, la réaction d'oxydoréduction entre l'anolyte et le catholyte permet la production de courant (équation 3). Les espèces électroactives impliquées dans les réactions aux électrodes peuvent être toutes solubles, conduire à la formation d'un dépôt solide ou d'une espèce gazeuse à l'une des deux électrodes, ou bien conduire à des dépôts solides aux deux électrodes. Dans tous les cas, les espèces redox choisies doivent présenter une bonne réversibilité. La présence de deux électrolytes distincts et d'une membrane sont requis lorsqu'il est nécessaire de séparer les produits de décharges, afin d'éviter l'auto-décharge du système. Cependant, certains systèmes fonctionnent sans membrane, avec un seul électrolyte. Le processus de charge s'effectue grâce à un générateur externe, identique à celui utilisé dans une cellule d'électrolyse. Enfin, la tension de cellule dépend des potentiels standards respectifs des couples redox mis en jeu, de la cinétique de chacune des demi-réactions aux électrodes et des chutes ohmiques se produisant dans l'électrolyte, dans la membrane et dans les collecteurs de courant.

Du fait de leur architecture, les batteries rédox à circulation offrent de nombreux avantages comparés aux autres systèmes de stockage de l'électricité en général et sur les systèmes électrochimiques en particulier, principalement en terme de flexibilité et de prix.



L'avantage principal est le découplage entre la puissance et l'énergie (capacité) du système. Dans le cas des batteries à électrolyte statique (Li-ion par exemple), il y a interdépendance entre capacité (énergie) et puissance puisque une augmentation de capacité ne peut se faire que par ajout d'éléments, qui modifient également la puissance du système. Les batteries à circulation permettent de choisir ces deux grandeurs indépendamment l'une de l'autre. Si la puissance est fonction du nombre de cellules associées et de la surface des électrodes, la capacité ne dépend quant à elle que du volume des réservoirs électrolytiques et de la concentration des espèces électroactives dissoutes. Le système de stockage peut alors être facilement adapté aux exigences de l'application pour laquelle il est destiné.

Le surcoût associé à l'augmentation de la capacité du système est moindre par rapport aux batteries traditionnelles, du fait du simple ajout d'électrolyte relativement peu coûteux. Le prix par kilowattheure des batteries à circulation est plus avantageux pour les systèmes de stockage de grandes capacités rencontrés dans les applications stationnaires. Syllas-Kazacos a comparé le prix de chaque kWh stocké par une installation de batteries vanadium 5 kW/8 kWh et son équivalent en plomb acide traditionnel [3]. Ces travaux montrent que lorsque la durée de stockage est supérieure à deux heures, le prix de revient de l'énergie stockée par le système au vanadium est inférieur et peut même descendre en dessous de la moitié de celle stockée par le système plomb statique. Ainsi pour six heures de stockage, le prix estimé est de 150 dollars/kWh pour le système à circulation contre près de 300 US dollar/kWh pour le plomb. Ces prix se basent sur le coût de l'installation et de la matière première. Une production de masse du système pourrait encore diminuer significativement le prix. L'impact environnemental est également moindre par rapport au plomb acide [4].

Un autre avantage important de ces batteries, du moins pour celles qui n'impliquent que des espèces solubles, est l'absence de réaction en phase solide et la simplicité des réactions électrochimiques. Au contraire de nombreuses autres batteries, aucune modification structurelle des matériaux d'électrodes ne se produit, ce qui améliore leur durée de vie. La décharge peut également se faire jusqu'à épuisement des espèces actives en solution sans dommage du système contribuant à une profondeur de décharge accrue.

Enfin, les opérations de maintenance ou de recyclage tirent bénéfice de l'externalisation du stockage. Le remplacement ou la modification d'un élément peut ainsi être réalisée de façon ciblée et indépendante du reste du système. Les batteries conventionnelles sont en effet exposées à la

moindre défaillance ou perte de rendement d'un de leur composant (électrolyte, membrane, électrode...) [5]. Les batteries redox-flow constituent à ce jour l'option privilégiée pour lisser la production des centrales et stocker les énergies alternatives (solaire, éolien, etc.) [6],[7]. Les plus grandes installations actuelles vont de quelques centaines de kW à plusieurs MW, principalement au Japon, en Australie et aux Etats-Unis.

### 2.1.2. Premier système

Les travaux de A. M. Posner sur les piles à combustibles à espèces dissoutes montrent la mise en œuvre d'électrolytes circulant dans une cellule électrochimique dès les années 50 [8]. En 1974, Teller *et al.* proposent le premier système à circulation contenant des espèces actives entièrement dissoutes en solution et opérationnel à l'échelle du laboratoire. Ce système repose sur les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  en solution acide [9]. Pour concevoir ce dernier, la sélection de ces espèces répond au cahier des charges suivant :

- i) L'ensemble des espèces impliquées sont solubles.
- ii) Le solvant demeure inerte dans la plage de potentiel correspondant aux deux couples mis en jeu.
- iii) Les espèces impliquées sont dépourvues d'oxygène ce qui élimine les problèmes liés au transfert de protons à travers la membrane séparatrice.
- iv) La dissolution des espèces se fait sans recours à un agent complexant ce qui réduit la densité des électrolytes.

Dans ce système, le potentiel à circuit ouvert est compris entre 1,032 et 1,334 V. Des cycles de charge/décharge de 5 à 95 % d'état de charge ont été réalisés avec des électrolytes de concentration 2 M. Cependant, ce système souffre de la cinétique lente des réactions des espèces du chrome à l'électrode négative, qui nécessitent l'utilisation de catalyseurs onéreux tels que l'or, le plomb ou le bismuth, augmentant significativement le coût. D'autres matériaux d'électrodes comme les feutres de carbone ou de la mousse de graphite sont envisagés pour augmenter la réversibilité de la réaction anodique. Par ailleurs, la densité énergétique du système fer-chrome est faible et la contamination mutuelle des électrolytes par migration des espèces à travers la membrane est un facteur limitant sur la durée.

### 2.1.3. *Evolutions et ruptures technologiques*

Lors des années suivantes plusieurs travaux ont été effectués afin de déterminer d'autres couples redox utilisables [10], [11] et répondre aussi aux différentes problématiques soulevées par ce type de dispositifs telles que les contraintes cinétiques et diffusives [12], le comportement des fluides en écoulement, le développement des membranes séparatrices [13], [14] la nature et la géométrie des électrodes [15] ou encore la durée de vie des systèmes [16]. Les premiers prototypes fonctionnels sont apparus au début des années 1980 [17],[18] et ont rapidement été couplés à des cellules solaires dans le but d'alimenter des systèmes embarqués ou isolés (satellites...). L'association en parallèle de multiples cellules a permis d'atteindre des puissances de l'ordre de 1 kW dès 1983 [19] et 10 kW en 1985 [20]. L'évolution chronologique des différents systèmes mis en œuvre est résumée dans la figure 2

**Figure 2 : Années de publications et tension de cellules des différents types de système redox-flow [21].  
Nombre de publications relatives au redox-flow (source : Web of Knowledge).**

En 1986 apparaît le premier système tout vanadium permettant une fenêtre de potentiel maximale en milieu aqueux (1,6 V) tout en éliminant les problèmes de contamination croisés au niveau de l'électrolyte par l'utilisation d'un même type d'espèces actives dans les deux réservoirs [22]. La technologie vanadium est actuellement le système rédox à circulation qui a atteint la plus grande maturité et qui est le plus commercialisé à travers le monde du fait de sa bonne efficacité énergétique et de sa longue durée de vie. Des puissances de l'ordre du MW ont été atteintes en 2014. Néanmoins, l'utilisation de solutions aqueuses présente toutefois une limitation du voltage de la cellule due aux réactions de l'eau, notamment lorsque celle-ci est sollicitée à de trop forts

courants pour lesquels le dégagement d'oxygène détériore le graphite de l'électrode positive [23]. Pour pallier à ces inconvénients, des électrolytes organiques, principalement basés sur des espèces de type métal-ligand, ont alors été proposés [20]. La mise en œuvre de ces électrolytes permet d'élargir la famille des espèces électroactives et donc conduire à des potentiels à circuit ouvert plus importants. D'autres matériaux de cellules et de membrane doivent être explorés puisque les conditions de travail sont différentes.

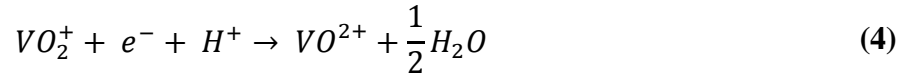
Une autre limitation à l'industrialisation des cellules redox-flow aqueuses, comme celles utilisant du vanadium, réside dans l'emploi de membranes Nafion coûteuses [24]. Leur fort taux de gonflement rend par ailleurs ces membranes perméables aux ions vanadium et à l'eau. De nombreuses études ont été menées portant soit sur la modification du Nafion afin de le rendre notamment moins perméable aux ions vanadium, soit sur le développement de membranes à bas coût non fluorées constituées notamment de composites de polyéther-éther cétones sulfonées (SPEEK). De ces travaux, il en ressort la difficulté à trouver une membrane qui satisfasse à tous les critères de sélectivité, conductivité et de stabilité et qui soient, de surcroît, bon marché. Parallèlement à ces approches, d'autres travaux proposent de faire fonctionner ces dispositifs sans membrane dans un système microfluidique [25].

Dans ces dispositifs à circulation contenant des espèces solubles, la densité d'énergie constitue une limitation majeure quel que soit la nature de l'électrolyte. En effet, elle est directement proportionnelle à la concentration des espèces dissoutes dans le réservoir. Dans les électrolytes classiques à base de vanadium en milieu acide sulfurique, la solubilité maximale est comprise entre 1,6 et 2 M [26]. Pour remédier à cette difficulté, une alternative a été proposée en 2011 par Duduta *et al.* qui consiste à mettre en œuvre des espèces non solubles tels que les matériaux utilisés dans les batteries Li-ion, offrant des densités d'énergie supérieures [27]. Les électrolytes sont alors remplacés par des pâtes visqueuses constituées de particules de taille micrométrique, dont la composition chimique et la structure permettent des réactions d'insertion du  $\text{Li}^+$ , de particules de carbone pour assurer la conductivité électronique et d'un électrolyte support.

## 2.2. Système au Vanadium

### 2.2.1. Description

Les systèmes redox-flow les plus couramment utilisés sont basés sur des électrolytes aqueux à base de vanadium (figure 3). Ce système met en jeu les deux couples redox V(III)/V(II) et V(V)/V(IV) du vanadium, respectivement dans les demi-cellules négative et positive selon les réactions (4) et (5).



**Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une cellule redox-flow au vanadium [6] (a) Eléments constitutifs d'une cellule au vanadium [28] (b) Assemblage de cellules redox-flow en parallèle [26] (c)**

Les concentrations en ions vanadium en milieux acide sulfurique sont généralement de 5 à 8 M pour des concentrations en oxyde de vanadium voisines de 2 M. A des concentrations de 2 M en V(II) et V(V) dans 2,5 M d'acide, la tension de circuit ouvert est de 1,35 V pour un état de charge de 50% et de 1,6 V pour un état de charge de 100% [21]. La conception des cellules est similaire à celle développée pour les piles à combustible à membrane échangeuse. Bien que les cinétiques des demi-réactions soient relativement rapides, les batteries vanadium mettent en œuvre

des électrodes à grande surface spécifique constituées de carbone ou de graphite, ce qui permet de diminuer significativement les densités de courants et donc les surtensions d'activation. Ces électrodes sont séparées par une membrane, qui est sans doute l'élément le plus étudié dans ce système de par les exigences précédemment discutées (figure 3b et 3c). Le rendement énergétique des systèmes est supérieur à 80% pour des courants de 40 mA/cm<sup>2</sup> [29]. Pour ce qui est de la densité d'énergie, elle se situe dans une gamme d'environ 20-35 Wh/kg, ce qui est nettement plus important que la technologie fer-chrome par exemple, mais reste bien en-deçà des technologies au lithium [30]. Ce type de système offre par ailleurs une plage de fonctionnement en température de 10°C à 40°C [29].

### 2.2.2. Performances

L'utilisation de systèmes de stockage de grande capacité conduit à l'utilisation d'électrolytes concentrés en grande quantité (plusieurs m<sup>3</sup>), qui peuvent conduire à d'importants risques environnementaux. L'emploi d'électrolytes aqueux est privilégié pour les applications stationnaires afin de réduire les risques d'explosions et d'incendies. Le Vanadium est moins toxique que d'autres composés tels que les sels de Cr ou Br. En termes de performances, les dispositifs au vanadium ont le meilleur compromis entre la tension de fonctionnement et l'efficacité énergétique (tableau 1). Les cellules à électrode de carbone présentent généralement des densités de courant de l'ordre de 150 à 250 mA/cm<sup>2</sup> sur des montages pilotes [31]. La densité d'énergie est également un critère de performance important. Afin de minimiser le volume d'électrolyte employé, les concentrations utilisées sont généralement proches des limites de solubilité des sels de vanadium. En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 M, des concentrations d'environ 2 M sont mis en œuvre, ce qui conduit à une densité d'énergie maximale de 80 Wh/kg et plus généralement de 50 Wh/kg [32]. Les concentrations supérieures à 2 M nécessitent un contrôle de la température des électrolytes afin d'optimiser la solubilité des sels de vanadium [33]. Toutefois, leur précipitation est observée après quelques jours pour des concentrations supérieures à 2,1 M. Il est cependant possible d'atteindre des concentrations stables de 2,6 M grâce à l'ajout d'ions phosphates [34]. La durée de vie est de l'ordre de 10 000 cycles pour un taux de décharge de 80 % et peut aller jusqu'à 200 000 cycles contre 2 000 cycles pour des systèmes Zn/Br ou Zn/Ce [28].

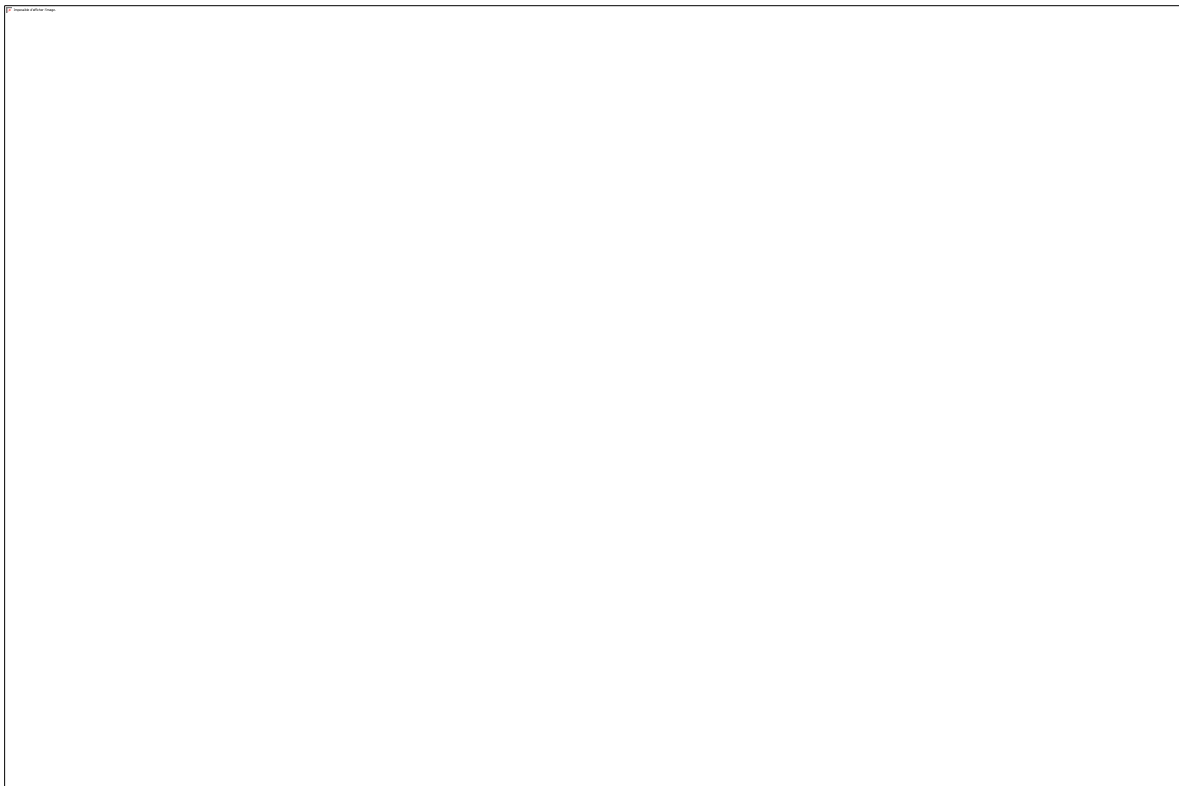
**Tableau 1 : Caractéristiques de différents systèmes de batteries à circulation [21]**

Type	Réaction de cathode	Catholyte	Réaction d'anode	Anolyte	E (V)	Eff. (%)
Fe/Cr	$\text{Fe}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$	$\text{FeCl}_3$ 1 M (HCl 2-3 M)	$\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$	$\text{CrCl}_2$ 1M	1,18	73
V(V)/V(II)	$\text{VO}_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{VO}^{2+}$	1,7 - 2 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 4-5 M)	$\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$	1,7 - 2 M V	1,26	87
Zn/Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	$\text{ZnBr}_2$	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{ZnBr}_2$	1,85	69,4
Fe/V	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{FeCl}_2$ (HCl 2 M)	$\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$	1 M $\text{FeCl}_2$	1,02	80
Br/V	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	HBr 7 M (HCl 2M)	$\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$	2 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 4 M)	1,3	--
Br/ $\text{S}_2^{2-}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	NaBr 5 M (1 M NaOH)	$2 \text{S}_2^{2-} \leftrightarrow \text{S}_4^{2-} + 2\text{e}^-$	1,3 M $\text{Na}_2\text{S}_5$	1,36	--
Mn/V	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$ 0,3 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5M)	$\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$	$\text{V}^{2+}$ 0,3 M	1,77	63
Zn/Ce	$\text{Ce(VI)} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ce(III)}$	0,15 M (1 M $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ )	$\text{Zn(II)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	0,15 M	2,2	50
Fe/Fe	$2\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	$\text{FeCl}_2$	1,21	45
Zn/I	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$	$\text{I}_3^-$ ( $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ )	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$		1,29	80

### 2.2.3. Utilisation industrielle

En raison de leurs caractéristiques, les batteries à circulation au vanadium se révèlent adaptées aux différentes applications électriques de puissance moyenne (1 kWh à 1 MWh) pour des durées d'utilisation de 1h à 6h (figure 4, tableau 2). Dans ces conditions, les générateurs auxiliaires pour des sites isolés, le lissage des pics de production des centrales à énergie alternatives et la compensation des fluctuations du réseau électrique sont typiquement les applications visées.

De nombreux démonstrateurs ont été couplés à des centrales solaires ou éoliennes avec des capacités et des puissances croissantes. Avec l'arrivée récente de systèmes dotés de puissances installées de l'ordre du MW, le stockage « redox-flow » devient une solution d'association pertinente avec les centrales solaires ou éoliennes destinées à l'alimentation de sites industriels de petites tailles ou à des quartiers résidentiels. Le développement de ce secteur reste toutefois dépendant d'une décentralisation de la production d'électricité.



**Figure 4 : Démonstrateur Sumitomo Electric de 1 MW (5 MWh) associé à une ferme solaire. Source (Sumitomo Electric)**

**Tableau 2 : Puissance et densité d'énergie installées par différents fabricants de systèmes redox-flow**

<b>Fabricant</b>	<b>Puissance / Capacité</b>	<b>Année</b>
University of South New Wales, Australie	5 kW / 12 kWh	1993
Mitsubishi Chemicals, Japon	200 kW / 800 kWh	1996
Sumitomo Electric Industries, Japon	170 kW / 1 MWh	2001
Sumitomo Electric Industries, Japon	30 kW / 240 kWh	2001
VRFB Power, USA	250 kW / 2 MWh	2004
Tapbury Management, Irlande	2 MW / 12 MWh	2006
Rongke Power, Chine	260 kW / 5 MWh	2010
California Public Utilities Commission, USA	100 kW / 300 kWh	2011
Prudent energy, Chine	1 MWh	2011
Cell cube Gildemeister, Allemagne	300 kWh	2014
Sumitomo, Japon	60 MWh	2014
Imergy, USA	250 kW / 1MWh	2015
UniEnergy Technologies, USA	1 MW / 4 MWh	2015



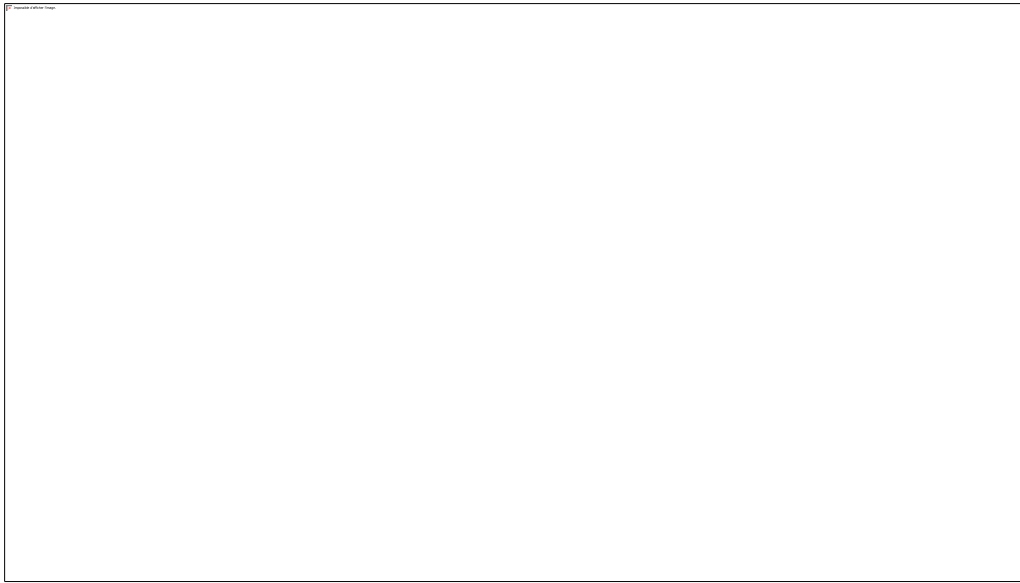
#### 2.2.4. Coûts liés aux dispositifs industriels

Le coût d'un système de stockage reste un élément essentiel à prendre en compte, car même si le coût par unité d'énergie diminue significativement pour de grande capacité de stockage, les matières premières et les éléments constitutifs des cellules demeurent, pour la plupart, relativement chers. A noter que le stockage redox-flow est encore en phase d'industrialisation, les évaluations économiques se basent donc sur le prix de revient des différents éléments nécessaires à la réalisation des prototypes ainsi que sur des projections de réduction des coûts liées à l'économie d'échelle. Les éléments d'un dispositif redox-flow sont généralement classés de la façon suivante :

- i) le segment stockage, qui regroupe les électrolytes, les sels de vanadium et les réservoirs,
- ii) le segment puissance, qui regroupe les électrodes, la membrane séparatrice et les compartiments de la cellule (plaques bipolaires),
- iii) le segment utilitaire, qui regroupe les pompes, les systèmes de contrôle de la température et des équipements de gestion électrique,
- iv) le segment additionnel, qui regroupe les frais de développement, de fabrication et d'entretiens du dispositif.

La figure 5 détaille la répartition des coûts des différents éléments d'un système redox-flow au vanadium déterminés par Darling *et al.* [35] L'estimation est réalisée à partir du coût des équipements en 2014 et associée à une production annuelle de 2 000 batteries redox-flow. Dans ces conditions, le prix de revient du kWh est de 310 \$. Les sels de vanadium représentent 36 % du coût total et 92 % du segment stockage. La contribution du segment de stockage dépend donc uniquement des cours du Vanadium et ne permet pas de réduction significative liée à une industrialisation à grande échelle. Concernant le segment de puissance, la part issue des membranes échangeuses représente 72 % du coût des cellules (13 % du coût total). Si certaines études projettent des réductions importantes du prix des membranes « Nafion » dans les années à venir, l'utilisation d'un type de membrane différent ou d'une rupture technologique apparaît comme une solution plus pertinente. L'élément le plus coûteux du segment utilitaire est le système de contrôle électrique (17%) qui gère le fonctionnement de la cellule et contrôle la qualité du courant produit avant de l'injecter sur le réseau. Le système de distribution de l'électrolyte représente un coût moindre (6%)

mais néanmoins significatif du fait des contraintes imposées au matériel par l'acidité des électrolytes. Enfin, les coûts additionnels représentent 17 % du prix total. Les perspectives de réduction des coûts grâce à l'économie d'échelle concernent en premier lieu les équipements manufacturés entrant dans le segment utilitaire. D'autres études montrent une répartition des coûts différente selon les hypothèses formulées, en particulier sur le prix de revient des sels de vanadium et des membranes séparatrices [31].



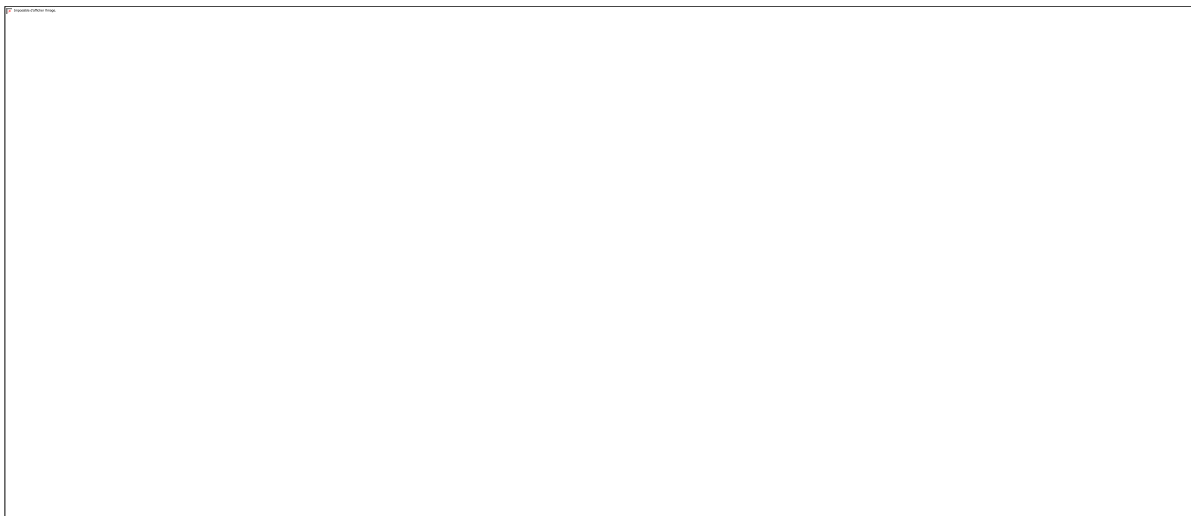
**Figure 5 : Estimation de la répartition des coûts pour un dispositif redox-flow industriel [35]**

#### 2.2.5. Comparaison avec d'autres systèmes de stockage

Le stockage électrochimique offre plusieurs solutions techniques autres que le redox-flow au vanadium. La figure 6a compare les projections de coût associées à différentes technologies telles que les batteries Plomb-Acide (Pb-Acide), Li-ion, Redox-flow Vanadium (RF-V); Redox-flow aqueux moléculaire (RF-M Aq), le Redox-flow organique moléculaire (RF-M org), Zinc-Bromure conventionnel (ZnBr), LiPS, et les batteries redox-flow hybrides organique (Org-Hybride) [35]. Les coûts au kWh installé sont les plus élevés pour les systèmes à base de Lithium (Li-ion et LiPS) et le Pb-Acide.

Les systèmes redox-flow à espèces dissoutes ou hybrides représentent l'alternative la moins couteuse notamment au niveau du segment de stockage. A noter que le redox-flow à espèce

moléculaire aqueuse apparaît comme la technologie la moins onéreuse du panel étudié. Cette conclusion est justifiée en considérant que les coûts additionnels des batteries redox flow à espèces moléculaires sont inférieurs à ceux des batteries vanadium, les autres segments étant considérés comme similaires. Pourtant, la maturité moindre des systèmes moléculaires face au vanadium restreint la pertinence des projections effectuées. Les systèmes au vanadium ayant déjà franchi le stade du pilote, il est probable que les coûts additionnels associés soient une limite basse plutôt que haute des perspectives à long terme des dispositifs moléculaires. Cette hypothèse est renforcée par la figure 6b montrant les projections de réductions des coûts liées à une production à grande échelle des systèmes vanadium, LiPS et Li-ion. Le prix de revient dans le cas du vanadium est estimé à 220 \$/kWh pour 10 000 unités annuelle contre 210 \$/kWh pour 1 millions de cellules produites. Ces études économiques montrent une limitation des perspectives de réduction des coûts du stockage de masse par des dispositifs au vanadium uniquement grâce à une production de grande échelle. A titre d'exemple les recommandations du Département de l'Energie des Etats-Unis sont de disposer de dispositifs de stockage avec un prix de revient inférieur à 150 \$/kWh en 2023 et 100\$/ kWh à plus long terme [36]. Pour les prochaines années, les bénéfices les plus importants sont donc attendus par des ruptures technologiques (membranes, espèces électroactives,...) compte tenu de l'industrialisation déjà avancée des systèmes redox-flow classiques.



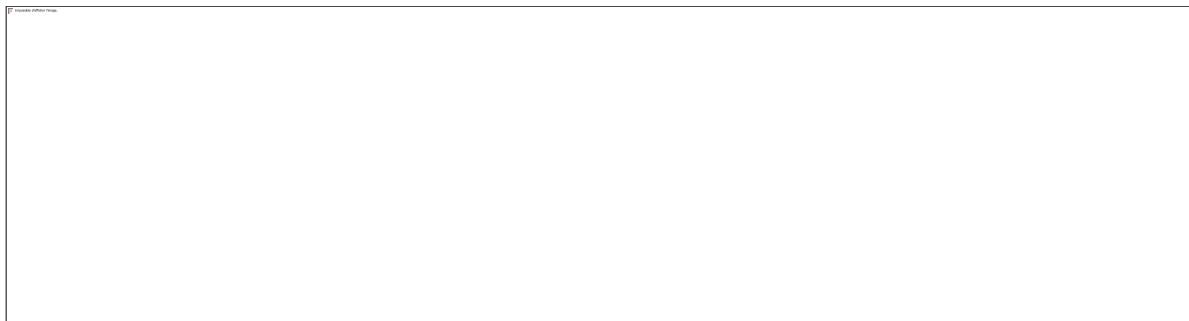
**Figure 6 : Projection des coûts pour différents systèmes de stockage électrochimique à l'échelle industrielle(a) [35] Projections de réduction des coûts en fonction de la production annuelle pour des systèmes RF-V, Li-ion et LiPS(b) [37]**

### 2.3. Autres systèmes

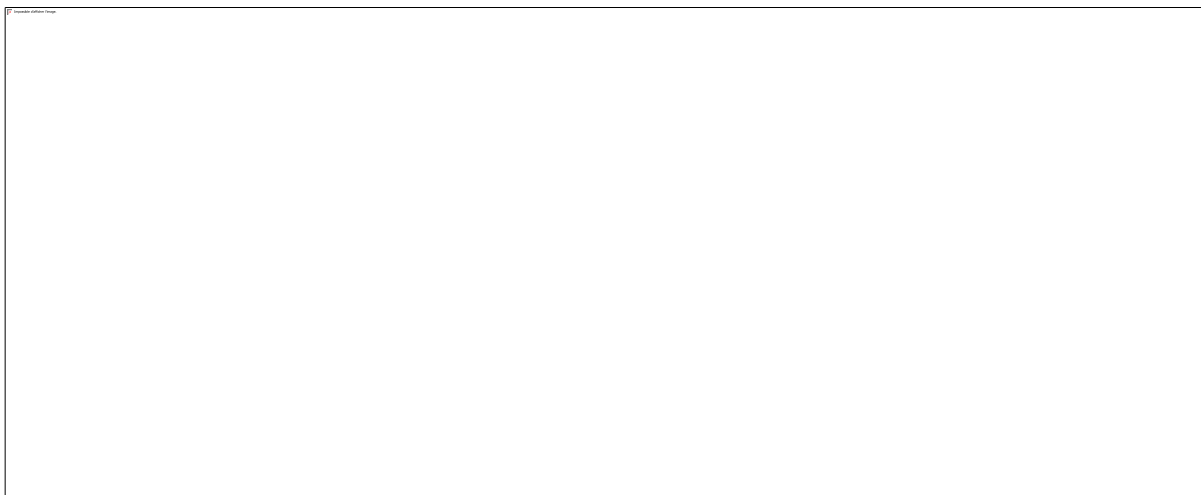
Pour ces raisons, de nombreux autres types de batteries redox-flow ont été développés afin de proposer des alternatives aux systèmes vanadium en termes d'efficacité, de performances ou de coûts.

#### 2.3.1. *Systèmes à espèces moléculaires*

Le coût et les ressources limités en matière première métalliques utilisées dans les batteries redox-flow classiques (Vanadium, Chrome, Zinc, etc.) limitent leur utilisation à grande échelle. Pour pallier ces inconvénients, la mise en œuvre de molécules organiques électroactives [38] (figures 7a et 7b) a été explorée. Ce type d'approche devrait conduire à des systèmes moins coûteux que les sels métalliques puisqu'elle bénéficie de nombreuses sources d'approvisionnement (biomasse, hydrocarbures, etc.). De plus, l'utilisation d'espèces moléculaires présente l'avantage de travailler dans des gammes de potentiel allant jusqu'à 4,5 V [39],[40] avec des solubilités importantes allant jusqu'à 6 M [41],[42]. Dans la figure 8 sont rassemblés quelques exemples de molécules utilisées. Les densités d'énergies obtenues sont généralement de l'ordre de 120 Wh/kg [37] et sont supérieures à celles rencontrées dans les systèmes vanadium industriels et comparables aux meilleurs résultats obtenus en laboratoire [34]



**Figure 7 : Réactions mises en jeu dans une batterie au PTIO (2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl oxide) (a), Voltammétrie cyclique de PTIO (b) [38]**



**Figure 8 : Potentiel relatif à l'ESH et au Li pour différentes molécules organiques électroactives [43]**

### 2.3.2. *Systèmes polymères*

Il est également possible de réaliser des électrolytes constitués de macromolécules sur lesquelles sont greffées des fonctions chimiques « électroactives » (figure 9). Leur emploi offre des perspectives de réduction importante des coûts au niveau des électrolytes et de la fabrication des cellules [35]. En effet, les procédés de fabrication des macromolécules sont bien maîtrisés et permettent donc une production à grande échelle à des coûts de l'ordre de 3 à 5 \$/kg. De plus, cette approche permet de travailler avec des membranes d'exclusion stérique qui présentent une porosité adaptée au diamètre des macromolécules. De telles membranes, généralement réalisées en cellulose, sont disponibles à des prix de l'ordre de 10 \$/m<sup>2</sup>, à comparer aux coûts de revient des membranes échangeuses en Nafion de 200 \$/m<sup>2</sup>. Ces deux aspects devraient limiter le coût de revient de ces dispositifs.

Janochka *et al.* présentent un exemple de dispositif basé sur des macromolécules

suspendues en milieux aqueux (figure 9) [44]. Les macromolécules contiennent Les fonctions TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpipéridin-1-oxyl) et Viologène pour assurer les propriétés redox et des fonctions « ammonium » pour améliorer leur solubilité. Au contraire des électrolytes de sels métalliques, la solubilité de ce type de macromolécules ne requière pas de milieux fortement acide ce qui limite les problèmes de corrosion [45]. Les densités d'énergie obtenues sont situées entre 40 à 60 Wh/kg, soit des valeurs similaires à celles rencontrées dans les systèmes au vanadium industriels.

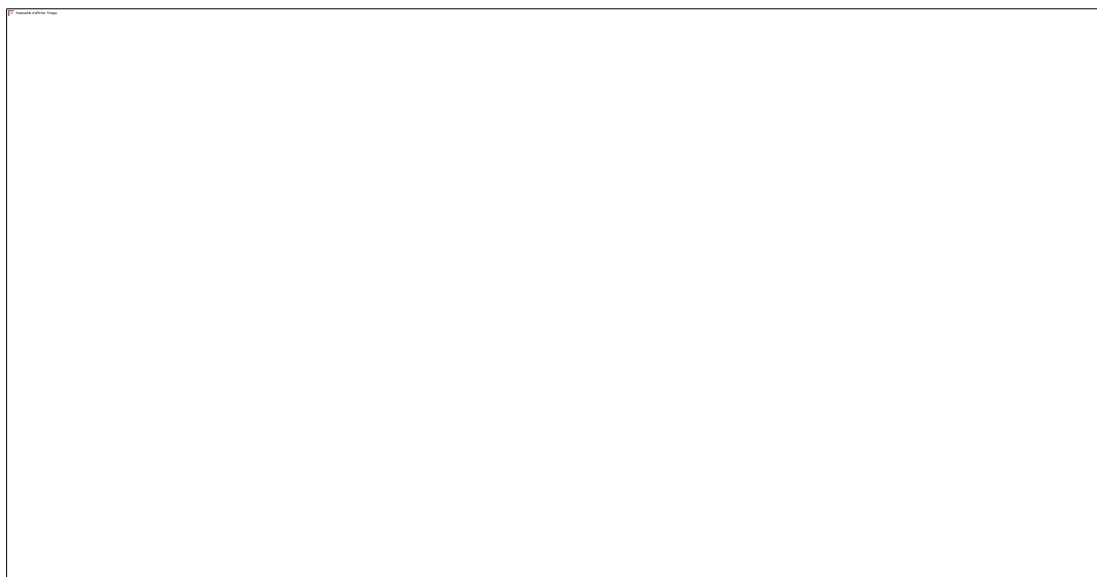


Figure 9 : Schéma d'un dispositif redox-flow à polymère contenant des fonctions redox

### 2.3.3. Liquides ioniques

L'utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolyte support représente une alternative aux solvants organiques, notamment en terme de stabilité chimique, de volatilité et de conductivité tout en proposant des fenêtres de potentiels comparables [46],[47]. Parmi les composés étudiés, Schaltin *et al.* proposent l'utilisation de liquide ioniques à base de cuivre  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{Tf}_2\text{N}]$  [48]. L'électroactivité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$  confère au liquide ionique à la fois le rôle de réserve de charge et celui d'électrolyte, ce qui permettrait des densités d'énergie élevées. Cependant, les auteurs ne rapportent qu'une capacité de 75 Wh/kg, ce qui reste en deçà des performances accessibles aux systèmes organiques. Les liquides ioniques sont également des composés relativement couteux ce

qui, à court terme, n'offre pas de perspectives favorables dans la limitation des coûts de ces dispositifs. A noter cependant que la très grande variété de liquide ionique envisageable et le nombre limité d'études à ce jour devraient conduire à des dispositifs intéressants dans les années à venir.

### 3. Redox-flow microfluidique

Depuis le début des années 2000, l'usage de la « microfluidique » dans les dispositifs redox-flow est de plus en plus étudié puisque les propriétés des écoulements des fluides gouvernent les performances de ces dispositifs.

#### 3.1. Caractéristiques des systèmes microfluidiques

La microfluidique est la science qui étudie les écoulements de fluides dans des canaux de taille micrométrique [49]. Elle est considérée comme une technologie car ce terme définit également la fabrication des dispositifs microfluidiques. La microfluidique est devenue une discipline à part entière car son champ d'application touche plusieurs domaines tels que la physique, la chimie, la biologie, la médecine ou l'environnement. Elle présente pour ces domaines une révolution semblable à celle apportée par les microprocesseurs à l'électronique et l'informatique.

##### 3.1.1. Principes de la microfluidique

La réduction des dimensions des systèmes entraîne un comportement physique différent dans le domaine de la fluidique. Elle modifie en particulier l'équilibre entre les forces mises en jeu dans le système. Par exemple, les forces de gravité deviennent négligeables devant les forces capillaires ou visqueuses s'exerçant sur un fluide à l'échelle micrométrique.

L'équation de Navier-Stokes [50] décrit le comportement d'un fluide Newtonien (sa viscosité ne varie pas avec la contrainte appliquée) incompressible : (6) :

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \nabla v \right) = -\nabla p + \eta \Delta v + \rho g \quad (6)$$

où  $v$  est la vitesse du fluide en  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $\eta$  sa viscosité dynamique en  $\text{Pa.s}$ ,  $\rho$  sa masse volumique en  $\text{kg/m}^3$  et  $g$  l'accélération de la gravité.

Dans cette équation, nous distinguons les contraintes appliquées au fluide : la force de gravité ( $\rho g$ ),

les forces de frottement ( $\eta\Delta v$ ) et les forces hydrauliques ( $\nabla p$ ). Un autre terme ( $\rho E$ ) peut s'ajouter lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué comme par exemple dans le cas d'un écoulement électrophorétique [51]

Les termes de convection, décrivant le champ de vitesse conduisent généralement à des relations non linéaires, dépendantes du temps. En cas de régime permanent, les termes relatifs au temps s'annulent. Le fluide est alors caractérisé par son régime d'écoulement, à savoir laminaire ou turbulent, principalement imposé par les contraintes visqueuses (figure 10). Le régime laminaire correspond à un écoulement régulier dans lequel les espèces et les particules se déplacent dans la même direction sans mélange latéral autre que la diffusion. Le régime turbulent correspond à des mouvements désordonnés et aléatoires du fluide générant une importante agitation. Les écoulements visqueux sont caractérisés par le nombre de Reynolds, sans dimension, qui compare les forces d'inertie, avec les forces visqueuses selon la relation (7) :

$$Re = \frac{\rho l v}{\eta} \quad (7)$$

où  $l$  est une dimension caractéristique du système comme la hauteur du canal fluide par exemple et  $v$  la vitesse moyenne du fluide. Pour des valeurs de  $Re$  élevées (aux alentours de 3000), les forces d'inertie sont importantes et induisent des instabilités menant à un écoulement turbulent. Pour des  $Re$  plus faibles, un régime de transition est observé pour atteindre pour des  $Re$  inférieurs à 2000, un écoulement laminaire. A noter que ces domaines fluctuent, en particulier due à la présence d'obstacles.



**Figure 10 : Représentation d'un écoulement en régime laminaire (a) et turbulent (b)**

Dans des canaux micrométriques, il est possible d'obtenir des valeurs de  $Re$  correspondant



au régime laminaire avec des vitesses d'écoulement élevées. A titre d'exemple, pour de l'eau ( $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ,  $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) dans une conduite de diamètre  $l = 250 \text{ }\mu\text{m}$  et une vitesse d'écoulement  $v = 10 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $Re$  est de 250. En microfluidique, la réduction d'échelle implique une réduction du nombre de  $Re$  et une faible valeur de  $Re$  correspond à un écoulement laminaire. A noter qu'à cette échelle, les forces de gravité deviennent négligeables devant les forces importantes de viscosité conduisant à une simplification de l'équation de Navier Stokes (8). Dans ce cas, les lignes d'écoulement sont régulières, ce qui conduit à des écoulements reproductibles sans fluctuations [52]

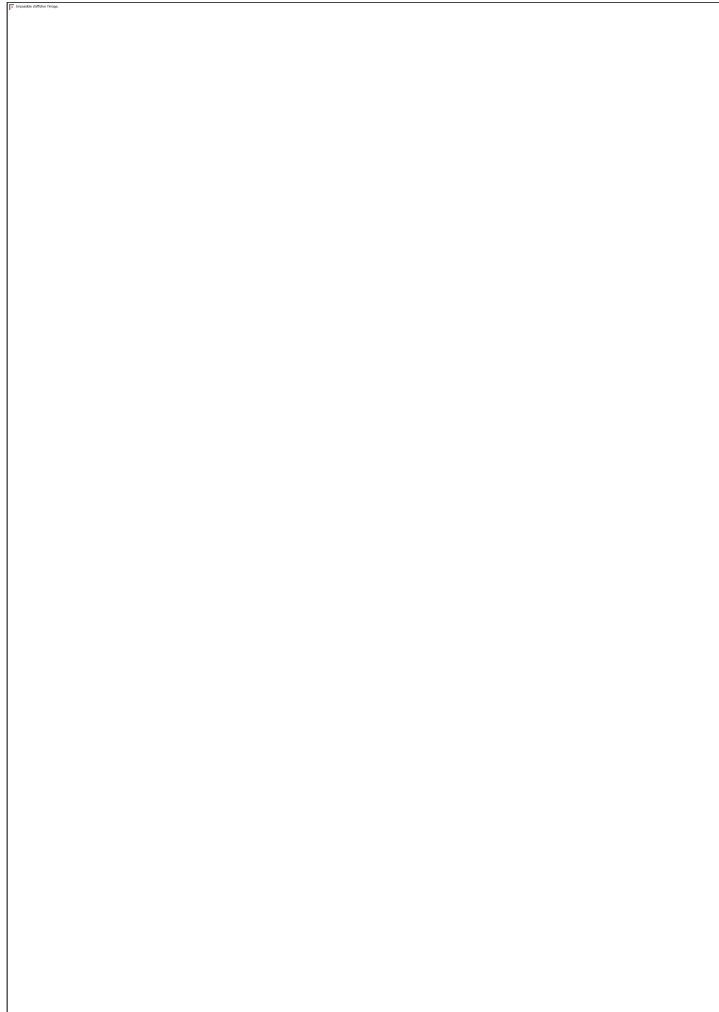
$$\nabla p = \eta \Delta v \quad (8)$$

La taille du canal a une influence sur l'écoulement du fluide. En effet, plus cette taille est petite, plus l'écoulement est difficile. La résistance des canaux, qui exprime l'opposition à l'écoulement, peut être définie par une résistance  $R_h$ , appelée résistance hydraulique ou résistance hydrodynamique. Elle correspond au rapport entre la perte de charge ( $\Delta P$ ) par unité de longueur et le débit  $Q$  du fluide : [53],[54],[55] :

$$\frac{\Delta P}{l} = R_h Q \quad (9)$$

Cette expression est similaire à la loi d'Ohm dans le domaine électrique ( $\Delta V = RI$ ) qui relie la différence de potentiel  $\Delta V$  entre deux points sur un fil électrique de résistance  $R$  parcouru par un courant  $I$ . La résistance hydraulique s'exprime en  $\text{Pa.s.m}^{-3}$  ou  $\text{kg.m}^{-4}\text{s}^{-1}$ .

La connaissance de la résistance hydraulique est importante pour caractériser les micro-canaux dans un système microfluidique. Cette dernière est proportionnelle à la viscosité du fluide et à la longueur du canal  $l$  et elle est inversement proportionnelle à la section du canal. La figure 11 rassemble les diverses expressions de  $R_h$  pour différentes sections de canal.



**Figure 11 : Expression de la résistance hydraulique  $R_h$  en fonction de la géométrie du canal et de la viscosité [55]**

La perte de charge dans les microsystèmes fluidiques dépend aussi de d'autres paramètres comme :

i) la longueur des microcanaux : plus celle-ci est grande, plus la perte de charge est importante,

ii) le diamètre hydraulique  $D_h$  qui est défini par :  $D_h = 4A/\lambda$  avec  $A$  l'aire de la section du canal et  $\lambda$  le périmètre du canal en contact avec le liquide : plus  $D_h$  est petit, plus la perte de charge est importante.

iii) la vitesse : plus elle est importante, plus les forces de frottement sont importantes, ce qui induit une perte de charge importante.

### 3.1.2. *Modes de fabrication et champs d'applications*

La réalisation des dispositifs microfluidiques s'appuie sur les techniques de micro-fabrication permettant de créer des réseaux intriqués et complexes dans un minimum d'espace. La méthode la plus répandue repose sur la fabrication d'un moule par lithographie [56]. En fonction des dimensions des canaux, les moules sont réalisés en résine ou en silicium. La cellule est ensuite obtenue en moulant un polymère réticulé [57]. Ces procédés de fabrications permettent de créer des canaux allant de la dizaine de microns à quelques millimètres.

Les systèmes microfluidiques se retrouvent dans de nombreuses applications tirant à la fois profit de la propriété physique des écoulements capillaires mais également des faibles volumes employés. Ces caractéristiques sont particulièrement intéressantes pour la miniaturisation dans des systèmes d'analyses chimiques ou biologiques [58],[59],[60].

## 3.2. Vers des cellules sans membrane

### 3.2.1. *Écoulement co-laminaire*

Dans les écoulements laminaires, les phénomènes de transports convectifs latéraux sont absents. Dans ces conditions, il est possible de faire circuler côte à côte plusieurs fluides miscibles sans que ces derniers ne se mélangent (figure 12). Cette propriété a été employée pour la synthèse de nanoparticules [61], pour la séparation de systèmes [62] ou encore pour des mesures de propriétés physicochimiques [63]. Au sein de ce type d'écoulement co-laminaire, le transport latéral est uniquement provoqué par les phénomènes diffusifs entre les deux fluides [64]. Ce mode d'écoulement conduit à la formation d'un système bi-phasique marqué par une interface liquide-liquide qui peut être perméable par des phénomènes de diffusion. Ces caractéristiques similaires à celles d'une membrane échangeuse d'ions, permettent ainsi d'obtenir une différence de potentiel entre deux solutions constituées d'espèces redox différentes. En utilisant des couples oxydo-réducteur adaptés, il est de cette façon possible de créer une cellule redox-flow dépourvue de membrane comme mis en évidence par certains travaux effectués au début des années 2000 [65].

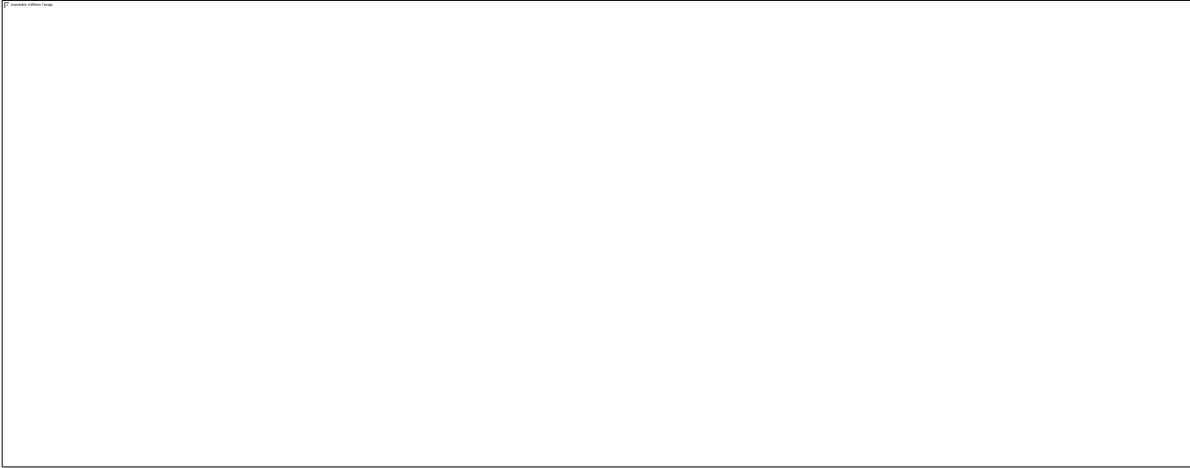


**Figure 12 : Système microfluidique permettant un écoulement co-laminaire (a). Image d'un écoulement co-laminaire de Polyéthylène Glycol Diacrylate (PEG-DA) avec marquage d'un des fluides à la Rhodamine (b) [ref]**

### 3.2.2. Les Cellules redox-flow vanadium microfluidique

Le premier exemple de système redox-flow microfluidique à avoir été proposé utilise les couples du vanadium [25]. Le dispositif est constitué d'une cellule en PDMS ou en Su-8 réalisée par lithographie, dotée d'un canal central d'une largeur de 2 mm pour une hauteur comprise entre 50  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  (figure 13a). Les électrodes de graphite sont déposées par évaporation sur un substrat de verre à partir d'un masque lithographié. Le graphite est employé pour limiter les réactions parasites avec l'eau. Les électrolytes sont constituées de solutions de V(II) et V(V) à 1M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 %. Le potentiel de circuit ouvert est compris entre 1,52 V et 1,59 V selon la dimension du canal soit une valeur proche de celle obtenue avec un système contenant une membrane et des électrodes de platine (1,67 V). Les mesures d'impédance donnent une résistance interne proche de 3  $\Omega$ , valeur en accord avec la conductivité des électrolytes et la surface des électrodes. Les courbes de polarisation (figure 13b) varient en fonction du débit et une densité de courant maximale de 80  $\text{mA}/\text{cm}^2$  est obtenue avec un débit de 25  $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces résultats démontrent que des cellules redox-flow fonctionnelles sans membrane échangeuse d'ions peuvent être fabriquées. Cependant, la géométrie inadaptée des électrodes employées et les débits importants (12,5  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) conduisent à un rendement très faible (0,1 %). Ce dernier peut atteindre 10 % dans un canal de 50  $\mu\text{m}$  à 0,07  $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  (1,4  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) au détriment de la densité de courant (10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Ce type de rendement est observé dans d'autres études proposant des géométries de cellules similaires [66]. Il faut aussi noter que l'utilisation d'écoulement co-laminaire présente certaines

limitations dues aux problèmes de diffusion au niveau de l'interface entre les deux électrolytes.

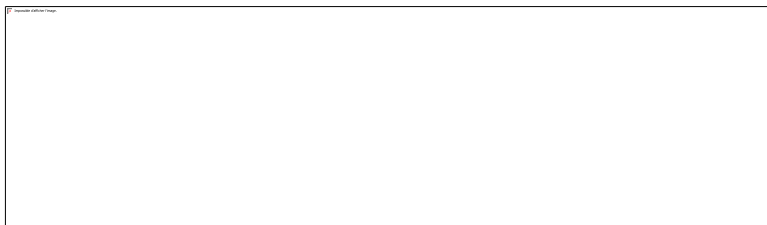


**Figure 13 : Schémas d'un cellule microfluidique au vanadium (a), courbes de polarisation des cellules de hauteur de canal 50 μm et 200 μm en fonction du débit (b)**

### 3.2.3. Pertes diffusives à l'interface

La quantité d'espèces traversant l'interface dépend à la fois de son coefficient de diffusion ( $D$ ), de la hauteur du canal ( $h$ ) ainsi que du temps de séjour dans la cellule. La figure 14 montre l'évolution de la zone d'interdiffusion dans une cellule microfluidique au vanadium. Ismailgov *et al.* [64] ont montré que la largeur de cette région pouvait être décrite par la relation (10) où  $y$  est la longueur de parcours moyen dans la cellule et  $U$  la vitesse de l'écoulement. Dans le cas de la cellule de Ferrigno [25],  $\Delta x$  est de 32 μm pour  $h = 200 \mu\text{m}$  et  $U = 12,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Si la zone d'interdiffusion est réduite par rapport à la distance entre les deux électrodes (1 mm), les dimensions de la cellule doivent être contrôlées de façon à éviter le mélange des électrolytes dans la région des électrodes, ce qui entrainerait une chute des performances de la cellule.

$$\Delta x = (Dhy/U)^{1/3} \quad (10)$$



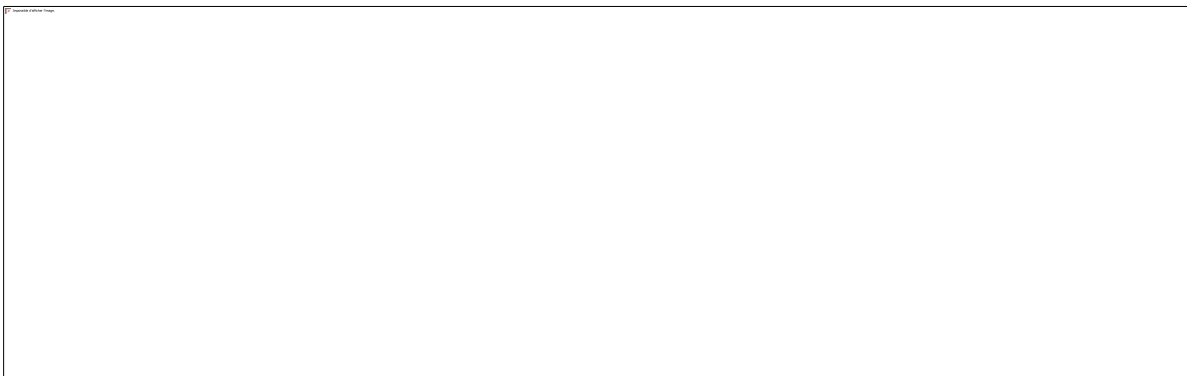
**Figure 14 : Région d'interdiffusion dans une cellule microfluidique au vanadium**

### 3.3. Les évolutions

#### 3.3.1. Géométries de cellules et électrode poreuses

Afin d'augmenter les performances des cellules microfluidiques, l'utilisation d'électrodes en carbone poreuses à l'instar de celles utilisées dans les systèmes redox-flow conventionnels a été explorée [67]. La géométrie de la cellule a également des conséquences importantes sur ses performances [68],[69]. Certaines études proposent des géométries de cellules maximisant l'utilisation des électrolytes [15] tandis que d'autres cherchent à réduire le phénomène d'interdiffusion avec par exemple un flux central destiné à collecter les espèces électroactives et éviter les phénomènes de contamination croisée [70].

Les simulations numériques effectuées par K. Deepak *et al.* indiquent qu'il est possible d'atteindre une efficacité maximale de 77 %, associée à des densités de courant comprises entre 100 et 200 mA/cm<sup>2</sup> pour un système V(V)/V(II) comprenant des électrodes poreuses en carbone [71]. L'architecture proposée est une cellule en « T », dans laquelle une alimentation latérale est privilégiée. Les électrolytes circulent alors à travers les électrodes réalisées en feutre de carbone (figure 15). Cette configuration permet une utilisation maximale des espèces électroactives et améliore donc le rendement. Les études expérimentales les plus récentes montrent qu'il est possible d'atteindre des densités de courant allant jusqu'à 300 mA/cm<sup>2</sup> grâce par exemple à l'emploi d'électrodes poreuses multi-couches [72]. Ces travaux montrent que les cellules microfluidiques permettent d'atteindre généralement des densités de courant de l'ordre de 150 mA/cm<sup>2</sup>, associées à des débits de 1 à 300 µL/min. Les systèmes microfluidiques au vanadium présentent des performances intéressantes et servent de systèmes de référence depuis une quinzaine d'années.



**Figure 15 : Exemples de géométries de cellules microfluidiques à électrode poreuses (a) [69] et (b) image MEB d'électrode poreuse en graphite (c) [73]**

### 3.3.2. Autres couples redox

Il est également possible de développer des cellules microfluidiques basées sur l'utilisation d'autres espèces chimiques. L'absence de membrane et l'utilisation de collecteurs de courant en carbone contraints les modifications de conception correspondant à un changement d'espèces électroactives ou d'électrolyte. Des cellules hybrides en présence d'une espèce en phase gazeuse peuvent être également réalisées. Braff *et al.* ont proposé le système hydrogène-bromure ou le dihydrogène gazeux est utilisé à l'anode [74] (figure 16). Dans ce système, les ions  $H^+$  formés lors de l'oxydation  $H_2$  à l'anode poreuse diffusent au sein de l'électrolyte vers la cathode, siège de la réaction de réduction de  $Br_2$ . Cette disposition permet de s'affranchir de la membrane échangeuse de proton qui est remplacée par l'écoulement laminaire de l'électrolyte support. Les auteurs ont montré que des densités de courant de 250 à 1800 mA/cm<sup>2</sup> en fonction de la concentration en  $Br_2$  (0,5 à 5 M) peuvent être atteintes ainsi que des puissances maximales de 0,750 W/cm<sup>2</sup> ( $Br_2$  5 M). Pour les concentrations les plus élevées en  $Br_2$ , le régime de transfert de masse n'est pas observé de façon significative. Les densités de courant obtenues à l'aide de ce dispositif sont similaires à celles obtenues sur des systèmes à membrane [75] mais les débits d'alimentation en oxydant sont huit fois inférieurs, correspondant donc à un rendement supérieur.

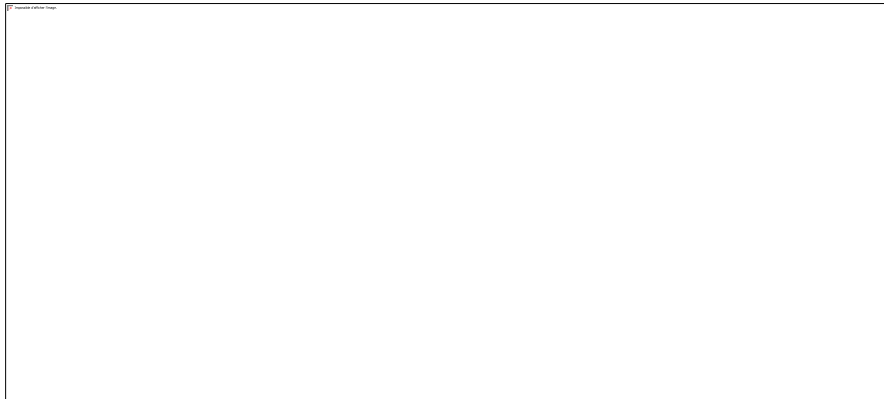


Figure 16 : Schémas d'une cellule microfluidique Hydrogène-Bromure [74]

## 3.4. Applications industrielles

La société Primus Power commercialise depuis 2015 des batteries redox-flow microfluidique destinées aux adaptations de puissances et à l'alimentation auxiliaire en milieu industriel. Leur modèle EnergyPod 2 (figure 17), est constitué de cellules microfluidiques sans

membranes, d'électrodes de titane et d'électrolytes Zinc-Bromure. Primus Power annonce une puissance nominale d'utilisation de 25 kW et d'une capacité de 5 h (125 kWh) avec une efficacité énergétique de 70%. Le dispositif complet a une masse de 4 200 kg pour un encombrement d'environ 6 m<sup>3</sup>. Les technologies employées, notamment l'absence de membrane et d'électrode poreuse permettent une durée de vie sans maintenance, estimée à 20 ans, dans une gamme maximale de température de -30°C à 50°C. Ce type de système est particulièrement adapté à la gestion de réseaux électriques à l'échelle d'un bâtiment et aux zones isolées. Si le poids et les dimensions des dispositifs sont adaptés au stockage stationnaire, la faible efficacité et la fenêtre de potentiel réduite du système Zn/Br réduite doivent être améliorées. Une alternative serait de mettre en œuvre des systèmes développés dans le cadre des batteries au Li-ion classique.

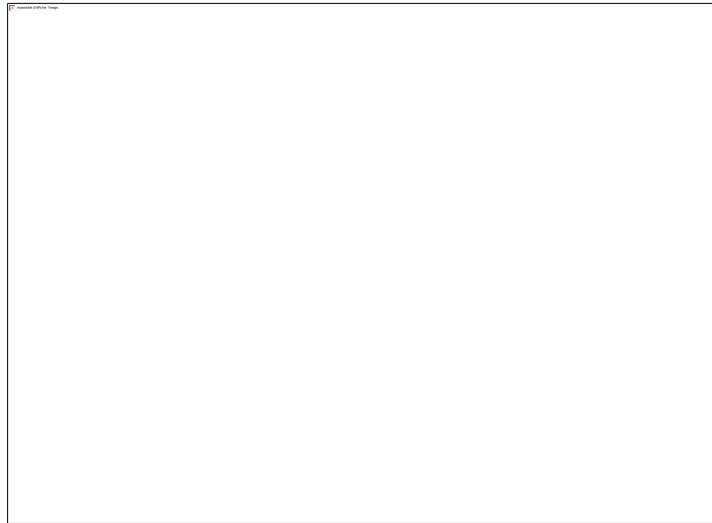


Figure 17 : EnergyPod 2 (2017) de Primus Power (Source : Primus Power)

#### 4. Le redox flow Li-ion

##### 4.1. Stockage Li-ion

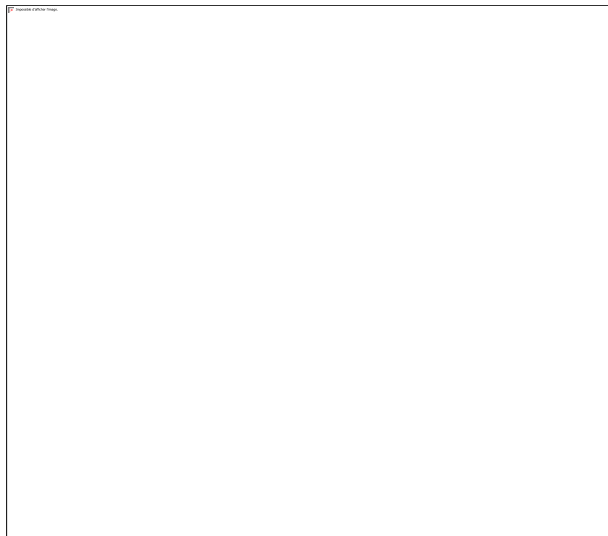
La technologie de stockage Li-ion a été développée à partir des années 80 par les travaux de Goodenough [76]. L'avantage des batteries Li-ion, par rapport aux autres formes de stockage électrochimique (alcaline, plomb-acide, nickel-hydrures, etc.), est leur densité d'énergie élevée et leur efficacité. Le Li-ion s'est progressivement imposé comme une solution privilégiée aux applications mobiles de faible puissance (téléphonie,...) et est désormais suffisamment fiable et



performant pour être employé dans des systèmes embarqués de forte puissance où le poids et l'encombrement sont limités (automobile, aérospatial...).

#### 4.1.1. Principe de fonctionnement

Le stockage dans les systèmes Li-ion repose sur la capacité de certains matériaux à insérer les ions  $\text{Li}^+$  au sein de leur structure (figure 18). L'insertion et la désinsertion d'ions  $\text{Li}^+$  sont respectivement compensées par la réduction et l'oxydation d'un cation métallique de la structure hôte. Ces deux réactions permettent d'utiliser à l'anode et à la cathode, un matériau d'insertion. Les électrodes sont séparées par une membrane échangeuse d'ion  $\text{Li}^+$  et sont immergées au sein d'un électrolyte liquide, ou parfois solide, assurant la mobilité des ions  $\text{Li}^+$ . Les matériaux d'insertion présentent la caractéristique de former au contact de l'électrolyte lors des premiers cycles d'utilisation une couche de l'ordre de  $20 \text{ \AA}$  [77] (Surface Electrolyte Interface, SEI). Cette interface intervient dans le mécanisme d'insertion/désinsertion du Lithium et a une influence importante sur les performances des batteries [78].



**Figure 18 : Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion de type Oxide-Graphite [32]**

#### 4.1.2. Exemples de matériaux et performances

Parmi les matériaux susceptibles d'insérer/désinsérer du  $\text{Li}^+$ , on trouve les composés lamellaires à base de cobalt comme  $\text{LiCoO}_2$ . Utilisé comme matériaux de batterie à partir de 1981, sa structure constituée de feuillets d'oxyde, permet à la fois l'insertion d'une quantité importante d'ions  $\text{Li}^+$  et

leur diffusion dans le matériau [76]. La capacité de  $\text{LiCoO}_2$  est généralement située entre 150 et 160 mAh/g. D'autres éléments de transition tel que Ni ou Mn conduisent au même genre de structures et de propriétés [79],[80],[81], [79]. Cependant, certains de ces matériaux présentent une limitation relative à la stabilité de la structure en particulier lorsque le taux d'insertion est inférieur à  $x = 0,5$ . L'utilisation de phases lamellaires à cations mixtes de type  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  permettent une plus grande stabilité structurelle pour les taux d'insertion inférieurs à 0,5 faisant passer les capacités typiques de 160 mA/g à environ 200 - 220 mA/h [82],[83]. Parmi les autres matériaux couramment rencontrés, nous pouvons également mentionner  $\text{LiFePO}_4$  [84] ou  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [85].

## 4.2. Les cellules à suspensions de matériaux Li-ion

Afin d'améliorer l'efficacité et la densité d'énergie des systèmes redox-flow, des travaux ont proposé de réaliser des systèmes hybrides en s'inspirant des batteries au lithium et des dispositifs redox-flow classiques.

### 4.2.1. Redox flow Li-métal

Les premiers exemples étudiés utilisent une électrode en lithium métal et une électrode carbonée alimentée par une solution contenant des espèces oxydo-réductrices dissoutes [87]. Cette architecture de batterie redox-flow permet de s'affranchir du réservoir anodique en le remplaçant par une électrode soluble (figure 19). L'anode en Li-métal est protégée du milieu aqueux par une membrane de structure NASICON. Le catholyte utilisé est composé de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  à 0,1 M. Avec un débit de catholyte compris entre 0,16 et 0,41 ml/min, les auteurs obtiennent une tension à circuit ouvert variant de 3,48 V à 3,52 V. A débit nul, le potentiel de cellule décroît rapidement à partir de sa valeur initiale de 3,37 V. Les puissances mesurées en régime de décharge sont de l'ordre de 20 mW/cm<sup>2</sup> en écoulement contre 10 mW/cm<sup>2</sup> à débit nul. La chute ohmique liée à la mise en œuvre d'une membrane séparatrice est toutefois considérée comme le principal facteur limitant de ce système. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique mettent en évidence une résistance de 7,1  $\Omega\text{cm}^2$  pour l'électrolyte contre 129  $\Omega\text{cm}^2$  pour la membrane. L'utilisation d'une alimentation continue permet d'obtenir une densité de puissance constante avec une efficacité coulombienne de plus de 98 %, qui est indépendante du cyclage. Ces premiers travaux confirment la pertinence des systèmes redox-flow hybrides à anode Lithium. Des recherches ultérieures ont été réalisées sur des systèmes similaires mettant en œuvre des électrolytes organiques [88].

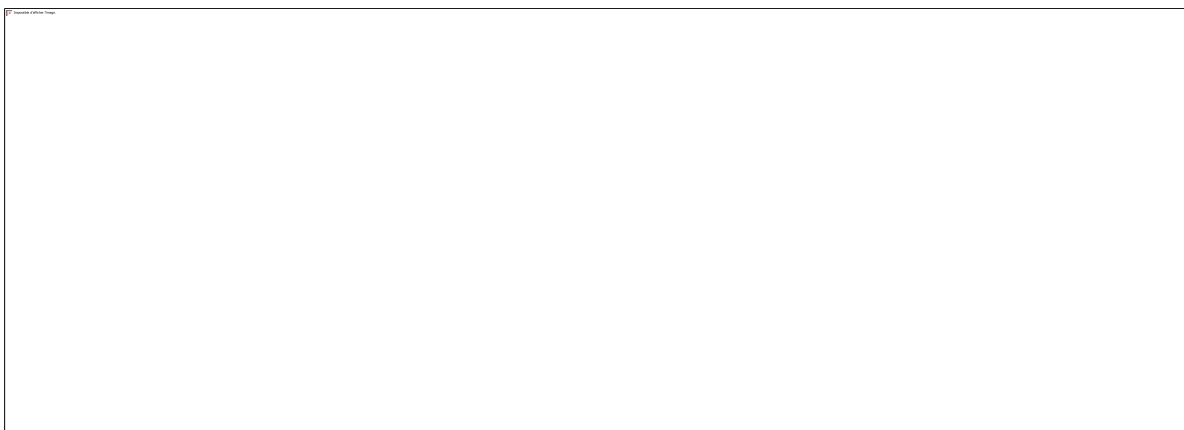


**Figure 19 : Schéma de fonctionnement d'une batterie redox-flow hybride (Li-Métal) [86]**

#### 4.2.2. Médiateur redox

Cependant, les limitations liées à l'usage d'espèces dissoutes sont toujours présentes. Pan *et al.* proposent une alternative grâce à l'utilisation d'un matériau d'insertion ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ) en tant que réservoir de charge dans une batterie Li-métal [89] (figure 20a). Le transfert électronique est assuré par un couple d'espèces électrochimiques jouant le rôle de médiateur. Le matériau  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  (LTO) a une capacité spécifique équivalente à une solution de concentration 22,5 M ce qui représente environ 10 fois la capacité des électrolytes aqueux les plus concentrés. La batterie est constituée d'un compartiment contenant à la fois l'espèce médiatrice (cobaltocène  $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}^{*2}$ ) et des particules de LTO (20 nm) déposées sur une couche d'alumine mésoporeuse. Le médiateur s'oxyde ou se réduit successivement à la surface de l'électrode et à la surface du LTO comme décrit dans la figure 20b, véhiculant ainsi les électrons pour permettre la lithiation ( $\text{CoCp}_2$  à 1,90 V / Li) ou la délithiation ( $\text{CoCp}_2$  à 1,36 V / Li) de LTO. Dans cette configuration, la capacité de la batterie dépend de la concentration en particules de LTO dans le réservoir. Le courant produit par la batterie dépend principalement de la concentration et du coefficient de diffusion du médiateur. Cependant, le médiateur  $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}^{*2}$  présente un écart de 0,54 V entre son potentiel d'oxydation et de réduction ce qui impacte le potentiel de la cellule. Pour remédier à ce phénomène, les auteurs combinent le  $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}^{*2}$  au Chromocène ( $\text{CrCp}^{*2}/\text{CrCp}_2$ ). En effet, le  $\text{CrCp}^{*2}$  permet la lithiation de LTO à 1,83 V / Li (figure 20b). Cette solution accroît la complexité du système, d'autant que le coefficient de diffusion de Cr est inférieur à celui de  $\text{CoCp}_2/\text{CoCp}^{*2}$  ( $1,54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  contre  $2,52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Par ailleurs, l'architecture de l'électrode constituée de

nanoparticules de LTO sur un support d'alumine poreux ne semble pas propice à des capacités et des densités de courant élevées puisqu'il est difficile de connaître la proportion de particules réellement accessibles à l'électrolyte et la diffusion des médiateurs au sein de la porosité. En effet, les densités obtenues dans cette étude sont de l'ordre 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. D'autres études ont été menées avec d'autres matériaux d'insertions et d'autres espèces médiatrices avec des résultats similaires [90]. L'emploi d'énergie lumineuse a également été proposé pour favoriser la délithiation. [91]

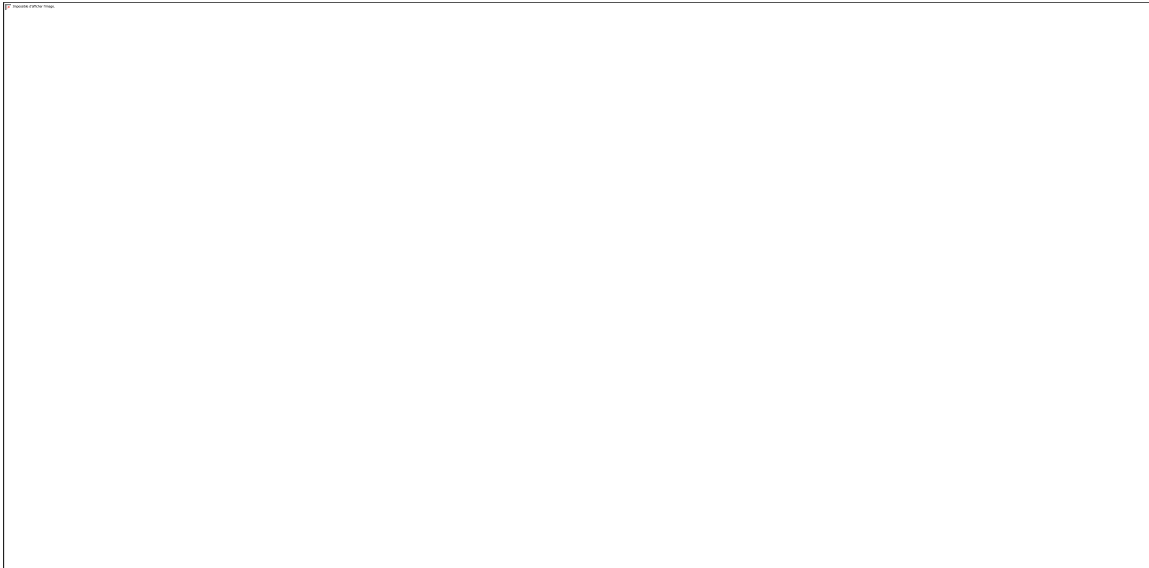


**Figure 20 : Schéma d'une batterie TiO<sub>2</sub>/Li<sup>0</sup> à médiateur (a), Mécanisme d'insertion de Li<sup>+</sup> par la mise en œuvre d'espèces médiatrices [89]**

#### 4.2.3. *Systèmes à suspensions*

Pour pallier les inconvénients précédents, Duduta *et al.* ont proposé une nouvelle approche mettant en œuvre des suspensions contenant le matériaux d'insertion de taille micrométrique et des particules de carbone pour assurer le transport des électrons dans la suspension. Ces suspensions sont utilisées dans une cellule contenant une membrane échangeuse d'ion Li<sup>+</sup> (figure 21a). Les matériaux utilisés sont LiFePO<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub> (2,9 μm), LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>2</sub> pour le compartiment cathodique et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (2,7 μm) pour le compartiment anodique. Différents types de particules de graphite sont utilisées pour assurer une bonne conductivité électronique. Les suspensions sont réalisées dans une solution contenant LiPF<sub>6</sub> (1,0 M) dans le diméthyle carbonate. En fonction des conditions expérimentales, les pâtes présentent des viscosités variées (figure 21b) allant de 0,5 à 1000 Pa.s en fonction de la vitesse d'écoulement [92]. Ces suspensions permettent d'atteindre des capacités de l'ordre de 200 à 500 Wh/l, pour des concentrations massiques variant de 20 à 40%, ce qui est largement supérieur aux résultats obtenus dans le cas de suspension contenant des sels de vanadium (50 à 100 Wh/l). Les mesures de capacité effectuées sur les suspensions de LiCoO<sub>2</sub> avec

une concentration massique de 22,6 % sont de l'ordre de 140 mAh/g (4,7 V / Li), tandis que les suspensions de  $\text{LiTiO}_{12}$  à 20 % massique atteignent 170 mAh/g (1,55 V / Li). Les capacités de ces suspensions s'avèrent proches de celles obtenues dans les systèmes Li-ion conventionnels (160 mA/g pour LCO). La tension de cellule correspondante à cette combinaison atteint 3,15 V soit le double d'un système redox-flow aqueux. Ces performances encourageantes ont donné lieu à d'autres études qui ont portées en particulier sur l'optimisation des suspensions [90]. La conductivité des suspensions est assurée par la formation de réseaux continus entre les particules de graphites induis par le cisaillement crée lors de leur écoulement. Ce type de suspension présente un comportement visqueux complexe qui joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de ces dispositifs que nous nous proposons de détailler par la suite.

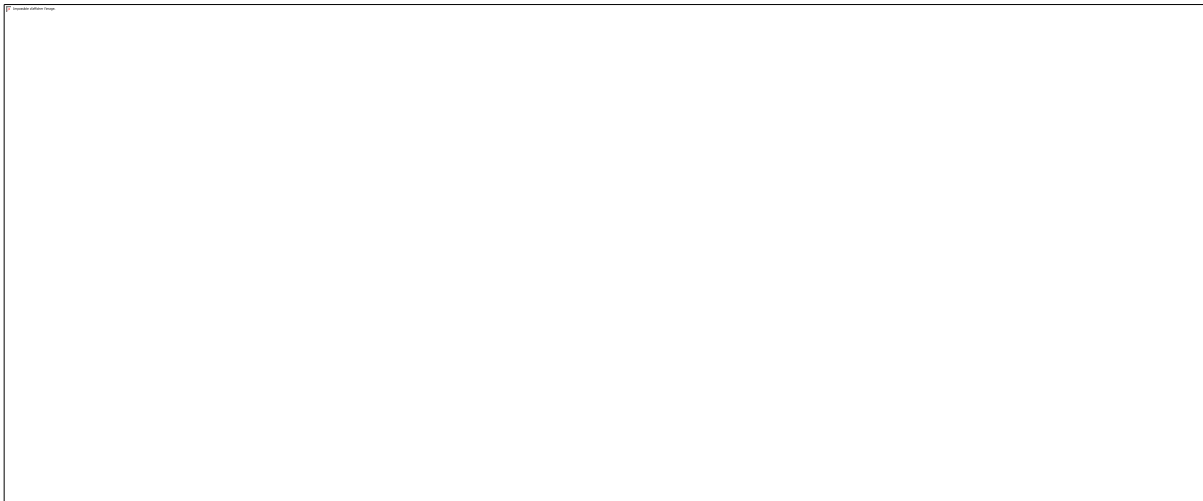


**Figure 21 : Schéma d'une batterie à circulation utilisant des suspensions de matériaux d'insertions (a), suspension conductrice à base de  $\text{LiCoO}_2$  et de graphite (b) [27]**

#### 4.2.4. *Caractéristiques des suspensions à base de carbone*

En 2013, Youssry *et al.* ont étudié le comportement de suspensions de particules de carbone conductrices et en particulier l'évolution de leur conductivité en fonction de la contrainte de cisaillement [93]. La percolation entre les particules de carbone dépend à la fois de leur fraction volumique mais également de la structure des agglomérés dans la suspension. Les mesures de spectroscopie d'impédance sous gradient de cisaillement montrent une évolution importante de la conductivité. La figure 22a rassemble les spectres d'impédance obtenus dans le cas d'une suspension contenant du Ketjen Black (KB) qui présente une structure ramifiée. A cisaillement nul,

la suspension présente une conductivité maximale due à une connectivité maximale entre les particules de carbone. De 0,01 à 0,1 s<sup>-1</sup>, la conductivité augmente de façon significative puis diminue pour les valeurs de cisaillement supérieures à 10 s<sup>-1</sup>. Cette variation est attribuée à une série de réarrangements des agglomérats de KB. Dans la figure 22b, sont discutés l'évolution de l'état d'agglomération de la suspension en fonction des valeurs de conductivité et de viscosité. En l'absence de cisaillement, la suspension est représentée par un réseau tridimensionnel continu de particules de KB (région I), ce qui conduit à une conductivité maximale de l'ordre de 10<sup>-2</sup> mS.cm<sup>-1</sup>. La région II, qui correspond au minimum de conductivité (4 x 10<sup>-3</sup> mS.cm<sup>-1</sup>), est associée à la rupture de ce réseau tridimensionnel (I). L'augmentation de la conductivité observée à partir de  $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$  s'explique par une diminution progressive de la dimension des agglomérats (III et IV) qui conduit à la formation de réseau tridimensionnel locaux « dynamique ». Le comportement de ces suspensions se révèle particulièrement intéressant puisque l'augmentation du cisaillement conduit à la fois à la baisse de la viscosité et à une augmentation de la conductivité ce qui est favorable au fonctionnement des systèmes redox-flow. La fraction volumique nécessaire à la l'obtention de chemins de conduction continus dans la suspension dépend en particulier de la concentration en particules de carbone et leur dimension et morphologie. A ce jour, plusieurs études portent sur ces aspects [94].



**Figure 22 : Spectrométrie d'impédance électrochimique d'une suspension de Ketjen Black (KB) de fraction  $\phi = 0,021$  à différents taux de cisaillements (a) Etat d'agglomération, conductivité ( $\Sigma$ ) et viscosité ( $\eta$ ) d'une suspension de KB en fonction du taux de cisaillement (b) [93]**

#### 4.2.5. Batteries à suspensions sans carbone

Récemment, Aaron *et al.* ont proposé la première batterie à suspension ne contenant pas de

particules de carbone [95]. Le transfert électronique est assuré lors du contact entre les particules dispersées et les électrodes métalliques sous la forme de fil à l'intérieur de compartiments agités (figure 23a). Les matériaux d'insertion mis en œuvre sont  $\text{LiCoO}_2$  comme matériaux de positive et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  comme matériaux de négative. Comparés aux travaux de Duduta, les particules utilisées présentent des dimensions nanométriques, choix qui permet d'obtenir une meilleure stabilité des suspensions et une mobilité accrue des particules. Les mesures électrochimiques réalisées mettent en évidence une forte dégradation des performances des deux matériaux lors du cyclage. La capacité de  $\text{LiCoO}_2$  est diminuée de 50 % après 3 cycles (figure 23b). Ceci peut s'expliquer par la formation à la surface des particules d'une SEI à l'interface avec l'électrolyte, due à une réactivité trop importante du matériau vis-à-vis de l'électrolyte. Cette dernière se forme très rapidement compte tenu des dimensions réduites des particules mises en jeu.

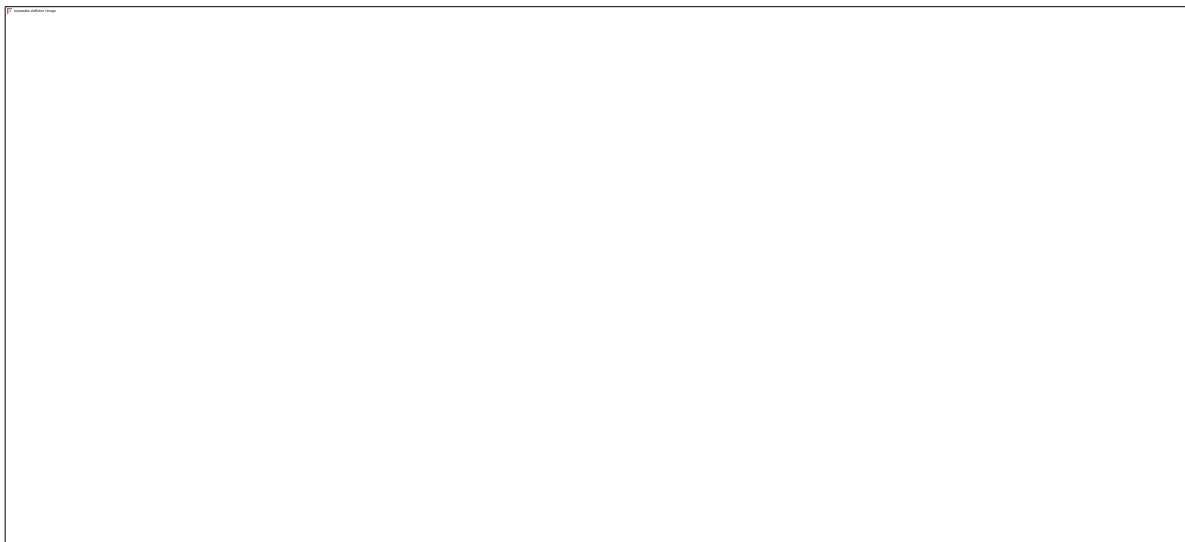


**Figure 23 : Schéma d'une batterie à suspensions agitées (a) Comportement en cyclage de particules de  $\text{LiCoO}_2$  (b)**

La rhéologie de ces suspensions a été étudiée et les valeurs pour  $\text{LiTiO}_{12}$  et LCO sont identiques pour une même fraction volumique. Pour des concentrations volumiques de 5 à 20 %, les viscosités des suspensions varient de  $1,3 \times 10^{-2}$  à  $5,0 \times 10^{-1}$  Pa.s (pour une viscosité d'électrolyte support de  $2 \times 10^{-3}$  Pa.s). Dans l'objectif d'utiliser ces suspensions dans des dispositifs de redox flow, il faudrait déterminer la fraction volumique de particules présentant le meilleur compromis entre la viscosité et la capacité de stockage.

Les mesures de voltammétrie cyclique réalisées sur une suspension de LCO (figure 24a) mettent en évidence un courant positif à partir de 3,9 V / Li correspondant au potentiel de

désinsertion de LCO en conditions classiques. A la différence de particules fixées à l'électrode, aucun contrôle diffusionnel n'est observé et le courant apparaît fortement bruité. Ces phénomènes sont associés à une fréquence de collision variable et trop faible des particules pour correspondre à un courant limite de diffusion. La région de potentiel au-delà de 4V/Li est également le siège des réactions de dégradation de l'électrolyte qui conduit à un courant non négligeable dans ces conditions. L'intensité de la vague de réduction présente à 3,8 V / Li est significativement plus faible. Les auteurs attribuent cette différence à la fréquence de collision des particules oxydées lors du balayage positif. Ces dernières sont présentes en quantité inférieure dans la suspension. Pourtant, l'allure des vagues observées est caractéristique d'une espèce en solution. Il paraît plus probable que ce courant de réduction observé soit en réalité lié à la réinsertion de  $\text{Li}^+$  au sein des particules de LCO adsorbées à la surface de l'électrode. Les chronoampérométries (4,3 V / Li) de la figure 24b représentent les variations de courant observées à 4,3 V / Li dans le cas d'une suspension et de l'électrolyte. Au-delà de 20 s, la contribution issue de la formation de la double couche est considérée comme négligeable. La différence de courant entre les deux mesures devient alors constante (0,107 mA) et correspond à la réaction de désinsertion de  $\text{Li}^+$ . Ces mesures confirment la possibilité de charger et dans une moindre mesure de décharger un matériau d'insertion présent en solution, ce qui représente une étape majeure dans la réalisation de batteries redox-flow Li-ion à suspension sans carbone.



**Figure 24 : Voltamogramme à 5 mV/s sur une suspension de  $\text{LiCoO}_2$  (10 % vol.) (a) Chronoampérométries à 4,3 V / Li d'une suspension de LCO (10 % vol.) et de l'électrolyte support (b)**



## 5. Conclusions et objectifs des travaux de thèse

Dans ce travail nous proposons d'associer les bénéfices de différentes approches décrites dans ce chapitre afin de développer un système redox-flow plus performant. Le premier axe de recherche consiste à utiliser des matériaux d'insertion de type Li-ion afin d'obtenir des rendements et des densités d'énergie importants. Les systèmes basés sur des espèces en solution comme les sels de vanadium présentent un rendement pratique de 70% contre plus de 95% pour les batteries Li-ion. Si on s'intéresse à la densité d'énergie, elle est de 50 Wh/kg pour les systèmes au vanadium et de 160 Wh/kg avec les matériaux d'insertion.

L'utilisation de ce type de matériaux au sein d'un système redox-flow nécessite la préparation de suspensions stables comportant une densité d'énergie importante (supérieure à 50 Wh/Kg) et une viscosité adaptée à une mise en circulation (inférieure à 20 mPa.s). Pour ces raisons, nous avons choisi de réaliser des suspensions sans ajout de carbone afin de simplifier leur formulation et pouvoir disperser plus de matière active. Les suspensions seront réalisées en milieux aqueux afin de diminuer les contraintes expérimentales liées à l'emploi de solvant organique en conditions strictement anhydres. Ces études feront l'objet du Chapitre II : Synthèse contrôlée de  $\text{LiCoO}_2$ , propriétés électrochimiques et comportement en suspension

En l'absence de carbone, le fonctionnement d'un dispositif redox-flow à suspension repose par conséquent sur le transfert électronique survenant lors du contact entre les particules en suspension et les électrodes de la cellule. Cette approche nécessite de développer une méthode de caractérisation électrochimique permettant d'étudier ces collisions. Ce travail fera l'objet du Chapitre III : Caractérisation des suspensions de LCO par la détection électrochimique de collision

L'utilisation de membranes échangeuses d'ions représente une limitation technique et économique à la production de systèmes de stockage électrochimique à grande échelle peu coûteux. Le recours aux principes de la microfluidique permet de réaliser des systèmes redox-flow sans membrane grâce à un écoulement co-laminaire des électrolytes. Le troisième axe de travail portera sur la fabrication, la modélisation et l'étude expérimentale des systèmes redox-flow microfluidiques en vue d'une utilisation avec les suspensions préparées au chapitre II. Ces travaux seront détaillés dans le Chapitre III : Systèmes redox-flow à suspensions en cellules microfluidiques

## 6. Références bibliographiques

- [1]. Dursun B, A. B., The contribution of wind-hydro pumped storage systems in meeting Turkey's electric energy demand. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, (14), 1979.
- [2]. Díaz-gonzález, F.; Sumper, A.; Gomis-bellmunt, O.; Villafáfila-robles, R., A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16 (4), 2154-2171.
- [3]. Skyllas-Kazacos, M., "SECONDARY BATTERIES – FLOW SYSTEMS, Vanadium Redox-Flow Batteries. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **2009**, 444-453.
- [4]. Rydh, C. J., Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage. **1999**.
- [5]. Weber, A. Z.; Mench, M. M.; Meyers, J. P.; Ross, P. N.; Gostick, J. T.; Liu, Q., Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41 (10), 1137-1164.
- [6]. Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F., Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 29, 325-335.
- [7]. Joerissen, L.; Garche, J.; Fabjan, C.; Tomazic, G., Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources* **2004**, 127 (1-2), 98-104.
- [8]. Posner, A. M., *Fuel* **1955**, 34 (3).
- [9]. Lawrence, H. T., Electrically rechargeable redox flow cells. *NASA Lewis Research Center* **1974**.
- [10]. L. H. Thaller, Proc. Symp. Load Leveling., *Electrochem. Soc. Proc.* **1977**, 77-4, 353-357.
- [11]. R. F. Savinell, D. A. P., *Proc. 16th Intersoc. Energy Conu. Eng. Conf.*, **1981**, 1, 817.
- [12]. M. A. Reid, R. F. G., *Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage* **1977**.
- [13]. D. W. Shibley, R. F. G., *U.S. Patent 707 124* **1976**.
- [14]. J. S. Ling and J. Charleston, *NASA Tech. Mem.* **1980**.
- [15]. J. A. Trainham, J. N., *Electrochim. Acta* **1981**, 26, 455.
- [16]. Weaver, R. D., *Final Rep., Stanford Res. Inst.*, **1976**.
- [17]. N. H. Hagedorn, *Proc. 16th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, **1981**, 1, 805.
- [18]. N. H. Hagedorn, L. H. T., *Power Sources 8* **1981**, 227.
- [19]. K. Nozaki, H. K., A. Negishi, T. Ozawa, *Proc. 18th. Zntersoc. Energy Conu. Eng. Conf.*, **1983**, 4, 1641.
- [20]. O. Hamamoto, M. T., M. Yoshitake, H. Misaki, *Proc. 20th Energy Conv. Eng. Conf.*, **1985**, 2, 298.
- [21]. Leung, P.; Li, X.; Ponce de León, C.; Berlouis, L.; Low, C. T. J.; Walsh, F. C., Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances* **2012**, 2 (27), 10125-10125.
- [22]. Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M. A., New All-Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, 133 (5), 1057-1057.
- [23]. Parasuraman, A.; Mariana, T.; Menictas, C.; Skyllas-kazacos, M., Electrochimica Acta Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta* **2013**, 101, 27-40.
- [24]. Jiang, B.; Wu, L.; Yu, L.; Qiu, X.; Xi, J., A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science* **2016**, 510, 18-26.
- [25]. Ferrigno, R.; Stroock, A. D.; Clark, T. D.; Mayer, M.; Whitesides, G. M., Membraneless

- Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow. *Science* **2002**, *2*, 12930-12931.
- [26]. Arribas, B. N.; Melício, R.; Teixeira, J. G.; Mendes, V. M. F., Vanadium Redox Flow Battery Storage System Linked to the Electric Grid Key words. **2016**, (14).
- [27]. Duduta, M.; Ho, B.; Wood, V. C.; Limthongkul, P.; Brunini, V. E.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M., Semi-solid lithium rechargeable flow battery. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1* (4), 511-516.
- [28]. Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T. M., Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3* (1), 1-22.
- [29]. Skyllas-Kazacos, M.; Chakrabarti, M. H.; Hajimolana, S. A.; Mjalli, F. S.; Saleem, M., Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158* (8), R55-R55.
- [30]. Skyllas-kazacos, M.; Kazacos, G.; Poon, G.; Verseema, H., Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. **2010**, (October 2009), 182-189.
- [31]. Reed, D.; Thomsen, E.; Li, B.; Wang, W.; Nie, Z.; Koeppel, B.; Sprenkle, V., Performance of a low cost interdigitated flow design on a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery. *Journal of Power Sources* **2016**, *306*, 24-31.
- [32]. Zhao, Y.; Ding, Y.; Li, Y.; Peng, L.; Byon, H. R.; Goodenough, J. B.; Yu, G., A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage. *Chemical Society reviews* **2015**, *44* (22), 7968-7996.
- [33]. Skyllas-Kazacos, M.; Cao, L.; Kazacos, M.; Kausar, N.; Mousa, A., Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery a Review. *ChemSusChem* **2016**, *9* (13), 1521-1543.
- [34]. Roe, S.; Menictas, C.; Skyllas-Kazacos, M., A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (1), A5023-A5028.
- [35]. Darling, R. M.; Gallagher, K. G.; Kowalski, J. A.; Ha, S.; Brushett, F. R., Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (11), 3459-3477.
- [36]. Grid Energy Storage, U.S. Department of Energy, 2013. <http://energy.gov/oe/downloads/grid-energy-storage-december-2013>.
- [37]. Ha, S.; Gallagher, K. G., Estimating the system price of redox flow batteries for grid storage. *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 122-132.
- [38]. Duan, W.; Vemuri, R. S.; Milshtein, J. D.; Laramie, S.; Dmello, R. D.; Huang, J.; Zhang, L.; Hu, D.; Vijayakumar, M.; Wang, W.; Liu, J.; Darling, R. M.; Thompson, L.; Smith, K.; Moore, J. S.; Brushett, F. R.; Wei, X., A symmetric organic-based nonaqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (15), 5448-5456.
- [39]. W. Wang, V. S., Energy storage: redox flow batteries go organic. *Nat. Chem. Commun.* **2016**, (8), 204-206.
- [40]. Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* **2004**, (104), 4303-4418.
- [41]. Soloveichik, G. L., System and method for electrochemical energy conversion and storage'. **2012**, *US Patent 8338055 B2*.
- [42]. D.R. García, P. G. R., P.L. Cabot, Design of New Electroactive Fluids for Redox Flow Batteries Based on Quinones. *Universitat de Barcelona* **2014**.
- [43]. Leung, P.; Shah, A. A.; Sanz, L.; Flox, C.; Morante, J. R.; Xu, Q.; Mohamed, M. R.; Ponce de León, C.; Walsh, F. C., Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *Journal of Power Sources* **2017**, *360*, 243-283.

- [44]. Janoschka, T.; Martin, N.; Martin, U.; Friebe, C.; Morgenstern, S.; Hiller, H.; Hager, M. D.; Schubert, U. S., An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials. *Nature* **2015**, 527 (7576).
- [45]. Liu, T.; Wei, X.; Nie, Z.; Sprenkle, V.; Wang, W., A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (3).
- [46]. M. H. Chakrabarti, F. S. M., I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori and C. T. J. Low, *Sustainable Energy Rev* **2014**, (30), 254.
- [47]. S. Zhang, J. S., X. Zhang, J. Xin, Q. Miao and J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, (43), 7838.
- [48]. Schaltin, S.; Li, Y.; Brooks, N. R.; Sniekers, J.; Vankelecom, I. F. J.; Binnemans, K.; Franssaer, J., Towards an all-copper redox flow battery based on a copper-containing ionic liquid. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (2), 414-417.
- [49]. Whitesides, G. M., The origins and the future of microfluidics. *Nature* **2006**, 442 (7101), 368-373.
- [50]. Etienne Guyon, J. P. H., Luc Petit, *Hydrodynamique physique.* **2012**, 3.
- [51]. Kutter, J. P., Current developments in electrophoretic and chromatographic separation methods on microfabricated devices. *Trac-Trends in Analytical Chemistry of Materials* **2000**, (19), 352.
- [52]. Noakes, C. S., Andrew, An Introduction to Fluid Mechanics. *University of Leeds* **2009**.
- [53]. Ajdari, A., Steady flows in networks of microfluidic channels: Building on the analogy with electrical circuits. *Comptes Rendus Physique* **2004**, 5 (5), 539-546.
- [54]. Dutkowski, K., Experimental investigations of Poiseuille number laminar flow of water and air in minichannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2008**, 51 (25-26), 5983-5990.
- [55]. Bruus, H., *Theoretical Microfluidics.* **2008**.
- [56]. A. Manz, D. J. H., E. M. J. Verpoorte, J. C. Fettinger, A. Paulus, H. Ludi, H.M. Widmer, Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems - capillary electrophoresis on a chip. *Journal of Chromatography A* **1992**, 593, 253-258.
- [57]. E. Guyon, J. P. H., L. Petit., *Hydrodynamique physique.* **2000**.
- [58]. Kuswandi, B.; Huskens, J.; Verboom, W., Optical sensing systems for microfluidic devices : A review. **2007**, 1, 141-155.
- [59]. Fiorini, G. S.; Chiu, D. T., Disposable microfluidic devices : fabrication, function, and application. **2005**, 446 (March), 429-446.
- [60]. Andersson, H.; Berg, A. V. D., Microfluidic devices for cellomics : a review. **2003**, 92, 315-325.
- [61]. Song, Y.; Hormes, J.; Kumar, C. S. S. R., Microfluidic synthesis of nanomaterials. *Small* **2008**, 4 (6), 698-711.
- [62]. Weigl, B. H.; Yager, P., Microfluidic Diffusion-Based Separation and. **1999**, 283 (January).
- [63]. Guillot, P.; Panizza, P.; Salmon, J.-b.; Colin, A.; Bruneau, C.-h.; Colin, T.; Joanicot, M., Viscosimeter on a Microfluidic Chip Viscosimeter on a Microfluidic Chip. *Society* **2006**, (6), 6438-6445.
- [64]. Ismagilov, R. F.; Stroock, A. D.; Kenis, P. J. a.; Whitesides, G.; Stone, H. a., Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. *Applied Physics Letters* **2000**, 76 (2000), 2376-2378.
- [65]. Choban, E., Microfluidic fuel cell based on laminar flow. *Journal of Power Sources* **2004**, 128, 54-60.

- [66]. Salloum, K. S.; Posner, J. D., A membraneless microfluidic fuel cell stack. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (3), 1229-1234.
- [67]. Chakrabarti, M. H.; Brandon, N. P.; Hajimolana, S. A.; Tariq, F.; Yufit, V.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A.; Low, C. T. J.; Aravind, P. V., Application of carbon materials in redox flow batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 150-166.
- [68]. Darling, R. M.; Perry, M. L., The Influence of electrode and channel configurations on flow battery performance. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161* (9), A1381-A1387.
- [69]. Goulet, M. A.; Kjeang, E., Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion. *Journal of Power Sources* **2014**, *260*, 186-196.
- [70]. Salloum, K. S.; Posner, J. D., Counter flow membraneless microfluidic fuel cell. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (19), 6941-6944.
- [71]. Krishnamurthy, D.; Johansson, E. O.; Wook, J.; Kjeang, E., Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (23), 10019-10031.
- [72]. Li, L.; Nikiforidis, G.; Leung, M. K. H.; Daoud, W. A., Vanadium microfluidic fuel cell with novel multi-layer flow-through porous electrodes: Model, simulations and experiments. *Applied Energy* **2016**, *177*, 729-739.
- [73]. Moore, S.; Sinton, D.; Erickson, D., A plate-frame flow-through microfluidic fuel cell stack. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (22), 9481-9487.
- [74]. Braff, W. A.; Bazant, M. Z.; Buie, C. R., Membrane-less hydrogen bromine flow battery. *Nature Communications* **2014**, *4*, 1-6.
- [75]. Cho, K. T. e. a., High performance hydrogen/bromine redox flow battery for grid-scale energy storage. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1806-A1815.
- [76]. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B.,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics* **1981**, *3-4* (C), 171-174.
- [77]. Bryngelsson, H.; Stjern Dahl, M.; Gustafsson, T.; Edstr, K., How dynamic is the SEI ? **2017**, (December 2007).
- [78]. Verma, P.; Maire, P.; Novák, P., Electrochimica Acta Review article A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332-6341.
- [79]. Kim, D. K.; Muralidharan, P.; Lee, H. W.; Ruffo, R.; Yang, Y.; Chan, C. K.; Peng, H.; Huggins, R. A.; Cui, Y., Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium ion battery cathodes. *Nano Letters* **2008**, *8* (11), 3948-3952.
- [80]. Franger, S.; Bach, S.; Pereira-ramos, J. P.; Baf, N., Highly rechargeable  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  d oxides synthesized via low temperatures techniques. *Journal of Power Sources* **2001**, *98*, 344-348.
- [81]. Molenda, J.; Kucza, W., Transport properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . **1999**, *117* (3), 41-46.
- [82]. Arrebola, J. C.; Caballero, Á.; Hernán, L.; Morales, J., Aqueous Rechargeable Lithium Battery Based on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel with Promising Performance. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 7854-7857.
- [83]. Myung, S.-t.; Komaba, S.; Hirosaki, N.; Hosoya, K.; Kumagai, N., Improvement of structural integrity and battery performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  by Al and Ti doping. **2005**, *146*, 645-649.
- [84]. Li, J.; Armstrong, B. L.; Kiggans, J.; Daniel, C.; Wood, D. L., Optimization of  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticle suspensions with polyethyleneimine for aqueous processing. *Langmuir* **2012**, *28*, 3783-3790.
- [85]. Belharouak, I.; Koenig, G. M.; Amine, K., Electrochemistry and safety of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and graphite anodes paired with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications.

*Journal of Power Sources* **2011**, 196 (23), 10344-10350.

[86]. Lu, Y.; Goodenough, J. B.; Kim, Y., Aqueous cathode for next-generation alkali-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (15), 5756-5759.

[87]. Xu, N.; Li, X.; Zhao, X.; Goodenough, J. B.; Huang, K., A novel solid oxide redox flow battery for grid energy storage. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (12), 4942-4942.

[88]. Hamelet, S.; Larcher, D.; Dupont, L.; Tarascon, J. M., Silicon-Based Non Aqueous Anolyte for Li Redox-Flow Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, 160 (3), A516-A520.

[89]. Pan, F.; Huang, Q.; Huang, H.; Wang, Q., High Energy Density Redox Flow Lithium Battery with Unprecedented Voltage Efficiency. *Chemistry of Materials* **2016**, acs.chemmater.5b04558-ac.chemmater.5b04558.

[90]. Huang, Q.; Li, H.; Grätzel, M.; Wang, Q., Reversible chemical delithiation/lithiation of LiFePO<sub>4</sub>: towards a redox flow lithium-ion battery. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, 15 (6), 1793-7.

[91]. Yan, N. F.; Li, G. R.; Gao, X. P., Solar rechargeable redox flow battery based on Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/LiI couples in dual-phase electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1 (24), 7012-7012.

[92]. Youssry, M.; Madec, L. n. c.; Soudan, P.; Cerbelaud, M.; Guyomard, D.; Lestriez, B., Formulation of flowable anolyte for redox flow batteries: Rheo-electrical study. *Journal of Power Sources* **2015**, 274, 424-431.

[93]. Youssry, M.; Madec, L.; Soudan, P.; Cerbelaud, M.; Guyomard, D.; Lestriez, B., Non-aqueous carbon black suspensions for lithium-based redox flow batteries: rheology and simultaneous rheo-electrical behavior. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, 15, 14476-86.

[94]. Petek, T. J.; Hoyt, N. C.; Savinell, R. F.; Wainright, J. S., Characterizing Slurry Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163 (1), A5001-A5009.

[95]. Qi, Z.; Liu, A. L.; Koenig, G. M., Carbon-free Solid Dispersion LiCoO<sub>2</sub> Redox Couple Characterization and Electrochemical Evaluation for All Solid Dispersion Redox Flow Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, 228, 91-99.



## **Chapitre II**

### **Synthèse contrôlée de $\text{LiCoO}_2$ , propriétés électrochimiques et comportement en suspension**





## **Synthèse contrôlée de $\text{LiCoO}_2$ , propriétés électrochimiques et comportement en suspension**

### **1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la synthèse contrôlée de nanoparticules du matériau de cathode  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) et à la caractérisation physico-chimique de suspensions de LCO en milieu aqueux afin d'élaborer un catholyte pour une batterie redox-flow à suspension qui sera étudiée dans le chapitre IV.

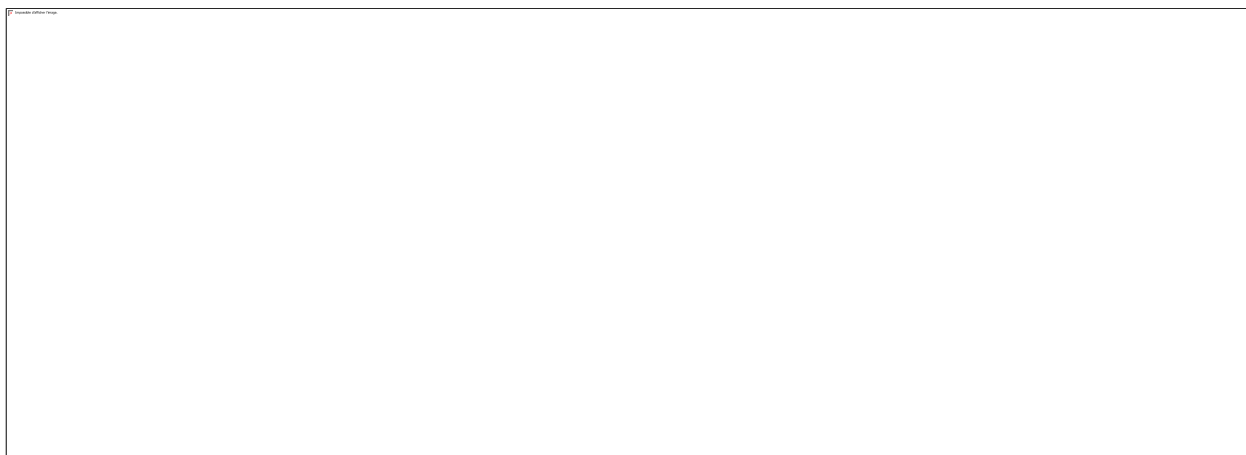
Le matériau LCO est l'un des premiers oxydes lamellaires utilisé au sein des systèmes Li-ion [1] et a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs voies de synthèse ont été explorées et ses propriétés électrochimiques dépendent de celle utilisée [2],[3],[4],[5],[6]. Dans le système microfluidique semi-solide que nous envisageons, le transfert électronique a lieu lors de la collision entre une particule et l'électrode. La durée de ce contact n'est pas disponible au début de cette étude mais sera considéré inférieur à la seconde dans le cadre d'une hypothèse restrictive. L'analyse, au chapitre III, des transitoires de courant observés lors collisions entre une particule et une microélectrode permettra de déterminer un temps minimum de contact. Nous avons donc retenu, parmi les oxydes lamellaires, un matériau dont les cinétiques de transfert de charge sont rapides [7]. Une fois l'oxyde sélectionné, les suspensions préparées doivent être stables afin de favoriser ces échanges. La littérature montre que la stabilité de suspensions colloïdales est en partie affectée par la dimension des particules [8] qui est elle-même contrôlée par la méthode de synthèse. De plus, dans le cas de LCO, il a été montré que la taille, la morphologie et les plans cristallographiques exposés en surface influent sur ses propriétés électrochimiques. Par exemple, la capacité et les chemins de diffusion du  $\text{Li}^+$  dépendent fortement de la morphologie et de l'orientation des particules [9]. Il sera donc important, dans notre étude, de bien contrôler la dimension ainsi que la morphologie des particules de LCO afin d'obtenir des suspensions stables permettant d'obtenir des densités de puissance les plus importantes possibles.

Pour choisir la méthode de synthèse des particules de LCO, il faut noter que la mise en suspension et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques nécessitent des quantités importantes de particules et donc être capable de mettre en œuvre une synthèse simple et reproductible. Ainsi, après une revue de la littérature, nous avons choisi de synthétiser les particules de LCO par voie hydrothermale [10]. Une fois la méthode de synthèse sélectionnée, l'agrégation des particules de

LCO dans le catholyte (aqueux) a été étudiée par la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et cryo-microscopie électronique à transmission (Cryo-MET). Différents paramètres ont été étudiés comme la dimension des particules, la concentration des particules en suspensions et la nature de l'électrolyte support. La rhéologie des suspensions aqueuses de LCO a également été examinée puisque le catholyte va s'écouler dans des canaux microfluidique. Un paramètre particulièrement important est la concentration en particules [9],[10] puisque des pertes de charges peuvent avoir lieu lors de l'écoulement de suspension dans ces systèmes [11],[12].

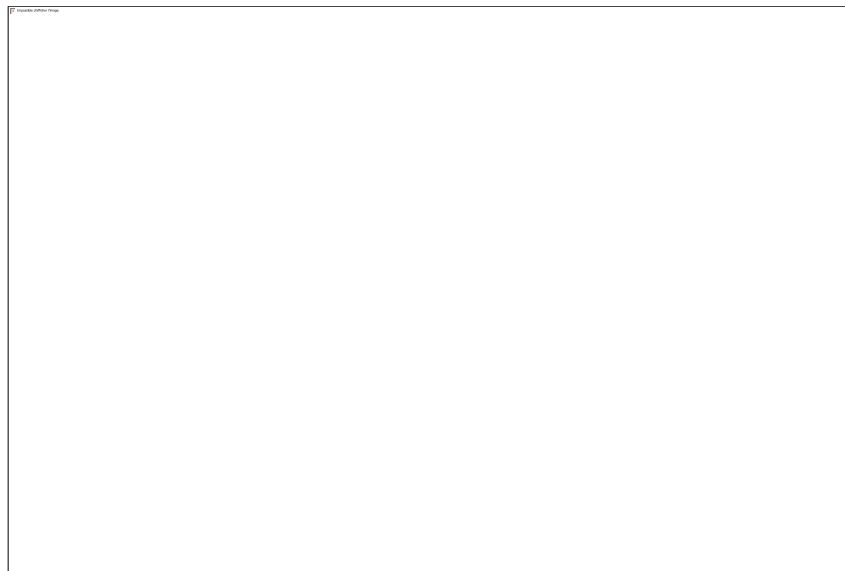
### 1.1. Structure et diagramme de phase de $\text{LiCoO}_2$

La structure lamellaire  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  consiste, comme la majorité des composés d'insertion, en un empilement de feuillets de  $\text{CoO}_2$ , les centres Co y occupent les sites octaédriques formés par les oxygènes voisins. Les ions  $\text{Li}^+$  sont localisés entre ces feuillets (figure 1a) occupant des sites octaédriques, ces derniers sont en contact avec les sites des centres  $\text{Co}^{2+}$  par l'intermédiaire de leurs arrêtes dans une structure usuellement nommée  $\text{O}_3$  [13] à maille hexagonale et qui appartient au groupe  $R\text{-}3m$  pour la stœchiométrie  $x=1$ . Lors des processus de charge et décharge, la structure subit des évolutions détaillées par Xia et al. dans une étude de couches minces de LCO obtenues par déposition laser pulsé [14].



**Figure 1 : Cliché STEM haute résolution de  $\text{LiCoO}_2$  [15] (a). Schéma de la structure de  $\text{LiCoO}_2$  à différentes stœchiométries (b)**

Les évolutions de la structure sont reportées dans un diagramme dans lequel les transitions de phases sont regroupées en fonction de la concentration relative en  $\text{Li}^+$  (figure 2).



**Figure 2: Diagramme de phase de LCO en fonction de  $x$  à température ambiante**

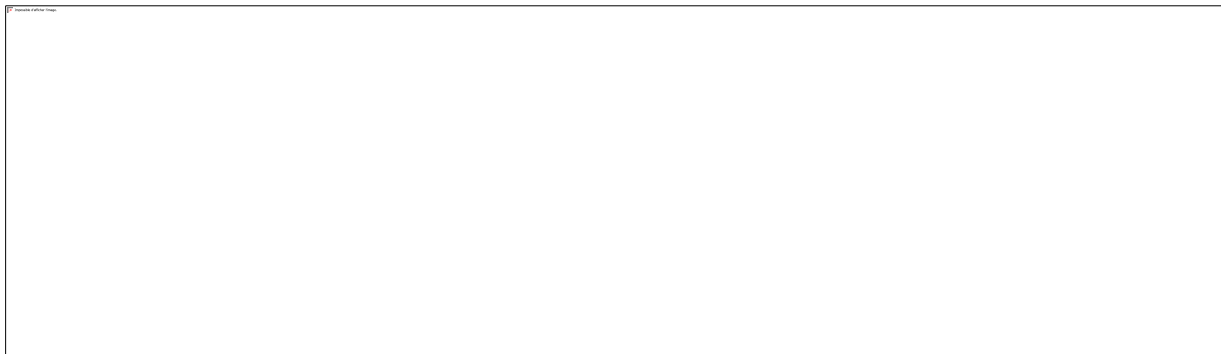
Pour  $0,75 < x < 1$ , LCO présente un comportement métal-isolant [16] avec la coexistence de deux phases correspondant aux stœchiométries  $x = 0,95$  (O3 I, isolante) et  $x = 0,75$  (O3 II, conductrice) [17]. La phase II devient prédominante à mesure que la concentration tend vers 0,75 augmentant la conductivité de LCO.

Pour  $x = 0,5$  la structure subit une transition de phase vers le groupe d'espace  $R3m$  (structure P3), ce qui se traduit par une augmentation de la distance entre les feuillets de  $\text{CoO}_2$  sous l'effet de la répulsion électrostatique (figure 1b). Le degré d'oxydation moyen de Co augmente lorsque  $x$  diminue, entraînant une augmentation de la charge partielle des oxygènes. La distance entre les feuillets est maximale pour  $x = 0,5$ .

Pour  $0 < x < 0,5$ , les sites octaédriques dépourvus de  $\text{Li}^+$  font alors face aux octaèdres de Co, ce qui se traduit par un rapprochement des feuillets de  $\text{CoO}_2$  et la formation d'une structure pauvre en lithium notée O1 (groupe  $P-3m1$ ). La transition O3 vers O1 survient vers  $x = 0,2$ . Ces dernières coexistent et donnent lieu à une phase hybride, notée H1-3. L'étude des paramètres de maille et en particulier de leur évolution au cours du processus de charge et décharge permet de décrire l'évolution de la structure en regard du taux d'insertion de  $\text{Li}^+$  dans LCO.

## 1.2. Exemples de voies de synthèse

De multiples voies de synthèse de LCO sont décrites dans la littérature et un grand nombre d'entre elles permet la préparation de LCO sous forme de nanoparticules.



**Figure 3 : Nanoparticules de LCO obtenues par sonochimie [18] (a) LCO préparé par coprécipitation [19] (b), LCO obtenues par procédé sol-gel [20] (c)**

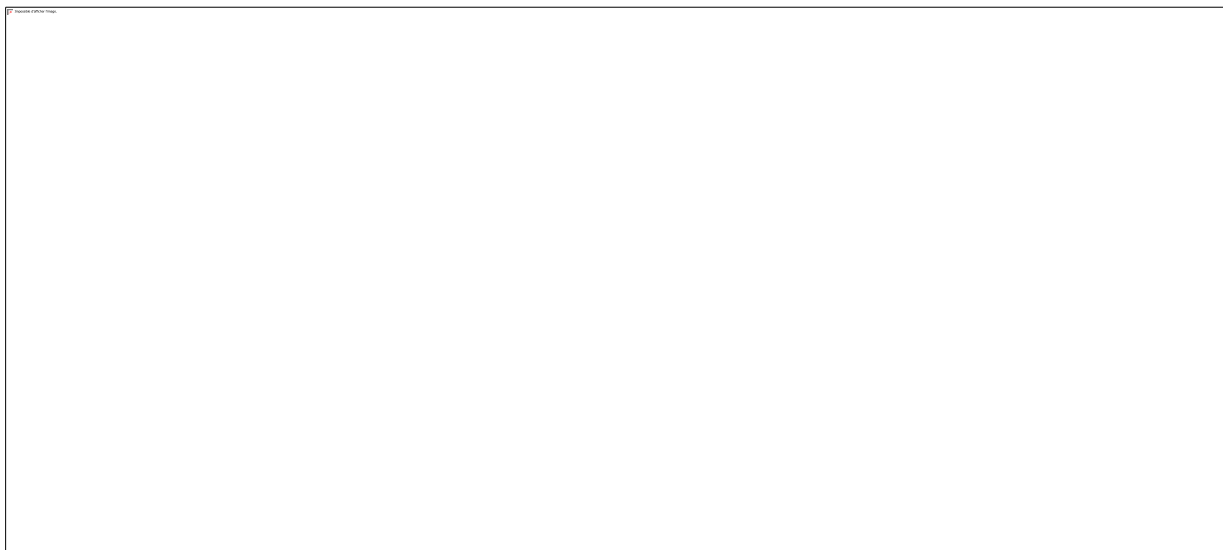
Parmi ces différentes voies, la synthèse par sonochimie, développée par Park *et al.* [18] permet d'obtenir des nanoparticules de forme régulière et mono disperses en taille. (figure 3a). Cette synthèse se déroule en plusieurs étapes. La première étape consiste à préparer des nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par sonochimie à partir de  $\text{NaOH}$  et de sels de cobalt,  $\text{CoCl}_2$  (ou  $\text{CoSO}_4$ ). Les particules obtenues présentent une taille moyenne de 30 nm. Un dépôt de  $\text{LiOH}$  est ensuite effectué à leur surface par sonochimie avant une étape de recuit à  $500^\circ\text{C}$  qui conduit à la formation de la phase LCO. Cette transformation s'effectue sans modification de morphologie des particules. Lors des étapes de sonochimie, les particules ne sont jamais exposées à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$  ce qui favorise l'obtention de particules de taille nanométrique, l'étape de recuit ultérieur n'ayant pas d'incidence sur la dimension des particules. Néanmoins, ce protocole nécessite des équipements non disponibles au laboratoire et fait appel à trois étapes successives. Une autre voie de synthèse, plus simple, par coprécipitation de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  dans  $\text{LiOH}$  5M en présence de  $\text{Br}_2$  décrite par Petrissans *et al.* [19] a attiré notre attention. Dans ce travail, l'objectif est de préparer des oxydes avec des surfaces spécifiques élevées à partir d'une voie de synthèse en une seule étape. Les particules obtenues sont de forme allongée (30 à 40 nm) (figure 3b) pour une largeur voisine de 5 nm. Ces travaux mettent en évidence des propriétés de type pseudo-capacitives pour les oxydes obtenus mettant principalement des réactions de surface ; cette voie de synthèse n'a donc pas été retenue dans le cadre de notre étude, même si sa mise en œuvre est maîtrisée. Une

synthèse avec un bon contrôle morphologique a été décrite par Asgari et al. en mettant en œuvre le procédé sol-gel [20]. Les précurseurs,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{LiNO}_3$ , sont mélangés et mis en solution, en présence d'un agent complexant. Après un traitement à  $90^\circ\text{C}$ , la formation d'un gel a été observée. Un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  sous air permet d'obtenir des particules de LCO de taille régulière (figure 3c). Le choix de l'agent complexant ainsi que le rapport entre la concentration en agent complexant et celles des sels métalliques influence directement la taille des particules formées. Par exemple, pour un rapport agent complexant/sels métalliques  $R = 2$ , l'acide acrylique conduit à des particules de 400 nm, l'acide oxalique à des particules de 250 nm (figure 3c) et la triéthanolamine à des particules de 100 nm. Il faut également noter que la gamme des dimensions accessibles est limitée à 100 nm et que les dimensions des particules synthétisées sont plutôt submicrométriques.

### 1.3. Synthèse par voie hydrothermale

Okubo et al. [10] ont montré, en mettant en œuvre une synthèse hydrothermale, que des particules de taille contrôlée de 30 nm peuvent être obtenues. Cette synthèse en deux étapes s'appuie sur la transformation de  $\text{CoOOH}$  colloïdale en LCO par synthèse hydrothermale à des températures comprises entre  $120$  et  $190^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{LiOH}$ . Dans un premier temps, du nitrate de cobalt (II) est progressivement ajouté en milieu basique ( $\text{NaOH}$  5 M) pour former un précipité colloïdal de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (figure 4a). L'hydroxyde de cobalt est transformé en  $\text{CoOOH}$  par oxydation en présence de l'oxygène de l'air en milieu dilué (0,01 M) après ajout d'une importante quantité d'eau afin d'éviter la germination de particules de taille plus grande. La transformation de  $\text{CoOOH}$  en LCO se fait en présence d'une solution de  $\text{LiOH}$ . La température et la concentration en  $\text{LiOH}$  sont les paramètres clés qui permettent de contrôler la morphologie des nanoparticules de LCO. Lors de l'étape hydrothermale, il est aussi nécessaire d'avoir un rapport  $\text{Li/Co}$  supérieur à 1 afin de favoriser la formation  $\text{LiCoO}_2$ . Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pour différentes conditions de synthèse sont reportés sur la figure 4b. L'indexation des pics correspond à la structure de LCO, la faible taille des domaines cristallins obtenus entraîne l'élargissement des pics de diffraction observés. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules de LCO avec des dimensions comprises entre 6 nm et 27 nm. Nous avons donc décidé de retenir cette voie pour synthétiser des suspensions de LCO. Dans la suite, nous allons nous intéresser à l'impact des conditions expérimentales sur la morphologie des particules, leurs caractéristiques

électrochimiques et enfin les propriétés physico-chimiques des suspensions en milieu aqueux.



**Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du Cobalt [21] (a) Diagrammes de diffraction des rayons X de nanoparticules de LCO synthétisée par voie hydrothermale sous différentes conditions par Okubo et al. et de LCO massif (b)**

## 2. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de LCO

### 2.1. Protocole de synthèse

Pour la préparation des nanoparticules de LCO, 3,7 g de nitrate de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sont dilués dans 100 ml d'eau permutée. La solution obtenue est lentement ajoutée sous agitation dans 100 ml de solution de soude à 5 M. Le milieu réactionnel se colore en bleu dans les premiers instants puis un fin précipité rose se forme. Le milieu réactionnel est versé dans 1500 ml d'eau puis agité vigoureusement pendant 12 heures dans un récipient ouvert. Le mélange prend rapidement une teinte jaune puis noire due à l'oxydation de  $\text{Co}^{2+}$  en présence de l'oxygène de l'air. Le précipité est ensuite séparé de la solution par centrifugation, lavé 6 fois avec 35 ml d'eau permutée et finalement séché 12 heures à  $45^\circ\text{C}$  sous vide. Le rendement de cette première étape est typiquement de l'ordre de 80 %, les 20 % de perte étant principalement dues aux étapes de lavage.

Lors de la synthèse hydrothermale, 100 mg de  $\text{CoOOH}$  sont introduits dans un autoclave en présence de 12 ml de solution d'hydroxyde de lithium ( $\text{LiOH}$ ). Les synthèses sont réalisées pour des concentrations variant de 0,1 à 1 M, une température comprise entre  $120^\circ\text{C}$  et  $195^\circ\text{C}$  et une

durée de 6 à 12 heures. Le solide obtenu est séparé du milieu réactionnel par centrifugation et est lavé par 40 ml d'eau permutée afin d'éliminer le LiOH restant. Cette étape est répétée jusqu'à mesurer un pH de 7 pour l'eau de lavage. Entre 4 et 6 lavages sont nécessaires selon la concentration initiale en LiOH. Le solide est ensuite séché 12 h à 45 °C sous vide et environ 70 mg de produit sont obtenus. Les pertes lors des étapes de synthèse et de lavage conduisent typiquement à un rendement final de 60 %. Les caractéristiques morphologiques et cristallographiques des particules formées sont présentées dans les paragraphes suivants. Par souci de clarté, les différentes conditions de synthèses sont regroupées dans le tableau 1 et associées à une référence au format PT\_C où T est la température de synthèse en (°C) et C la concentration en LiOH en mol.L<sup>-1</sup>.

**Tableau 1 : Conditions de synthèse hydrothermales réalisées et références associées**

Référence	Température (°C)	[LiOH] (mol.L <sup>-1</sup> )
P120_5,0	120	5,0
P120_1,0	120	1,0
P150_1,0	150	1,0
P150_0,1	150	0,1
P170_1,0	170	1,0
P170_0,5	170	0,5
P170_0,25	170	0,25
P170_0,1	170	0,1
P195_1,0	195	1,0
P195_0,5	195	0,5
P195_0,1	195	0,1

## 2.2. Structure et morphologie

Dans cette partie nous présentons dans un premier temps les caractéristiques structurales et morphologiques des nanoparticules de LCO obtenues dans le cas d'une synthèse hydrothermale réalisée à 170 °C dans LiOH 0,5 M (P170\_0,5). L'influence des conditions de synthèse sera ensuite discutée notamment sur la taille des domaines cristallins et les dimensions des particules.



### 2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La structure des particules est déterminée par diffraction des rayons X (DRX) réalisée sur un diffractomètre Brucker D8 au moyen des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre. A l'issue de la première étape de précipitation, nous observons la formation de  $\text{CoOOH}$  (figure 5a). Le diagramme de diffraction correspondant présente des pics de faible intensité et de largeur importante, caractéristiques de domaines cristallins de faible dimension. La comparaison entre les pics (003) et (110) révèle une forte anisotropie des domaines cristallins. Les orientations correspondantes indiquent la formation de particules anisotropes pour lesquelles la croissance s'effectue selon les deux directions privilégiées ( $a00$ ) et ( $0b0$ ).



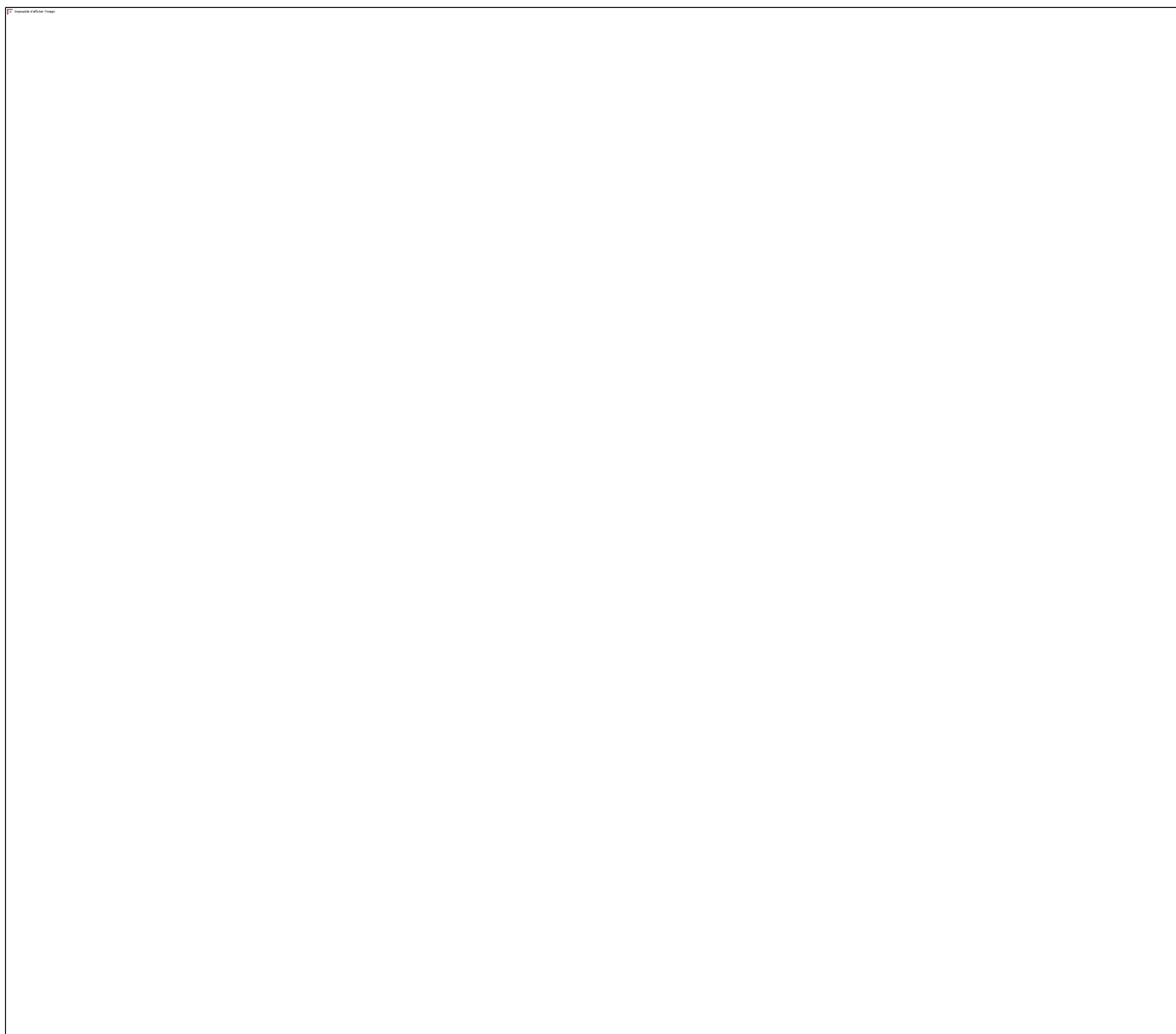
**Figure 5: DRX du précurseur  $\text{CoOOH}$  (a) ; DRX de LCO synthétisé à  $170\text{ }^\circ\text{C}$  12h dans  $\text{LiNO}_3$  0,5 M (b).**

La figure 5b présente le diffractogramme des mêmes particules de  $\text{CoOOH}$  après un traitement hydrothermal à  $170\text{ }^\circ\text{C}$  durant 12 heures en milieu  $\text{LiOH}$  0,5 M (P170\_0,5). La position des pics de diffraction indique la formation de la phase  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Nous observons une orientation privilégiée dans la direction (104) caractéristique de l'obtention de LCO sous forme nanométrique. En revanche, le pic (003) est plus intense lorsque les particules de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  sont de taille micrométrique. Les travaux de la littérature mettent en évidence une relation directe entre le taux d'insertion de  $\text{Li}^+$ , la structure et les paramètres de mailles de LCO. La connaissance de la quantité de Li dans LCO et des dimensions de la maille élémentaire permettront de déterminer la capacité théorique des nanoparticules préparées. L'un des objectifs de notre travail est de caractériser la collision d'une ou plusieurs nanoparticules de LCO avec la surface d'une électrode. La quantité de charges disponibles constitue donc un paramètre important pour l'interprétation de la réponse

électrochimique survenant lors de la collision.

### 2.2.2. Paramètres de maille et analyse stoechiométrique

Il est connu que le composé LCO peut être obtenu selon deux variétés cristallines différentes, une phase hexagonale (R-3m) et une phase spinelle (Fd-3m) conduisant à des diagrammes de diffraction comparables d'après Gummow et al. [22].



**Figure 6 : Resultats de l'affinement de la structure sur FullProf avec représentation de la maille, paramètres calculés et diagrammes mesurés et calculés (a). Evolution du paramètre « a » pour  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  en fonction de x (b) ; Evolution du paramètre « c » pour  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  en fonction de x. les paramètres a et c de l'affinement effectué sont indiqués en pointillés rouges (c).**

La distinction entre ces deux phases peut être effectuée à partir des valeurs de paramètres

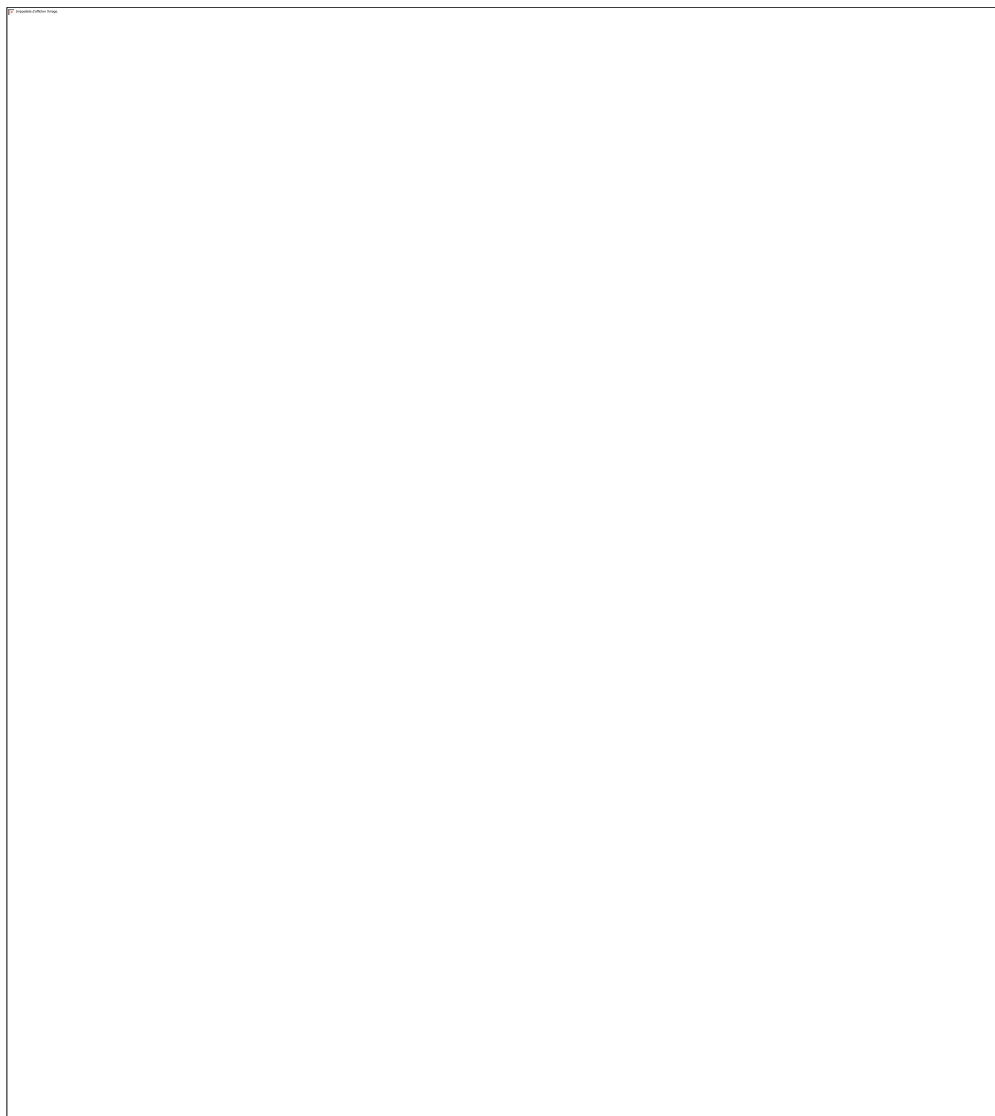
de maille. Un affinement de la structure a donc été réalisé à partir d'une mesure de diffraction optimisée. Les calculs ont été effectués grâce au logiciel FullProf. La figure 6a présente le diffractogramme mesuré, accompagné des pics correspondant à la maille modélisée. Celle-ci appartient groupe R-3m correspondant aux paramètres de maille  $a = 2,81555 \pm 0,00015 \text{ \AA}$  et  $c = 14,0574 \pm 0,00192 \text{ \AA}$ , conformément à la phase hexagonale de LCO. En effet, la discrimination avec la phase spinelle peut être effectuée au moyen du rapport  $c/a$ , ce dernier valant 4,90 pour la structure spinelle et 5,00 pour la structure hexagonale [22]. Avec les paramètres calculés, ce rapport est évalué à  $5,000 \pm 0,0020$  dans notre cas, ce qui confirme la structure attendue. A partir de ces informations, nous avons évalué la valeur de  $x$  en utilisant les données tabulées par Amatucci et al. [24] par des mesures de DRX *in situ* [23]. Ces informations sont reportées sur les figure 6b et 6c. Nous constatons que la quantité de Li est comprise en entre  $x = 0,9$  et  $x = 1$  dans le cas de nos synthèses.

### 2.2.3. Morphologie des particules de LCO

L'observation du précurseur CoOOH par microscopie électronique à transmission (MET) indique la formation de fines plaquettes d'environ 20 à 50 nm de large (figure 7a) avec des contours irréguliers. Nous observons également quelques nanoparticules de 5 à 10 nm. Certaines voies de synthèse conduisent à l'obtention de plaquettes de forme hexagonale [24] mais dans les conditions employées dans ce travail, il ne semble pas y avoir de croissance orientée des particules de CoOOH. Après le traitement hydrothermal en présence de LiOH, nous observons, en microscopie électronique à balayage (MEB), la formation des nanoparticules de LCO bien définies avec une forme hexagonale (figure 7b) régulières avec des angles proches de 120 °C. Des analyses en tranche de la particule mettent en évidence la présence de plans atomiques continus séparés de 0,45 Å sur l'ensemble de l'épaisseur (figure 7c). Cette valeur est en accord avec celle de  $d_{003}$  correspondant à la direction des feuillets de CoO<sub>2</sub>. Ces expériences montrent que les particules sont monocristallines.

La répartition en taille des plaquettes est déterminée par microscopie électronique à balayage. Les figure 7e et figure 7f donnent les histogrammes de distribution de la taille pour le lot de synthèse P170\_0,5. Les particules présentent une largeur moyenne (selon la diagonale) de 55,1 nm avec une polydispersité importante (23,7 nm) et une épaisseur moyenne de 12,9 nm avec une faible polydispersité (3,9 nm). Comme indiqué sur les clichés MET (figure 7b et 7c), la largeur des

particules est notée A, l'épaisseur est notée C. Cette notation sera utilisée pour l'ensemble des particules pour la suite. Ces clichés montrent que les plaquettes ont tendance à s'empiler selon les faces. Cette agglomération est favorisée par leur facteur d'aspect important. Des plaquettes plus larges et d'épaisseur constante seront caractérisées par une plus grande énergie de surface et présenteront des faces sujettes à l'empilement, ce qui a été fréquemment observé dans ce travail sur les clichés de microscopie électronique



**Figure 7. Clichés TEM de  $\text{CoOOH}$  (P170\_0,5) (a), vue de face d'une plaquette (b), vue de profil (c) Cliché MEB (d), histogramme des épaisseurs (e), histogramme des largeurs (f)**

Les propriétés électrochimiques (capacité, cinétique...) et le comportement en suspension aqueuse des nanoparticules de LCO sont en partie influencés par leur dimension [8]. Les particules plus volumineuses présenteront une quantité en Li<sup>+</sup> supérieure mais le temps caractéristique de diffusion sera augmenté. Le facteur d'aspect influence leur état d'agrégation. Pour ces raisons, nous nous proposons d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur la dimension et l'état d'agrégation des particules de LCO.

### 2.3. Influence des paramètres expérimentaux

La température de l'étape hydrothermale et la concentration en LiOH sont les deux paramètres utilisés pour faire varier les dimensions de LCO. L'étude a porté dans un premier temps sur l'influence de la concentration en LiOH puis sur celle de la température sur les dimensions de LCO. Les dimensions des domaines cristallins sont déterminées par MEB et DRX. Les valeurs obtenues par ces deux techniques seront comparées. L'ensemble des résultats obtenus pour les synthèses effectuées sont regroupés dans le tableau 2

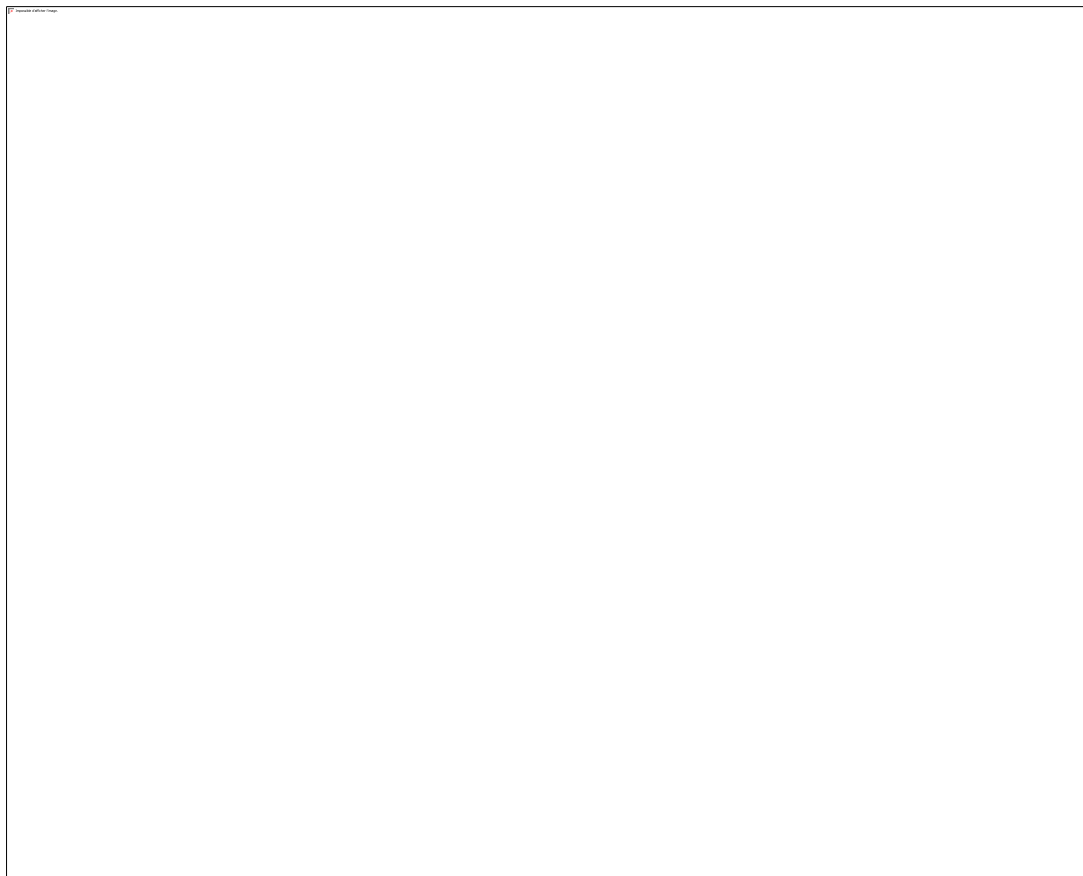
**Tableau 2 : Phases obtenues par synthèse hydrothermale, largeur moyenne des particules (A), épaisseur moyenne des particules (C) et dimension des domaines cristallins dans la direction 003 (T<sub>003</sub>).**

Référence	Phase	A (nm)	C (nm)	T <sub>003</sub> (nm)
P120_5,0	LiCoO <sub>2</sub>	28,6	7,2	7,4
P120_1,0	CoOOH	-	-	-
P150_1,0	LiCoO <sub>2</sub>	44,6	8,5	7,5
P150_0,1	CoOOH	-	-	-
P170_1,0	LiCoO <sub>2</sub>	36,0	8,7	10,2
P170_0,5	LiCoO <sub>2</sub>	55,2	12,9	11,4
P170_0,25	LiCoO <sub>2</sub>	64,4	14,3	11,7
P170_0,1	LiCoO <sub>2</sub>	82,6	17,7	13,8
P195_1,0	CoOOH	-	-	-
P195_0,5	LiCoO <sub>2</sub>	58,8	15,7	16,3

### 2.3.1. *Influence de la concentration*

Pour une température de synthèse donnée, la concentration permet de varier de manière importante les dimensions des particules. La figure 8 montre l'évolution de la taille des plaquettes obtenues à  $170^\circ\text{C}$ .

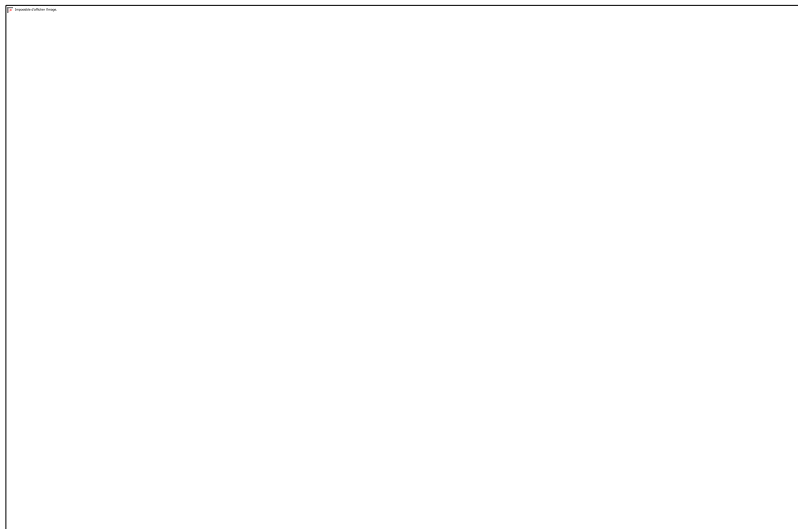
Pour une concentration de  $\text{LiOH}$  de  $0,1 \text{ M}$ , les particules présentent une largeur moyenne



**Figure 8:** Clichés MEB de particules de LCO et distributions en épaisseur et largeur pour P170\_0,1 (A), P170\_0,25 (B), P170\_1,0 (C)

$A = 83 \text{ nm}$  et une épaisseur moyenne  $C = 18 \text{ nm}$ . Pour une concentration de  $1,0 \text{ M}$ ,  $A$  est de  $36,6 \text{ nm}$  et  $C$  de  $8,7 \text{ nm}$  ; les dimensions diminuent en fonction de la concentration comme montré dans la figure 9. Les valeurs du rapport ( $A/C$ ) diminuent légèrement de  $4,5$  à  $4,1$  avec la concentration ce qui indique une faible évolution morphologique. Ces expériences confirment que la concentration en  $\text{LiOH}$  permet de contrôler les dimensions des particules. La formation de  $\text{LiCoO}_2$  n'est plus possible au-delà d'une certaine concentration en  $\text{LiOH}$ . Celle-ci varie en fonction de la

température mais est proche de 1,0 M. Ces conditions de synthèse ont été peu étudiées car les particules formées sont alors de dimensions trop réduite pour montrer un comportement électrochimique satisfaisant [10]. A concentration plus faible en LiOH, se pose le problème de l'équivalent molaire entre Li et Co. Par exemple, pour la synthèse P170\_0,1 on a 1,08 mmol de CoOOH ( $100 \text{ mg M} = 92 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et 1,20 mmol de LiOH (12 ml  $[\text{LiOH}] = 0,1 \text{ M}$ ). Ces conditions correspondent alors à un rapport  $\text{Li/Co} = 1,11$  et font apparaître une limite à la diminution de la concentration en LiOH. Pour obtenir LCO avec un taux d'insertion important il faudrait travailler avec des quantités de précurseur CoOOH plus faible. Ces conditions n'ont pas été mise en œuvre car la plage de taille accessible a été jugée suffisante au regard de l'emploi en suspension colloïdales. Les conditions de synthèse utilisées nous ont donc permis d'obtenir des particules de LCO de dimensions variables, contrôlées à l'échelle nanométrique.



**Figure 9 : Evolution des valeurs de A, C et  $R=A/C$  des particules de LCO en fonction de la concentration en LiOH à 170 °C**

### 2.3.2. *Influence de la température*

L'étude de l'impact de la température sur les particules de LCO montre que celle-ci influence peu la dimension des particules, à l'inverse de la concentration en LiOH. Nous avons observé que :

- i) pour  $T \leq 150^\circ\text{C}$ , les particules présentent des dimensions plus petites si la concentration en LiOH est supérieure à 1,0 M (exemple : P120\_5,0 ;  $A=28,6 \text{ nm}$ ) ;
- ii) pour  $T \geq 170^\circ\text{C}$ , l'évolution des dimensions des particules de LCO pour une même

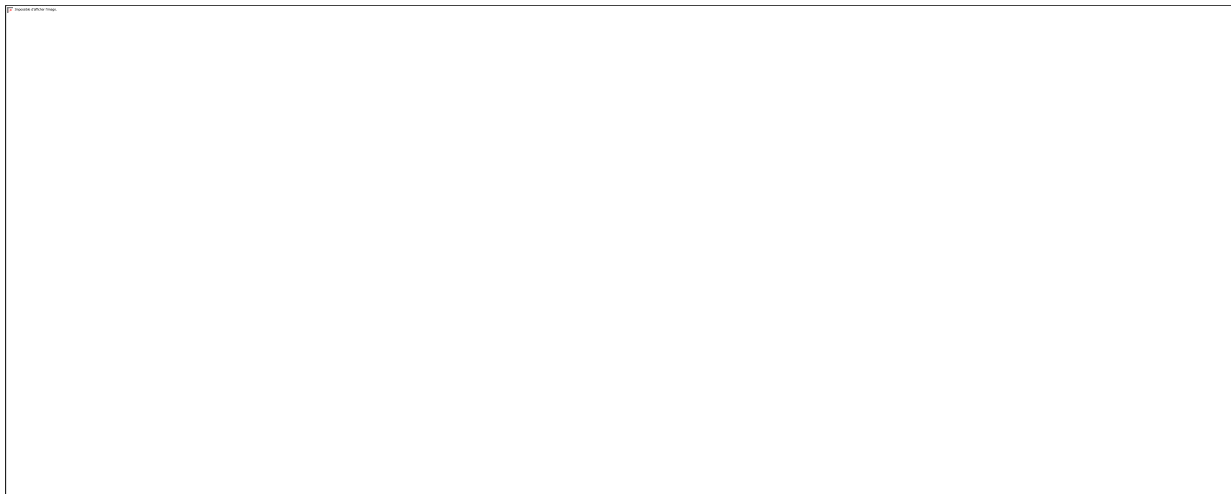
concentration en LiOH est limitée (exemple : P170\_0.5, A = 55 et P195\_0.5, A=58). De plus, nous avons observé expérimentalement que le facteur d'aspect, R, varie peu avec la température.

### 2.3.1. Evolution des domaines cristallins

La variation des tailles des domaines cristallins peut être mise en évidence par l'estimation de la largeur des pics de diffraction à partir de la formule de Scherrer :

$$t_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{H \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

où  $t_{hkl}$  est la taille du domaine dans la direction hkl en nm,  $\lambda$  est la longueur d'onde moyenne des raies d'émission  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre ( $\lambda_{\text{moy}} = 0,1542$  nm), H est la largeur à mi-hauteur du pic (rad) et  $\theta_{hkl}$  la position angulaire du pic (en radians).



**Figure 10 : DRX pour différentes conditions de synthèses (a) ; évolution du pic (003) pour différentes conditions de synthèses (b)**

Nous observons que la température et la concentration en LiOH influence la taille des domaines cristallins de LCO, comme mis en évidence par Okubo et al [10]. Sur la figure 10a sont rassemblés les diagrammes DRX normalisés par rapport au pic (104) pour les différentes conditions de synthèse. Entre 120°C et 150°C, nous observons un élargissement des pics de diffraction indiquant une diminution des domaines cristallins. Avec l'augmentation de la température et la diminution de la concentration en LiOH, nous observons une diminution de la largeur à mi-hauteur,



caractéristique d'une augmentation de la taille des domaines cristallins. Nous avons ensuite étudié l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic (003). Ce plan constitue le plan d'insertion pour les ions  $\text{Li}^+$ . Un élargissement devrait correspondre à une quantité de  $\text{Li}^+$  plus importante, donc à des capacités plus importantes et à une meilleure diffusion du  $\text{Li}^+$  et donc à des performances en cyclage améliorées. La figure 10b représente le pic (003) pour trois conditions de synthèses différentes. Les dimensions calculées sont de 7,4 nm pour P120\_0,5 et 16,3 nm pour P195\_0,5. Dans la majorité des cas, nous remarquons également que les valeurs estimées par DRX sont en très bon accord avec les dimensions déterminées par microscopie électronique à transmission.

### 2.3.2. *Bilan de l'étude*

Les paramètres de synthèse étudiés nous ont permis de contrôler la taille des particules formées. La forme des particules est hexagonale avec un rapport d'aspect relativement constant tandis que leurs dimensions varient de 28,6 à 82,6  $\mu\text{m}$  de longueur pour 7,2 à 17,7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les nanoparticules, monocristallines, présentent de surcroît une orientation unique selon la direction 003 de la maille élémentaire de LCO. Ces caractéristiques vont impacter directement la capacité des particules et la longueur des chemins de diffusion, ce qui se répercute sur les propriétés électrochimiques des nanoparticules lorsqu'elles seront utilisées en suspension.

## 3. **Propriétés électrochimiques des nanoparticules de LCO**

### 3.1. **Capacité théorique des particules de LCO**

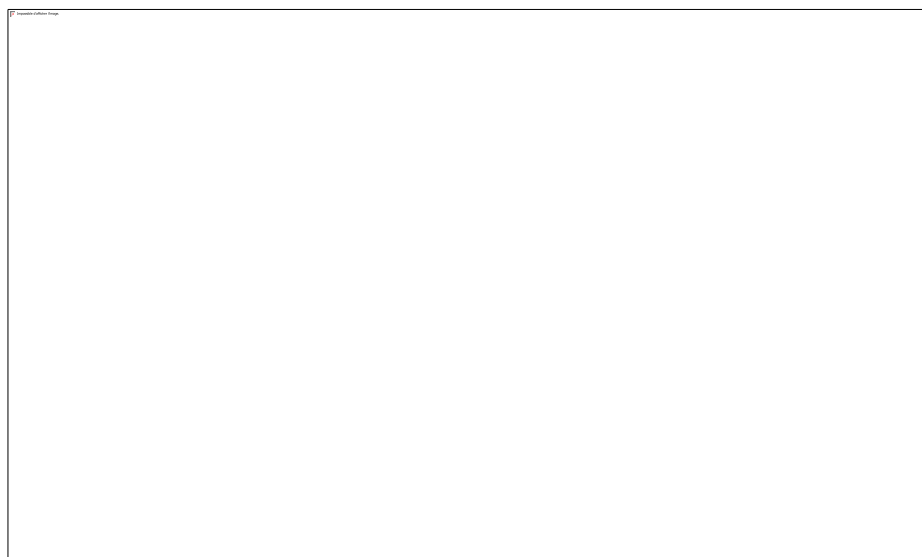
La capacité théorique des nanoparticules de LCO peut être déterminée à partir de la structure cristalline. Si celle-ci est usuellement exprimée en  $\text{mAhg}^{-1}$ , une valeur exprimée en  $\text{mAh}\cdot\text{particule}^{-1}$  sera plus pertinente lorsqu'il s'agira d'étudier les caractéristiques électrochimiques des suspensions aqueuses de LCO. Chaque agrégat aura une capacité dépendante du nombre de particules le composant et de leur capacité moyenne. Pour réaliser cette estimation, nous considérons une particule de forme hexagonale régulière dont les dimensions moyennes sont associées aux conditions de synthèse. La figure 11 représente la maille élémentaire de LCO accompagnée d'une représentation tridimensionnelle d'une particule de forme hexagonale régulière. Celle-ci peut se décomposer en trois rhomboèdres équivalents orientés comme la maille élémentaire, nous permettant d'exprimer ainsi le nombre de maille par particule :

$$N_{maille} = \frac{V_{particule}}{V_{maille}} = \frac{3 A^2 C}{4 a^2 c} \quad (2)$$

Avec 3 Li<sup>+</sup> par maille élémentaire, la capacité d'une particule (C<sub>NP</sub>) s'exprime selon la relation suivante (avec  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C) :

$$C_{NP} = 3eN_{maille} = \frac{9}{4} e \frac{A^2 C}{a^2 c} \quad (3)$$

Pour la synthèse P170\_0,5, les dimensions moyennes des particules sont A = 55,2 nm et C = 12,9 nm. En utilisant les paramètres de mailles obtenus précédemment (a = 2,81 A et c = 14,7 A) la capacité correspondante est de 127 x 10<sup>-15</sup> C. Les capacités théoriques pour les différentes conditions de synthèse sont rassemblées dans le tableau 3. Elles sont comprises entre 20 x 10<sup>-15</sup> et 200 x 10<sup>-15</sup> C par nanoparticules.



**Figure 11 : Représentation tridimensionnelle de la maille élémentaire de LiCoO<sub>2</sub> [25] et schéma d'une particule type utilisé pour déterminer la capacité théorique.**

**Tableau 3 : Capacité théorique des particules de LCO en fonction des conditions de synthèse :**

Référence	A (nm)	C (nm)	Capacité théorique (C)
P120_5,0	28,3	7,2	1,9 x 10 <sup>-14</sup>
P150_1,0	44,6	8,5	5,5 x 10 <sup>-14</sup>
P170_1,0	36,0	8,7	3,7 x 10 <sup>-14</sup>

P170_0,5	55,0	12,9	1,72 x 10 <sup>-13</sup>
P170_0,25	64,4	14,3	1,93 x 10 <sup>-13</sup>
P170_0,1	82,6	17,7	3,92 x 10 <sup>-13</sup>
P195_0,5	58,8	13,7	1,53 x 10 <sup>-13</sup>

### 3.2. Protocole de caractérisation électrochimique

Les principales réponses que nous cherchons sont leur domaine d'électroactivité, la capacité réelle des particules et enfin leur tenue en cyclage.

#### 3.2.1. Préparation des encres

La caractérisation des particules de LCO a été réalisée au moyen d'une encre à base de carbone et de Nafion par une méthode adaptée de la littérature [26]. Le carbone subit un traitement acide pour améliorer son caractère hydrophile. Les protons des groupements sulfonates (-SO<sub>3</sub>H) présents dans le Nafion sont échangés par Li<sup>+</sup> afin de faciliter leur transport. Le noir d'acétylène est préalablement oxydé à 80°C pendant 12 h dans HNO<sub>3</sub> 10 % puis lavé 4 fois à l'eau distillée et séché sous vide. La solution de Nafion est obtenue en additionnant lentement 2 ml de solution de LiOH à 0,1 M à 3 ml de Nafion 117 à 5% (Sigma Aldrich). Pour préparer une encre, 10 mg de LCO et 10 mg de noir d'acétylène sont ajoutés et mélangés à 9,6 mL d'éthanol. L'ensemble est plongé dans un bain glace/éthanol et la dispersion est réalisée au moyen d'une canne à ultrason. Après homogénéisation, 430 µL de solution de Nafion sont ajoutées et dispersées aux ultrasons. Le mélange final est une encre noire, homogène et de faible viscosité. Pour la préparation de l'électrode, 2 µL d'encre sont déposés sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre et que l'on laisse sécher lentement à l'air. A l'issue du séchage, nous estimons que la composition du dépôt sur l'électrode est de 2 µg de LCO et de 2 µg de carbone.

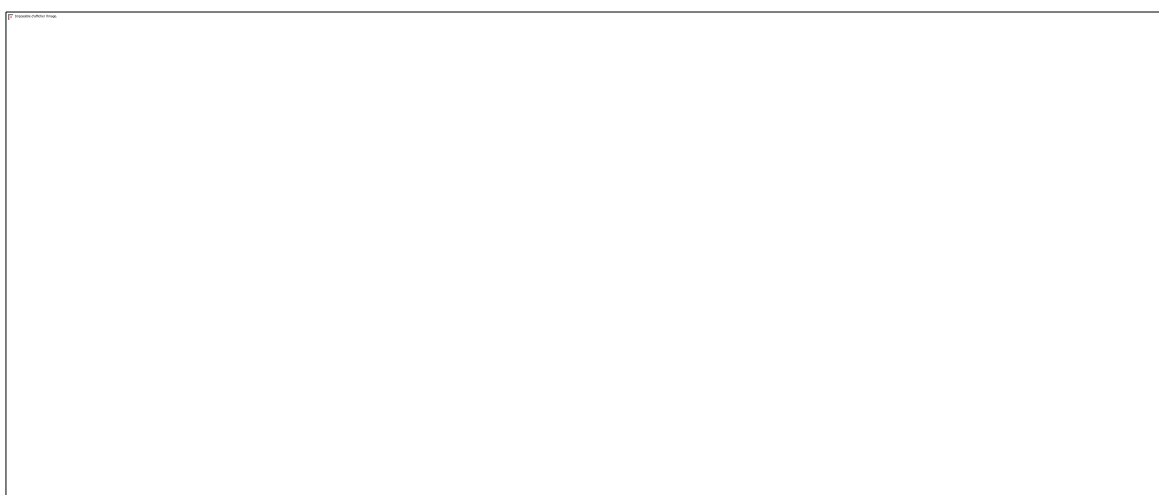
#### 3.2.2. Dispositif de caractérisation

La caractérisation électrochimique a été effectuée au moyen d'une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail est constituée de l'électrode composite décrite précédemment, la contre électrode est une électrode de graphite et l'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl, KCl sat.). Le courant et le potentiel sont enregistrés à l'aide d'un potentiostat CHI Instrument.

### 3.3. Etude électrochimique

#### 3.3.1. Voltammétrie cyclique

La figure 12a correspond à la voltammétrie cyclique effectuée sur 2  $\mu\text{g}$  de P170\_0,5 dans  $\text{LiNO}_3$   $10^{-2}$  M. Le potentiel d'insertion et désinsertion de  $\text{Li}^+$  est mesuré à 0,85 V/ESH, ce qui est en accord avec les données de la littérature [27],[28]. Les particules de LCO présentent également une tenue en cyclage variable. La taille des particules, en particulier dans la direction 003, a une influence importante sur la réversibilité de la réaction d'insertion dans LCO. Les premiers plans atomiques voient leur capacité se dégrader rapidement ce qui conduit à une diminution de la capacité des particules lors du cyclage d'autant plus importante que le nombre de plans est faible [10]. D'autre part la diminution de la taille des particules conduit à une contribution accrue de l'interface se formant entre la particule et l'électrolyte (SEI) réduisant les capacités en cyclage rapide du LCO [29]. La figure 12b illustre le comportement électrochimique lors des premiers cycles pour trois conditions de synthèse de LCO (donc trois épaisseurs de particules différentes). La voie de synthèse employée a été choisie afin de faciliter la mise en suspension du matériau avec des particules de tailles nanométriques pour, par la suite étudier, la faisabilité d'un système redox flow en suspension. Les particules de dimension inférieures à  $C = 12,9$  nm présente une tenue en cyclage limitée mais qui s'améliore ensuite rapidement pour des particules plus épaisses. La tenue en cyclage des particules d'épaisseur supérieure à 12,9 nm est toutefois suffisante pour étudier le fonctionnement d'un système redox-flow.



**Figure 12 : voltammétrie cyclique (1 cycle) sur P170\_1,0 enregistrée à 1 mV/s dans  $\text{LiNO}_3$   $10^{-2}$  M (a), voltammétries cycliques (4 cycles) pour différentes tailles de LCO (b)**

### 3.3.2. Capacité des particules

Pour étudier les propriétés électrochimiques des suspensions de LCO nous proposons dans le chapitre suivant d'observer la réaction de désinsertion sur un agrégat lors de son contact avec une microélectrode. Pour cette raison nous avons établi la capacité théorique d'une particule en fonction de ses dimensions. Cette capacité n'est cependant pas généralement observée puisque la réversibilité de l'insertion dans  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  se dégrade pour  $x < 0,5$ . Nous avons donc utilisé le premier cycle de désinsertion pour mesurer la charge que peut échanger un agrégat de LCO ( $x = 1$ ) lors de son premier contact avec une électrode. Pour des particules de P170\_0,5 la capacité mesurée est de 121 mAh/g ce qui correspond à une capacité de  $5,0 \times 10^{-14}$  C pour une particule. A titre de comparaison, avec des particules micrométriques il est possible d'atteindre une capacité maximale en cyclage voisine 160 mAh/g [30] tandis que la capacité théorique est de 272 mAh/g [1]. Ces deux valeurs correspondent respectivement à des capacités de  $6,6 \times 10^{-14}$  C et  $1,1 \times 10^{-13}$  C.

## 4. Préparation et propriétés des suspensions de LCO

### 4.1. Protocole de dispersion

Les nanoparticules de LCO sont dispersées dans un électrolyte support aqueux composé de  $\text{LiNO}_3$  avec une concentration en  $\text{Li}^+$  comprise entre 1 mM à 100 mM. Les particules broyées sont ajoutées et mélangées à l'électrolyte afin d'obtenir une concentration en particules comprise entre 0,1 mg/ml et 100 mg/ml. La dispersion est ensuite effectuée au moyen d'une sonotrode avec une puissance variant de 25 à 150 W selon la concentration et le volume de suspension à préparer pendant 20 à 30 s. Afin d'éviter une augmentation importante de la température engendrée par ce mode de dispersion, les ultrasons sont appliqués par intervalles réguliers de 5 s. Ce protocole de dispersion sera d'abord employé en vue de caractériser les propriétés électrochimiques de ces suspensions par des techniques classiques, ce qui constituera une référence pour la suite de l'étude. Pour une concentration inférieure à 0,2 mg/ml, la suspension est translucide et de couleur jaune. Pour les concentrations supérieures à 0,5 mg/ml, les suspensions sont opaques.

### 4.2. Caractéristiques et état d'agrégations

L'état d'agrégation et la vitesse de sédimentation d'une suspension dépendent de nombreux facteurs tels que la force ionique de l'électrolyte support, leur concentration, la charge de surface

des particules ainsi que leur taille. Les dimensions des agrégats peuvent être déterminées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou bien en cryo-microscopie électronique à transmission (cryo-TEM). Nous nous proposons ici de définir les conditions de dispersion conduisant à des suspensions de LCO stables dans le temps. Nous définirons également la mobilité et les dimensions des agrégats au moyen ces méthodes.

#### 4.2.1. Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière, basée sur la diffusion d'une lumière laser, mesure la mobilité d'objet de faible dimension dans des solutions peu concentrées. Le passage d'une particule ou d'un agrégat à travers le faisceau conduit à des variations d'amplitude de la lumière diffusée captée avec un angle de 90° par rapport à la source lumineuse. Ces variations sont alors reliées à la vitesse de déplacement de la particule dans l'hypothèse d'un mouvement brownien. Dans cette méthode, le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) est inversement proportionnel au coefficient de diffusion des particules dans la suspension *via* l'équation de Stocke-Einstein.

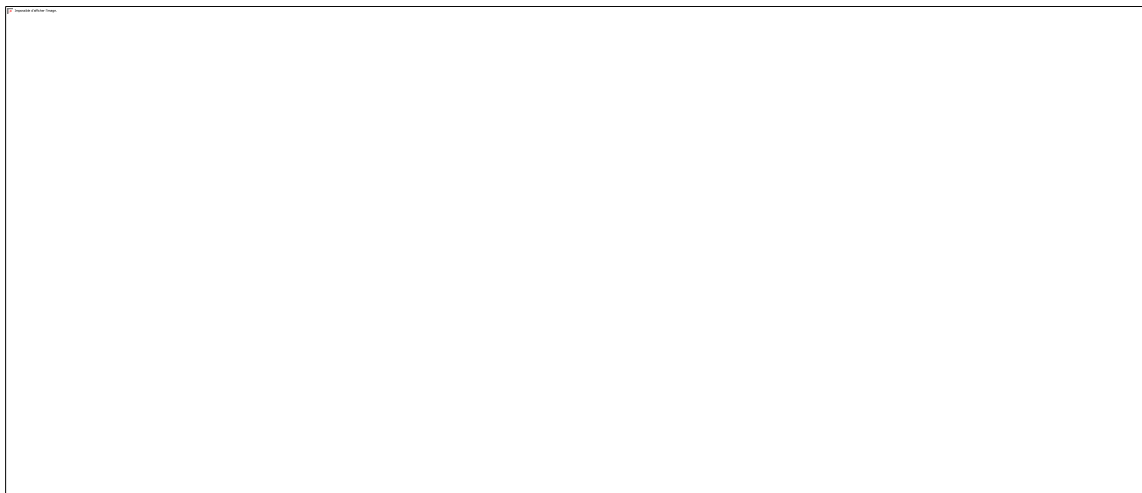
$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D} \quad (4)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T$  la température en Kelvin,  $\eta_s$  la viscosité dynamique de la solution en Pa.s et  $D$  le coefficient de diffusion des particules dans la suspension en  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ .

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la dimension des agrégats de LCO et leur concentration. Deux synthèses différentes de particules ont été utilisées : P170\_0,5 ( $A = 27,7 \text{ nm}$ ,  $C = 12,9 \text{ nm}$ ) et P195\_0,5 ( $A = 29,4 \text{ nm}$  et  $C = 13,7 \text{ nm}$ ). L'électrolyte support est une solution aqueuse de LiNO<sub>3</sub> à 1mM et 10 mM. Les suspensions ont été réalisées à des concentrations variant de 0,1 à 0,5 mg/ml selon la méthode décrite au paragraphe précédent. En raison de leur opacité importante, les suspensions de concentration supérieure à 0,5 mg/ml sont incompatibles avec cette méthode de caractérisation. Les diamètres hydrodynamiques ont été déterminés au moyen d'un granulomètre laser Malvern Nano ZS90. Afin de connaître l'évolution des suspensions aux cours du temps, les mesures ont été effectuées immédiatement après la dispersion et après une période de repos de 72 heures. Les suspensions ont ensuite été dispersées à nouveau et caractérisées afin d'établir la réversibilité de l'agrégation.

La figure 13a montre l'évolution de la distribution en taille des agrégats d'une suspension

de 0,1 mg/ml de particules P170\_0,1 dispersées dans  $\text{LiNO}_3$  1 mM. Le diamètre hydrodynamique moyen est de 158 nm à l'issue de la dispersion et atteint 187 nm après 72 h. La figure 13b représente l'évolution du diamètre hydrodynamique en fonction du temps et de l'effet des ultrasons pour des suspensions contenant des particules de dimensions différentes avec des concentrations dans l'électrolyte variables.



**Figure 13 : Distribution du volume hydrodynamique obtenue en DLS pour P170\_0,5 dans  $\text{LiNO}_3$  1mM (A), Evolution du volume hydrodynamique en fonction du temps et de la concentration en  $\text{LiNO}_3$  pour P170\_0,5 (points bleus) et P170\_0,1 (points verts).**

Ce volume hydrodynamique est directement proportionnel à la taille des agrégats. Les diamètres mesurés à l'issue de la dispersion présentent des valeurs supérieures ( $\approx 220$  nm) dans le cas des particules de dimensions les plus importantes (P170\_0,5) sans que la concentration en  $\text{LiNO}_3$  n'ait d'influence significative : la variation de diamètre hydrodynamique entre les deux tailles de particules étudiées est incluse dans l'incertitude de la mesure. Avec un temps de repos de 72 h, nous observons une agrégation des particules de LCO. En milieu  $\text{LiNO}_3$  1mM, le volume hydrodynamique des particules P170\_0,1 évolue de 158 nm à 187 nm alors que le volume hydrodynamique pour les particules P170\_0,5, les agglomérats sont beaucoup plus importants, allant jusqu'à 230 nm. Lorsque la concentration en  $\text{LiNO}_3$  est de 10 mM, le volume hydrodynamique pour P170\_0,5 est de 255 nm après 72h. Nous remarquons que la croissance des agrégats est favorisée à la fois par la taille des particules et par la concentration de l'électrolyte. Une nouvelle dispersion à l'issue des 72 h de repos conduit à une diminution de la taille des agrégats. Ces résultats montrent que la taille des agrégats évolue légèrement mais réversiblement

à faible concentration en LiNO<sub>3</sub>. Nous avons comparé ces variations avec les coefficients de diffusions associés et les résultats sont rassemblés dans le tableau 4. La mobilité des agrégats reste dans le même ordre de grandeur aux environs de  $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  quelles que soient la concentration en LiNO<sub>3</sub> et les conditions de dispersion. Nous observons donc des variations légères de capacité et de mobilité en fonction des conditions expérimentales. Les mesures de DLS donnent des résultats préliminaires sur le comportement de suspensions diluées mais ne permettent pas d'établir avec précision la dimension des agrégats à cause de la contribution de la sphère de solvation au diamètre hydrodynamique. Pour déterminer la capacité associée aux agrégats, il est nécessaire de connaître de façon plus précise le nombre de particules les constituant, information accessible grâce à la cryo-microscopie électronique à transmission (Cryo-MET).

**Tableau 4 : coefficient de diffusion des particules de LCO en fonction de la concentration en LiNO<sub>3</sub> et du temps de repos de la suspension pour P170\_0.5 et P195\_0.5**

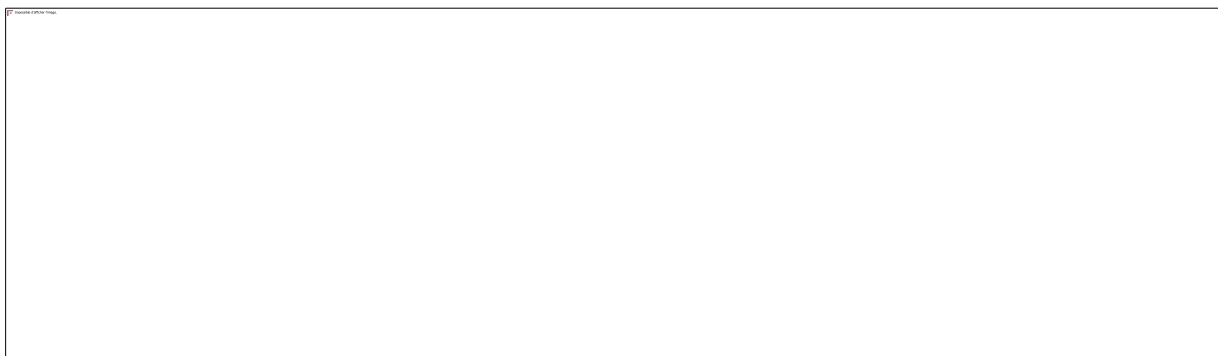
[LiNO <sub>3</sub> ] (mM)	D <sub>P170_0.5</sub> (cm <sup>2</sup> /s)		D <sub>P195_0.5</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	
	1	10	1	10
<b>Après Ultrasons</b>	$1,12 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-8}$	$1,35 \times 10^{-8}$	$1,30 \times 10^{-8}$
<b>Après 72h</b>	$8,42 \times 10^{-9}$	$9,29 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-8}$	$1,14 \times 10^{-8}$

#### 4.2.2. Cryo microscopie électronique à transmission

Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour observer la morphologie et l'arrangement d'agrégats nanométriques et submicrométriques comme ceux présents dans les suspensions de LCO. Les figures 14a et 14b montrent différents agrégats observés dans une suspension de P170\_0.5 à 0,1 mg/ml dans LiNO<sub>3</sub> 1mM. La majorité d'entre eux ont d'une dimension proche de 200 nm et sont constitués de 15 et 30 particules. La répartition des diamètres mesurés (figure 14c) indique une valeur moyenne de 180 nm là où la DLS donne un volume hydrodynamique de 192 nm. L'écart se justifie en partie par la sphère de solvation présente autour des agrégats qui contribue au diamètre observé par cette méthode. Les deux valeurs sont toutefois en bon accord et autorisent, pour des suspensions diluées, à comparer les résultats obtenus pour le nombre de particules à ceux obtenus pour le diamètre hydrodynamique. L'évaluation du nombre de particules par agrégat est en revanche difficile. L'arrangement des plaquettes de LCO s'effectue de manière aléatoire et d'un agrégat à l'autre la compacité varie. Le Cryo-MET permet néanmoins



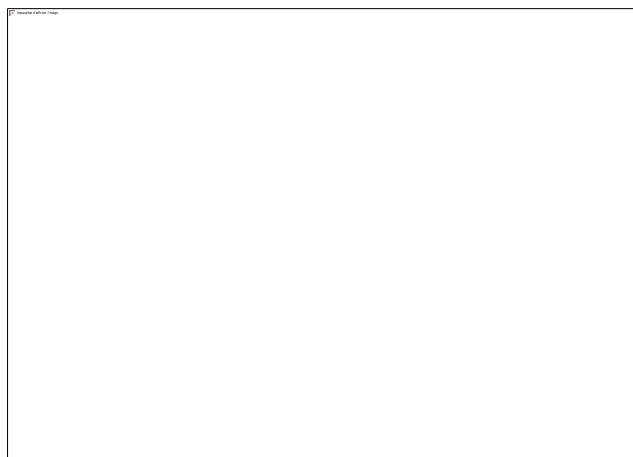
d'estimer le nombre de particules par agrégat et d'avoir une confirmation visuelle de leur taille par comparaison avec les mesures de DLS. Ce moyen de caractérisation est cependant difficile à mettre en œuvre et la baisse de résolution imposée par les conditions de mesure n'autorise pas la prise des nombreux clichés nécessaire à un traitement statistique poussé (histogrammes, corrélation entre diamètre et nombre de particules...).



**Figure 14 : Clichés TEM en cryoscopie d'agrégats de P170\_0,5 dans  $\text{LiNO}_3$  1mM (A et B). Distribution de taille observée en Cryo TEM (C).**

#### 4.2.3. *Limitation des méthodes utilisées*

La DLS et le cryo MET nous donnent des informations importantes sur l'état d'agrégation des suspensions de LCO pour des concentrations inférieures à 0,5 mg/ml. Pour des concentrations supérieures, les suspensions sont trop opaques pour une mesure fiable en DLS. L'analyse par Cryo-MET se révèle également impossible du fait de la quantité trop importante de particules et d'une saturation des échantillons observés (figure 15).



**Figure 15 : Cliché Cryo-MET d'une suspension de P170\_0,1 à 1 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1mM.**

Cependant ce sont ces concentrations qui nous intéressent car elles doivent présenter une densité de stockage importante. Il apparaît essentiel de recourir à une autre méthode pour étudier les particules de LCO en suspension et une approche électrochimique sera donc développée dans le chapitre III.

### 4.3. Propriété rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des suspensions de LCO doivent être étudiées afin de les utiliser dans des systèmes redox-flow. En effet, une viscosité élevée entraîne d'importantes pertes de charge qui peuvent conduire à d'importantes pertes de rendement au niveau du système de pompage des suspensions au sein d'un système redox-flow

#### 4.3.1. Rhéologie des systèmes colloïdaux

Dans une suspension au repos la distribution des particules est régie par le mouvement Brownien et les interactions électrostatiques entre les particules. Ces contributions d'ordre thermodynamiques sont affectées à la fois par la nature des particules et celle du solvant. Dans une suspension aqueuse, la force ionique et le pH peuvent avoir une influence importante sur la charge de surface des particules et donc sur les propriétés rhéologiques [31]. Dans le cas d'une suspension soumise à des contraintes de cisaillements, une composante mécanique doit être ajoutée aux contributions thermodynamiques lors de son écoulement, rendant la modélisation plus complexe. L'hypothèse de sphères dures sans interactions est souvent choisie pour décrire ce type de système avec comme variable principale la fraction volumique en particule ( $\phi$ ) [8],[32]. Si Beenakker [33] parvient à exprimer la viscosité dynamique en fonction de  $\phi$  en négligeant le mouvement Brownien, des modèles prenant en compte les contribution thermodynamiques émergent dans les années 1980 [34],[35].

Pour  $\phi < 0,2$  les suspensions sont considérées comme diluées, ce qui permet de s'affranchir de la majorité des contributions électrostatiques dans l'expression (5) de la viscosité [36] reportée ci-dessous :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + \frac{5}{2}\phi \quad [0 < \phi < 0,2] \quad (5)$$

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + \frac{5}{2}\phi + \frac{5}{2}\phi^2 \quad [0,2 < \phi < 0,3] \quad (6)$$

où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant de dispersion. Dans la région des suspensions diluées la viscosité évolue de façon linéaire en fonction de la fraction volumique. Au-delà de  $\phi = 0,2$  l'effet de la concentration en particules contribue à une augmentation plus rapide de la viscosité et montre un comportement non linéaire avec l'ajout d'un terme quadratique jusqu'à  $\phi = 0,3$ . Au-delà, un plateau newtonien correspondant à une transition entre le comportement des suspensions entre les faibles et forts cisaillements [37],[38] est observé. Pour les suspensions concentrées définies par  $0,3 < \phi < 0,6$ , la viscosité s'exprime par la relation suivante (7) [39]:

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2} \quad (7)$$

Au-delà de la fraction limite  $\phi_m > 0,6$  à  $0,7$ , la concentration en particules est importante et entraîne la disparition de tout comportement visqueux. Le mélange est considéré comme quasi compact. De façon plus générale, nous constatons que les suspensions colloïdales présentent une transition rhéologique marquée par une fraction volumique critique  $\phi_{crit}$  qui dépend du système étudié. Pour  $\phi < \phi_{crit}$ , les suspensions ont le comportement d'un liquide visqueux, caractérisé par une contrainte  $\sigma$  (Pa) tendant vers zéro à mesure que le cisaillement  $\gamma$  diminue. Pour  $\phi_{crit} < \phi$ , la contrainte sous faible cisaillement évolue linéairement en fonction de  $\phi$  mettant en évidence un comportement viscoélasticité des suspensions. La valeur de  $\phi_{crit}$  est par exemple voisine de  $0,40$  dans le cas de sphères de silice nanométriques [8],[40].

Dans cette partie, nous allons déterminer le comportement rhéologique des suspensions de LCO à gradient de cisaillement constant en fonction de la fraction volumique. Nous chercherons à avoir une fraction la plus importante possible pour obtenir des densités d'énergie et de puissance importantes tout en conservant un écoulement facilité. A noter que si la viscosité est un paramètre important dans le calcul du nombre de Reynolds, l'utilisation de systèmes microfluidiques permet d'obtenir un écoulement laminaire même aux fortes valeurs de cisaillement ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) En revanche la viscosité permet d'évaluer la relation entre le débit et les pertes de charges en fonction de la géométrie des systèmes microfluidiques mis en œuvre au chapitre IV.

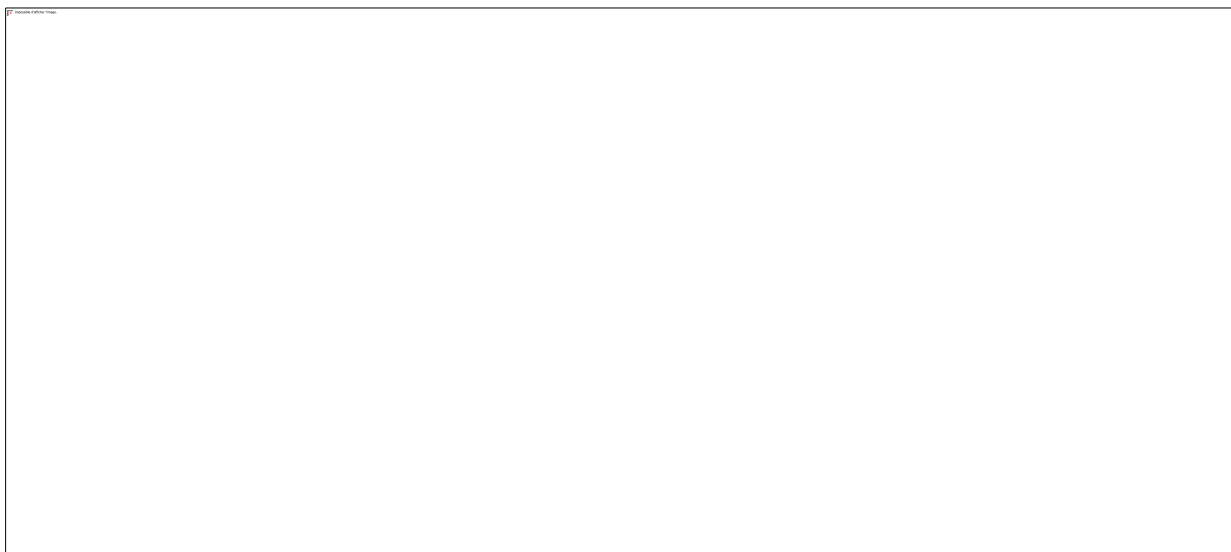
#### 4.3.2. Description du protocole de caractérisation

Les suspensions de LCO sont réalisées comme décrit dans le paragraphe 4.1. Des concentrations de  $0,1 \text{ mg/ml}$  à  $10 \text{ mg/ml}$  ont été étudiées. Les propriétés rhéologiques des

suspensions sont déterminées immédiatement après dispersion grâce à un rhéomètre Anton Paar MCR302 à 20,0 °C sur une géométrie conique (1°) de 25 mm de diamètre et de volume 70  $\mu\text{L}$  (CP25-1). La viscosité a été déterminée à gradient de cisaillement constant avec un balayage de 1000  $\text{s}^{-1}$  à 10  $\text{s}^{-1}$ . Le balayage est effectué d'abord pour les forts taux de cisaillement afin d'éliminer l'historique immédiat de la suspension et de limiter les effets de sédimentations dans l'entrefer de la géométrie. Ces conditions permettent d'observer une bonne répétabilité des mesures contrairement aux balayages croissants. Pour les suspensions de viscosité voisine de celle de l'eau (1 à 2 mPa.s), l'instrumentation utilisée et les conditions de mesures ne permettent pas d'obtenir une valeur précise de la viscosité pour un taux de cisaillement inférieur à 50  $\text{s}^{-1}$ . Les données de cisaillement seront donc ignorées en dessous de cette limite.

#### 4.3.3. Evolution de la viscosité

Les figures 16a et b décrivent l'effet du cisaillement ( $\gamma$ ) sur les suspensions diluées de P170\_0,5. En admettant une densité de LCO de 5  $\text{g.cm}^{-3}$ , les concentrations en particules correspondent à des fractions volumiques variant de  $\phi = 0,001$  (0,5 mg/ml) à  $\phi = 0,1$  (50 mg/ml).



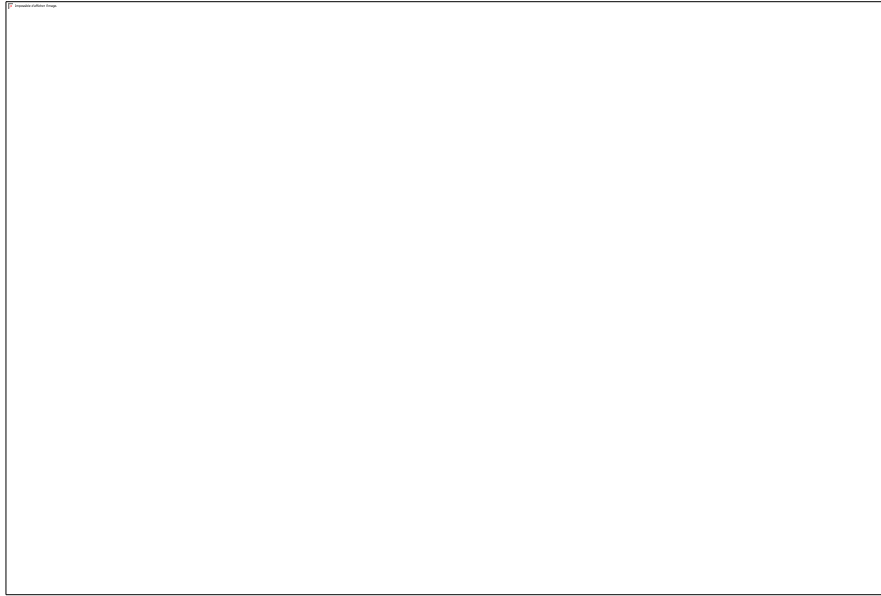
**Figure 16 : Effet de la concentration de LCO sur la viscosité  $\eta$  (a), et contrainte  $\sigma$  (b) à gradient de cisaillement constant pour une suspension de P170\_0,5 dans  $\text{LiNO}_3$  1 mM à 20 °C.**

Nous remarquons que la viscosité (2 mPa.s) est pratiquement indépendante du cisaillement pour une concentration inférieure à 0,5 mg/ml. Jusqu'à 50 mg/ml ( $\phi = 0,1$ ), la viscosité évolue linéairement avec le cisaillement et les valeurs mesurées sont indépendantes de  $\phi$  (figure 16a).

La valeur de la contrainte est quant à elle quasi-nulle pour des valeurs de cisaillement

inférieures à  $250 \text{ s}^{-1}$ . A partir de  $1,0 \text{ mg/ml}$ , la rhéologie des suspensions est quasi constante jusqu'à  $25 \text{ mg/ml}$  ; un comportement de liquide visqueux est observé avec la présence d'un plateau pour les cisaillements importants. Seules les courbes obtenues pour des concentrations supérieures à  $50 \text{ mg/ml}$  présentent une contrainte et une viscosité importante à fort cisaillement. Le comportement observé est comparable à celui de suspensions de  $\text{TiO}_2$  anatase ( $7\text{-}20 \text{ nm}$ ) dispersé en milieu aqueux. Ces résultats sont rassemblés sur la figure 17 [41]. Néanmoins, nous remarquons que le plateau de viscosité observé dans le cas de suspension aqueuse de LCO entre  $0,005 < \phi < 0,025$  ( $1,0$  à  $10 \text{ mg/ml}$ ) n'est pas observé dans le cas des suspensions de  $\text{TiO}_2$ . De plus, nous constatons qu'à fraction volumique comparable, la viscosité observée pour les suspensions de  $\text{TiO}_2$  est inférieure d'un facteur 10 pour les suspensions de LCO ; ces suspensions sont très peu visqueuses pour des valeurs de  $\gamma$  comprises entre 10 et  $1000 \text{ s}^{-1}$ . La faible évolution de la viscosité entre 1 et  $10 \text{ mg/ml}$  peut s'expliquer par une stabilité partielle des suspensions. Il est en effet à noter que les suspensions avec une concentration supérieure à  $1 \text{ mg/ml}$  sont opaques et stables pendant plusieurs dizaines de minutes. Cette observation montre qu'une fraction des particules reste en suspension et qu'une autre fraction sédimente pour former un dépôt. Il est probable que la concentration des particules en suspension reste relativement constante et que la quantité sédimentée augmente avec la fraction massique. L'absence de reproductibilité des mesures effectuées en cisaillement croissant montre que ce dépôt n'est pas modifié par le cisaillement croissant, et contribue aux valeurs de viscosité plus faibles qu'attendues. La fraction volumique des particules en suspension est certainement plus faible que celle considérée ce qui renforce l'hypothèse de la sédimentation partielle.

Au-delà de cette valeur, les suspensions adoptent une texture très proche de celle d'une pâte. Les viscosités mesurées entre  $100$  et  $200 \text{ mg/ml}$  sont un ordre de grandeur supérieures à celles issues des suspensions moins concentrées ( $1,0$  à  $25 \text{ mg/ml}$ ) dans la région des forts cisaillements ( $100\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$ ). En dessous de  $70 \text{ s}^{-1}$  de gradient de cisaillement, la viscosité n'évolue plus de façon prédictible et répétable. Sans l'effet du cisaillement, les suspensions concentrées perdent leur stabilité et retrouvent les valeurs de viscosité observées à concentration inférieure. La contrainte à  $1000 \text{ s}^{-1}$  est également significativement supérieure avec des valeurs proches de  $20 \text{ Pa}$  contre  $2$  pour  $1 \text{ mg/ml}$ . Ces résultats montrent qu'il est difficile d'étudier par ces techniques la rhéologie de concentrations intermédiaires ( $0,1 < \phi < 0,3$ ).



**Figure 17 : Evolution de  $\eta$  en fonction de  $\gamma$  pour des suspensions de particules de  $\text{TiO}_2$  à différentes fractions volumiques [41].**

## 5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons utilisé une voie de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules de LCO avec des tailles variées et contrôlées afin d'étudier leur comportement électrochimique et leur mise en suspension.

Le contrôle morphologique des nanoparticules de LCO a été permis par une synthèse en conditions hydrothermales. Les particules ont été obtenues sous forme de plaquettes hexagonales avec des dimensions allant de 28,3 à 82,6 nm pour la longueur et 7,2 à 17,7 nm pour l'épaisseur. La concentration de  $\text{LiOH}$  lors de la synthèse constitue le paramètre le plus efficace pour agir sur ces dimensions. Les particules de LCO ont également été obtenues sous forme monocristallines avec une orientation selon la direction 003. Ceci nous a permis de déterminer avec précision leur capacité théorique ainsi que les chemins de diffusions empruntés par  $\text{Li}^+$

Dans un second temps nous avons établi les propriétés électrochimiques des particules de LCO et en particulier le potentiel d'insertion et désertion de  $\text{Li}^+$ . Les mesures effectuées mettent en évidence une amélioration de la réversibilité concomitante avec l'augmentation de l'épaisseur des plaquettes, la réversibilité devenant suffisante partir d'une épaisseur 12,9 nm pour des essais en système redox-flow à. Nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes propriétés des suspensions de LCO en vue de leur utilisation au sein de systèmes redox flow. Celles-ci ont été étudiées en fonction de différents paramètres tels que la concentration en particules, la force ionique de l'électrolyte. Les méthodes optiques et microscopiques telles que la DLS et la cryo-MET ont permis d'établir les dimensions (150-250 nm) et le coefficient de diffusion ( $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) des agrégats dans le cas de solution diluées (0,1 mg/ml). Ces résultats seront mis en regards avec les expériences de détection électrochimiques développées dans le chapitre III. Enfin, les propriétés rhéologiques de suspensions ont été étudiées afin de dimensionner les cellules redox-flow utilisées dans le chapitre IV. Les suspensions de LCO présentes des viscosités plus faibles qu'attendues par rapport à la littérature à cause d'une stabilité partielle mais l'application de contraintes de cisaillement permet néanmoins un comportement reproductible.

## 6. Références bibliographiques

- [1]. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics* **1981**, 3-4 (C), 171-174.
- [2]. Batteries, F. O. R.; High, O. F.; Density, E., Department of Physics, University of Tokyo, Tokyo, Japan. **1981**, 4, 171-174.
- [3]. Reimers, J. N.; Dahn, J. R., Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, 139 (8), 2091-2091.
- [4]. Ozawa, K., Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes: the LiCoO<sub>2</sub>/C system. *Solid State Ionics* **1994**, 69 (3-4), 212-221.
- [5]. Li, C. N.; Yang, J. M.; Krasnov, V.; Arias, J.; Nieh, K. W., Microstructural stability of nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> in lithium thin-film batteries under high-voltage cycling. *Applied Physics Letters* **2007**, 90 (26), 1-4.
- [6]. Smith, J.; Dahn, H. M.; Burns, J. C.; Dahn, J. R., Long-Term Low-Rate Cycling of LiCoO<sub>2</sub>/Graphite Li-Ion Cells at 55°C. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, 159 (6), A705-A705.
- [7]. Tang, W.; Liu, L. L.; Tian, S.; Li, L.; Yue, Y. B.; Wu, Y. P.; Guan, S. Y.; Zhu, K., Nano-LiCoO<sub>2</sub> as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochemistry Communications* **2010**, 12 (11), 1524-1526.
- [8]. Werff, J. C. v. d.; Kruif, C. G. d., Hard-sphere Colloidal Dispersions: The Scaling of Rheological Properties with Particle Size, Volume Fraction, and Shear Rate. *Journal of Rheology (1978-present)* **1989**, 33 (3), 421-454.
- [9]. Xie, J.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O., Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **2008**, 179 (9-10), 362-370.
- [10]. Okubo, M.; Hosono, E.; Kim, J.; Enomoto, M.; Kojima, N.; Kudo, T.; Zhou, H.; Honma, I., Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO<sub>2</sub> electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (23), 7444-7452.
- [11]. Guillot, P.; Panizza, P.; Salmon, J.-b.; Colin, A.; Bruneau, C.-h.; Colin, T.; Joanicot, M., Viscosimeter on a Microfluidic Chip Viscosimeter on a Microfluidic Chip. *Society* **2006**, (6), 6438-6445.
- [12]. Hosoi, A. E.; Mahadevan, L., Pre print. **2004**, (04).
- [13]. Van der Ven, a.; Aydinol, M.; Ceder, G.; Kresse, G.; Hafner, J., First-principles investigation of phase stability in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Physical Review B* **1998**, 58 (6), 2975-2987.
- [14]. Xia, H.; Lu, L.; Meng, Y. S.; Ceder, G., Phase Transitions and High-Voltage Electrochemical Behavior of LiCoO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154 (4), A337-A337.
- [15]. Cho, Y.; Oh, P.; Cho, J., A new type of protective surface layer for high-capacity ni-based cathode materials: Nanoscaled surface pillaring layer. *Nano Letters* **2013**, 13 (3), 1145-1152.
- [16]. Marianetti, C.; Kotliar, G.; Ceder, G., A first-order Mott transition in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Nature Materials* **2004**, 3 (9), 627-631.
- [17]. Van der Ven, A.; Ceder, G., Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds. *Journal of Power Sources* **2001**, 97-98 (December 2000), 529-531.
- [18]. Park, J.-P.; Park, J.-Y.; Hwang, C.-H.; Choi, M.-H.; Kim, J.-E.; Ok, K.-M.; Shim, I.-W., Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> Nanoparticles by a Sonochemical Method under the Multibubble Sonoluminescence Conditions. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2010**, 31 (2), 327-330.



- [19]. Pétrissans, X.; Bétard, A.; Giaume, D.; Barboux, P.; Dunn, B.; Sicard, L.; Piquemal, J.-Y., Solution synthesis of nanometric layered cobalt oxides for electrochemical applications. *Electrochimica Acta* **2012**, *66*, 306-312.
- [20]. Asgari, S.; Soltanmohammad, S., Characterization of LiCoO<sub>2</sub> nanopowders produced by sol-gel processing. *Journal of Nanomaterials* **2010**, *2010*.
- [21]. Garcia, E. M.; Santos, J. S.; Pereira, E. C.; Freitas, M. B. J. G., Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (1), 549-553.
- [22]. Gummow, R. J.; Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Hull, S., Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C. *Materials Research Bulletin* **1992**, *27* (3), 327-337.
- [23]. Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C., CoO<sub>2</sub>, The End Member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Solid Solution. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (3), 1114-1123.
- [24]. Chen, Y.; Zhou, J.; Maguire, P.; O'Connell, R.; Schmitt, W.; Li, Y.; Yan, Z.; Zhang, Y.; Zhang, H., Enhancing capacitance behaviour of CoOOH nanostructures using transition metal dopants by ambient oxidation. *Scientific Reports* **2016**, *6* (October 2015), 20704-20704.
- [25]. Liu, W.; Oh, P.; Liu, X.; Lee, M. J.; Cho, W.; Chae, S.; Kim, Y.; Cho, J., Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie - International Edition* **2015**, *54* (15), 4440-4457.
- [26]. Suntivich, J.; Gasteiger, H. a.; Yabuuchi, N.; Shao-Horn, Y., Electrocatalytic Measurement Methodology of Oxide Catalysts Using a Thin-Film Rotating Disk Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157* (8), B1263-B1263.
- [27]. Ruffo, R.; Wessells, C.; Huggins, R. a.; Cui, Y., Electrochemical behavior of LiCoO<sub>2</sub> as aqueous lithium-ion battery electrodes. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (2), 247-249.
- [28]. Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R., Study of the charging process of a LiCoO<sub>2</sub>-based Li-ion battery. *Journal of Power Sources* **2006**, *160* (2 SPEC. ISS.), 1349-1354.
- [29]. Jo, M.; Hong, Y.-S.; Choo, J.; Cho, J., Effect of LiCoO<sub>2</sub> Cathode Nanoparticle Size on High Rate Performance for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156* (6), A430-A430.
- [30]. Jo, M.; Jeong, S.; Cho, J., High power LiCoO<sub>2</sub> cathode materials with ultra energy density for Li-ion cells. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (7), 992-995.
- [31]. Tseng, W. J.; Wu, C. H., Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle suspensions. *Acta materialia* **2002**, *50* (15), 3757-3766.
- [32]. Batchelor, G. K.; Green, J. T., The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field. *Journal of Fluid Mechanics* **1972**, *56* (02), 375-375.
- [33]. Beenakker, C. W. J., The effective viscosity of a concentrated suspension of spheres and its relation to diffusion. *Physica A* **1984**, (128), 48-81.
- [34]. Evans, D. J., Rheology and thermodynamics from nonequilibrium molecular dynamics. *International Journal of Thermophysics* **1986**, *7* (3), 573-584.
- [35]. Hess, S., Shear-induced melting and reentrant positional ordering in a system of spherical particles. *International Journal of Thermophysics* **1985**, *6* (6), 657-671.
- [36]. Einstein, A., Eine neue Bestimmung der Molekendimensionen. *Annalen der Physik* **1906**, *324* (2), 289-306.
- [37]. Jones, D. A. R.; Leary, B.; Boger, D. V., The rheology of a concentrated colloidal suspension of hard spheres. *Journal of Colloid And Interface Science* **1991**, *147* (2), 479-495.
- [38]. Stickel, J. J.; Powell, R. L., Fluid Mechanics and Rheology of Dense Suspensions. *Annual Review of Fluid Mechanics* **2005**, *37* (1), 129-149.
- [39]. Quemada, D. E., *Advances in Rheology: vol. 2, Fluids*. 1984.

- [40]. Derec, C.; Ajdari, A.; Ducouret, G.; Lequeux, F., Rheological characterization of aging in a concentrated colloidal suspension. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **2000**, *1* (8), 1115-1119.
- [41]. Tseng, W. J.; Lin, K. C., Rheology and colloidal structure of aqueous  $\text{TiO}_2$  nanoparticle suspensions. *Materials Science and Engineering A* **2003**, *355* (1-2), 186-192.



## **Chapitre III**

### **Caractérisation des suspensions de LCO par la détection électrochimique de collisions**



# Caractérisation des suspensions de LCO par la détection électrochimique de collisions

## 1. Introduction

Ce chapitre porte sur la mise en place d'une méthode de caractérisation électrochimique *in situ* de suspensions aqueuses de nanoparticules de  $\text{LiCoO}_2$  (LCO), dont la synthèse a été présentée dans le chapitre II. L'objectif est d'étudier le transfert électronique entre une nanoparticule et un collecteur de courant, dans notre cas une ultra-microélectrode (UME). Ces informations seront utiles pour mieux comprendre les échanges qui auront lieu entre les nanoparticules et les électrodes dans un dispositif microfluidique semi-solide. Dans un premier temps, le transfert électronique à l'échelle de l'agrégat, composé de plusieurs particules, a été mis en évidence et étudié à partir de la réponse électrochimique spécifique survenant lors de la collision entre l'agrégat et l'UME. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, comme la concentration, et la nature de l'électrolyte, sur la réponse électrochimique des suspensions a ensuite été analysée. Les résultats obtenus ont permis de discuter différentes grandeurs propres aux suspensions, comme la dimension ou la vitesse de déplacement des agrégats en lien avec le nombre de particules impliquées lors du processus de transfert électronique.

### 1.1. Principe de détection par microélectrochimie

Les mesures électrochimiques réalisées sur les matériaux électroactifs se sont longtemps limitées à leurs propriétés d'ensemble. Mulvaney *et al.* [1] ont proposé de caractériser les propriétés électrochimiques de nanoparticules d'oxyde en suspension à partir de l'étude de la réduction de l'eau en hydrogène sous irradiation lumineuse par une suspension de  $\text{SnO}_2$ . L'activité photocatalytique de la suspension a été déterminée en mesurant le volume d'hydrogène produit. Cette approche étudie indirectement l'activité électrocatalytique des suspensions de  $\text{SnO}_2$ . Heyrovsky a étendu ces travaux aux suspensions de  $\text{SnO}_2$  en mettant en œuvre d'autres techniques électrochimiques comme la polarographie et la voltampérométrie cyclique (VC) [2], [3]. Dans le cadre de ces travaux, une électrode à goutte de mercure est immergée dans une suspension colloïdale de particules de  $\text{SnO}_2$  de 2,5 nm de diamètre. Les résultats obtenus par polarographie

permettent de mesurer l'évolution de l'intensité limite du pic de réduction de  $\text{SnO}_2$ , qui dépend linéairement de la concentration en nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ . En VC, l'évolution de ce pic en fonction de la vitesse de balayage ( $v$ ) met en évidence différents mécanismes réactionnels liés à la concentration en nanoparticules dans la suspension. A faible concentration, l'intensité du pic varie en fonction de  $v^{1/2}$  démontrant un processus réactionnel contrôlé par la diffusion. Pour des concentrations plus élevées, l'intensité du courant est contrôlée par l'adsorption, ce qui se traduit par une variation linéaire de l'intensité avec  $v$ . Cette méthode a été étendue à d'autres suspensions comme  $\text{TiO}_2$  et les oxydes mixtes de Fe/Ti [4]. Les résultats obtenus dans le cadre de ces études montrent que les suspensions ont, sous certaines conditions, un comportement comparable à des espèces en solution. La réponse électrochimique obtenue dans le cadre de ces travaux correspond à une réponse électrochimique moyenne puisqu'elle est liée à l'accumulation de particules à la surface de l'électrode de mercure. Compte tenu du dispositif expérimental, il est difficile dans le cadre de ces études d'obtenir la réponse électrochimique d'une particule unique. Ces expériences ne permettent pas, par exemple de déterminer les dimensions des particules ou d'établir l'efficacité des chocs entre les particules et l'électrode. Pour réaliser de telles observations, l'utilisation d'ultramicroélectrodes (UME) semble être une méthode plus adaptée.

## 1.2. Propriétés des ultramicroélectrodes

Les UME sont une catégorie d'électrode de dimensions micrométriques définies avant tout par un comportement électrochimique particulier en régime de diffusion et qui diffère de celui rencontré pour des électrodes dotées d'une surface de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . En effet, lorsque les dimensions de l'électrode deviennent inférieures à l'épaisseur de la couche de diffusion les effets de bords sont négligeables. On admet en pratique qu'une UME présente une dimension caractéristique inférieure à environ  $50 \mu\text{m}$  selon sa géométrie [5]. Dans la suite de ce travail, nous considérerons uniquement le cas d'une UME disque plan. Dans ces conditions (géométrie et dimension), le régime de diffusion des espèces électroactives devient sphérique à cause de la contribution des effets de bords devenus non négligeables, ce qui présente plusieurs avantages d'un point de vue analytique.

Un régime de diffusion stationnaire s'établit très rapidement, après un régime transitoire de l'ordre de la milliseconde (valeurs dépendant de la taille de l'UME). Le courant atteint une valeur stationnaire qui s'exprime à partir du nombre d'électrons échangés ( $n$ ), de la constante de Faraday

( $F = 96500 \text{ C}$ ), de la concentration de l'espèce en solution ( $C$ ), de son coefficient de diffusion ( $D$ ) et du rayon de l'UME ( $a$ ) selon la relation (1) [6].

$$I = 4nFCDa \quad (1)$$

A titre d'exemple, pour une UME de  $10 \mu\text{m}$  la constante de temps du régime transitoire est de l'ordre de  $1 \mu\text{s}$ , ce qui permet de travailler sans limitation à des fréquences d'échantillonnage de l'ordre de  $100$  à  $1000 \text{ Hz}$ . L'ensemble de ces caractéristiques montrent les perspectives analytiques intéressantes concernant l'observation d'évènements de faible amplitude comme la collision d'une particule électroactive à la surface d'une UME



**Figure 1 : Réponses types d'UME d'Or et de Platine pour l'oxydation de l'hydrazine (A), schéma réactionnel d'une collision entre une particule de Pt et une UME d'Or polarisée en présence d'hydrazine (B), réponse théorique en courant d'une collision à la surface d'une UME (C) [7].**

### 1.3. Détection par amplification électrocatalytique

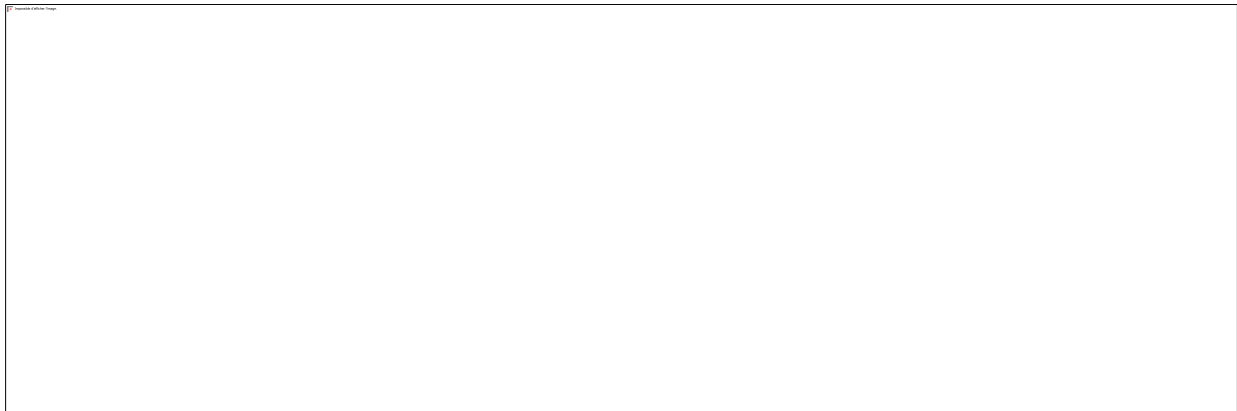
En 2007, Xiao *et al.* proposent un protocole expérimental pour étudier la réponse électrochimique d'une nanoparticule lors de sa collision avec une UME [8]. La mise en œuvre de cette méthode de détection s'appuie sur la différence des propriétés électrocatalytiques entre deux matériaux pour une réaction donnée. Un des premiers systèmes étudiés avec cette technique est la réaction d'oxydation de l'hydrazine sur l'or et le platine [7]. Dans les conditions présentées, l'or a une surtension supérieure à celle du platine pour la réaction avec l'hydrazine (figure 1a). Si une UME d'or est polarisée à un potentiel inférieur à celui de l'oxydation de l'hydrazine celle-ci demeure inerte du point de vue catalytique, de même qu'une particule de platine laissée libre en solution. Lorsque qu'une particule de platine vient au contact de l'UME d'or, la particule prend instantanément le potentiel de l'UME et devient électroactive : elle catalyse alors l'oxydation de l'hydrazine à sa surface (figure 1b). La particule de platine adopte le comportement d'une électrode localement active. L'échange électronique associé à cette réaction peut ainsi être caractérisé par



chronoampérométrie (figure 1c). Notons ici l'intérêt d'employer une UME dont les dimensions sont très petites (surface de  $3,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  pour un rayon de  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ) ce qui permet d'une part de caractériser un évènement stochastique unique et d'autre part de diminuer le bruit de fond et donc de mesurer avec une bonne précision des transitoires de courant qui correspondent au choc d'une nanoparticule unique avec l'UME. Selon les conditions appliquées, des transitoires de différentes natures (pics, marches...) peuvent être observées dans une gamme de courant allant de 10 à 100 pA (figure 2a). Le courant de réaction dépend du flux d'hydrazine, contrôlé par la diffusion et la surface de la particule selon l'équation (3):

$$I = 4\pi n L n(2) F D_H C_H R_{Pt} \quad (3)$$

où  $D_H$  le coefficient de diffusion de l'hydrazine,  $C_H$  sa concentration et  $R_{Pt}$  le rayon de la nanoparticule de Pt. Le terme  $Ln(2)$  correspond à l'écrantage de la diffusion de l'hydrazine par l'UME à la nanoparticule sphérique. L'amplitude des transitoires est ici proportionnelle au rayon des particules de Pt. Elle peut donc être associée aux dimensions de la particule, permettant ainsi de mesurer les effets de taille par voie électrochimique (figure 2b). Cette approche a été validée par des mesures indépendantes en microscopie électronique à transmission (MET). De plus, on remarque que le régime permanent est établi pour une durée de l'ordre de  $10^{-7} \text{ s}$  (proportionnelle à  $R_{Pt}^2/D_H$ ), ce qui est négligeable compte tenu de la durée des transitoires observés [8].



**Figure 2 : Réponse d'une suspension de nanoparticules de Pt en présence d'hydrazine (A), distribution de la taille des particules issue des sauts de courant enregistrés (B), évolution de l'intensité du courant en fonction de la concentration en Pt (C). [7]**

Une autre observation remarquable est celle de l'influence de la concentration en particules. Ce paramètre déterminant est exprimé en mol de particules à partir du nombre d'Avogadro ( $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) afin de comparer les différents systèmes étudiés. Ce mode d'expression, propre

à la détection électrochimique de particules, sera employé dans la suite du document pour exprimer la concentration des suspensions considérées. La figure 2c met en évidence l'évolution de la fréquence de collision des nanoparticules de Pt en fonction de leur concentration. Cette relation est quasi-linéaire. A partir de cette relation, Xiao *et al.* ont estimé un coefficient de diffusion des particules en suspension ( $4,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Ces travaux montrent que la détection électrochimique est un outil pertinent pour caractériser des suspensions de matériaux électroactifs. Cette approche a été étendue avec succès à d'autres réactions et systèmes catalytiques [9],[10]. De plus, des études cinétique ou de coefficient d'adhésion des nanoparticules ont été effectuées à partir de ces données expérimentales [11].

Dans une première étape, nous avons étudié l'oxydation de l'hydrazine, système modèle, afin de valider notre dispositif expérimental (instrumentation, électrodes, protection contre les perturbations extérieures et filtrage du signal). Cette validation effectuée, l'étude de suspensions aqueuses de LCO a été réalisée. A la différence des travaux de la littérature, les processus mis en jeu dans ce travail sont coulométriques et non électrocatalytiques. Les cinétiques de transfert de charges et de diffusion sont donc très différentes.

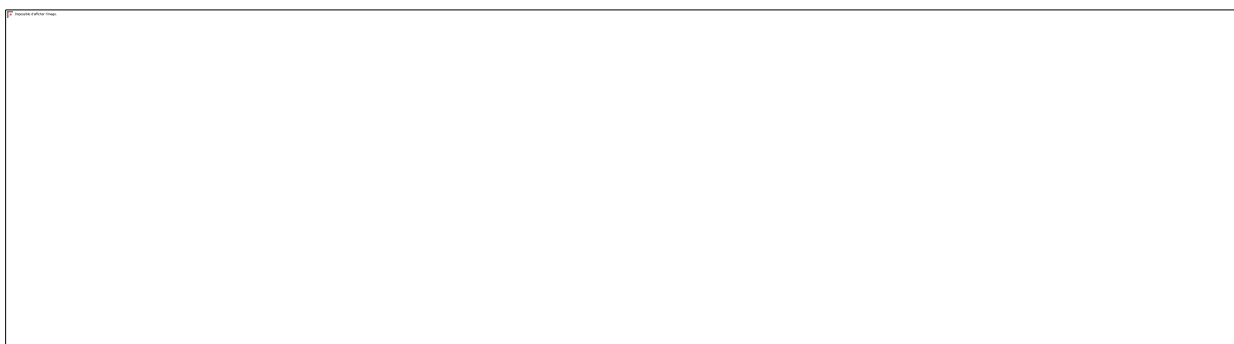
#### 1.4. Détection coulométrique

En 2011, Zhou *et al.* ont étudié la détection de nanoparticules avec une UME par coulométrie. Dans cette étude, les collisions de nanoparticules d'argent sont observées via leur oxydation directe à la surface d'une UME de carbone (figure 3a) [12]. En supposant une dissolution totale des particules d'argent de forme sphérique (figure 3b), il est possible d'établir une relation entre l'aire du pic et le diamètre de la particule impliquée dans le processus (figure 3c). Ce type de détection a été reproduit avec succès sur d'autres nanoparticules comme le Ni, l' Au et le Cu [13].

La difficulté inhérente à ce type de mesure réside dans la cinétique des réactions mises en jeux. Au contraire de la détection par amplification électrocatalytique, les réactions d'oxydation présentent des cinétiques généralement plus lentes et donc ne présente a priori pas une réponse similaire. Les transitoires attendus peuvent alors être masqués par des phénomènes catalytiques si ceux-ci sont mis en compétition. Cependant, en l'absence de réaction catalytique, l'oxydation des particules peut alors être observée avec succès. Zhou *et al.* ont détecté des nanoparticules d'argent à la surface d'une UME de carbone vitreux via un processus de dissolution en présence de citrate (figure 3a). Dans cette configuration, la dimension des particules est déterminée à partir des

transitoires, en mesurant la quantité de charges échangée qui est proportionnelle au rayon des particules (figure 3b et c). En effet, pour une réaction faradique mono-électronique comme celle de l'oxydation de Ag, la charge échangée lors de la collision correspond au nombre d'atomes impliqués. Dans ces conditions d'analyse, la particule doit présenter des dimensions suffisantes pour générer une réponse assez intense pour être détectée dans le bruit de fond de l'UME.

Ce mode de caractérisation des suspensions colloïdales s'avère intéressante et peut se substituer aux méthodes conventionnelles pour les mesures de distributions de tailles telles que la DLS, dans le cas de milieux où les propriétés optiques ne sont pas adaptées (opaques). Il permet également d'étudier la cinétique des réactions mises en jeu. Ces différentes données sont nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'une batterie redox-flow à suspensions. Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons ces modes de détection à la caractérisation de nanoparticules de LCO lors de leurs collisions avec une UME.



**Figure 3 : Dissolution de particules de Ag à la surface d'une UME de carbon polarisée (A), cliché TEM des nanoparticules d'Ag (B), réponse théorique de la dissolution d'une particule de Ag et correspondance entre la charge échangée et son rayon (C).**

## **2. Protocole et méthode de détection pour les suspensions de LiCoO<sub>2</sub>**

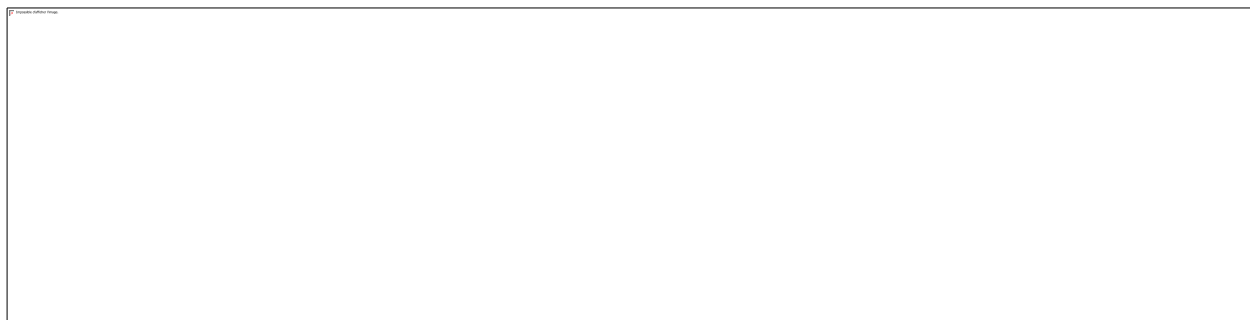
### **2.1. Système électrocatalytique – Hydrazine/Pt**

Afin de transposer cette approche aux nanoparticules de (LCO), la première étape consiste reproduire l'expérience modèle de Xiao *et al.*, en l'occurrence la détection de nanoparticule de platine par la réaction d'oxydation de l'hydrazine, présentée au paragraphe 2.1. Ces mesures ont pour but de valider notre dispositif expérimental à enregistrer des transitoires de courants avec un bon rapport signal/bruit et les procédures expérimentales comme les conditions d'acquisition

(échantillonnage, sensibilité, filtrage...)

### 2.1.1. Protocole expérimental

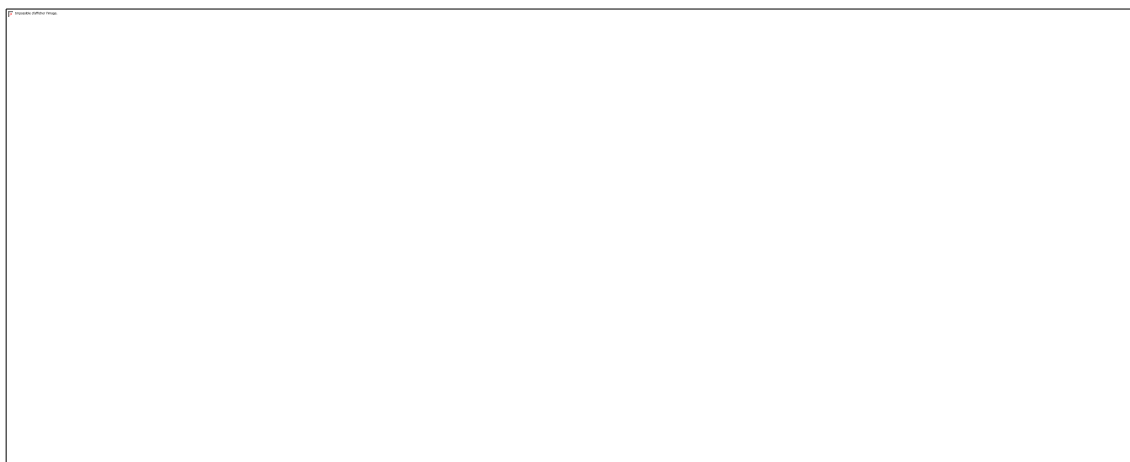
Les expériences ont été réalisées en s'inspirant des travaux de Xiao *et al.* [7]. Une suspension commerciale de nanoparticules de Pt (Metrohm, diamètre : 4 nm, et concentration: 0,05 mg.ml<sup>-1</sup>) ont été ajoutées à une solution d'hydrazine (10 mM). Le pH est fixé à 7,5 par un tampon phosphate (NaCl 8 g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,24 g/L, KCl 0,2 g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1,44 g/L). La détection a été réalisée au moyen d'une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de travail est une UME d'or de 25 μm de diamètre (figure 4), la contre électrode est une électrode de graphite et une électrode de référence Ag/AgCl (dans KCl saturé). L'ensemble du dispositif est placé dans une cage de Faraday sur une table anti-vibrations pour minimiser les perturbations extérieures. Le courant et le potentiel sont enregistrés à l'aide d'un potentiostat CHI Instrument. La dimension moyenne des particules de Pt présentes dans la solution commerciale permet de relier la concentration massique à la concentration en particules exprimées en mol.L<sup>-1</sup>. Dans une mesure classique, 10 μL de suspension commerciale de nanoparticules de Pt sont ajoutées à 20 ml de solution d'hydrazine donnant une concentration particulière finale de 29 pM. Les mesures de détection sont réalisées par chronoampérométrie à différents potentiels et à une fréquence d'échantillonnage de 100 Hz à travers une série de filtres numériques intégrés au logiciel pilotant le potentiostat



**Figure 4 : Image de microscopie électronique à balayage obtenue par MEB-FEG d'une UME d'Or de 25 μm de diamètre (A), schéma des UME fabriquées et utilisées (B)**

### 2.1.2. Mesures et validation de l'instrumentation

Les résultats expérimentaux montrent que l'activité electrocatalytique de l'or est observée à partir de -0,2 V/ESH, en accord avec les travaux de Xiao [7]. Les mesures de détection ont été effectuées à un potentiel de -0,4 V/ESH afin d'éliminer toute contribution de l'or à l'oxydation de l'hydrazine. La figure 5b montre un enregistrement à -0,4 V/ESH avec une suspension de platine de 29 pM. Nous observons sur cette chronoampérométrie la présence de transitoires dont l'amplitude varie entre 6 pA et 182 pA. Le courant en l'absence de particule est également reporté à titre indicatif. Nous observons que ce dernier est négatif pour des valeurs de potentiel inférieures à -0,3 V/ESH et que sa valeur est très inférieure en valeur absolue au courant généré par la collision des nanoparticules de platine. Le bruit enregistré sur notre signal présente une amplitude moyenne de 1 pA. Cette valeur est suffisamment faible pour que nous puissions distinguer les collisions des particules de plus petites dimensions.



**Figure 5 : Voltammétrie cyclique d'une solution d'hydrazine à 10 mM enregistrée à 50 mv/s (A), courbe i-t obtenue avec une suspension de NP de Pt à une concentration à 29 pM (E = -0,4 V / ESH)**

Chaque transitoire observé présente un bref saut de courant sur une durée d'environ 40 ms ; la résolution temporelle de 10 ms utilisée est donc adaptée au système étudié. Cependant, la durée du saut est très supérieure à la mise en place du régime permanent de la réaction d'oxydation de l'hydrazine évoquée précédemment. Suite à la collision, le courant ne présente pas de chute brutale qui serait significatif d'un départ de la particule de la surface de l'UME. En revanche, le courant décroît progressivement au cours du temps, caractéristique d'un courant en électrocatalyse [8].

Notons que lorsque la particule est à la surface de l'UME, elle peut alors être considérée comme

une nanoélectrode locale. Comme les nanoparticules de Pt présentent un diamètre moyen de 5 nm, un régime de diffusion sphérique de l'hydrazine doit être observé. La décroissance du courant en fonction du temps ne peut donc pas être associée à un appauvrissement local en hydrazine, elle est certainement liée à une diminution de l'activité catalytique du Pt, due à un empoisonnement et/ou au dégagement gazeux consécutif à l'oxydation de l'hydrazine. Ceci a déjà été observé par Xiao *et al* [8] et permet d'expliquer les chronoampérogrammes en escaliers lors de certaines expériences, comme observés sur la figure 2a.

Les mesures effectuées sont en accord avec les résultats obtenus par Xiao *et al.* tant au niveau de la fréquence des collisions que de l'amplitude des sauts de courant. Ces premiers résultats permettent de valider l'instrumentation mise en place.

### 2.1.3. Limites de résolution en courant et sensibilité

Lors de l'acquisition des chronoampérogrammes, le courant de base varie généralement entre 100 et 400 pA dans le cas des suspensions de LCO. Ajouté à l'amplitude des transitoires, le courant atteint des valeurs maximales de l'ordre de 1nA. Les différentes gammes de sensibilité du potentiostat permettent d'ajuster le seuil de saturation au minimum. La gamme la plus adaptée à la situation correspond au calibre 10 nA ce qui correspond à un courant de saturation de 12 nA (mesuré expérimentalement).

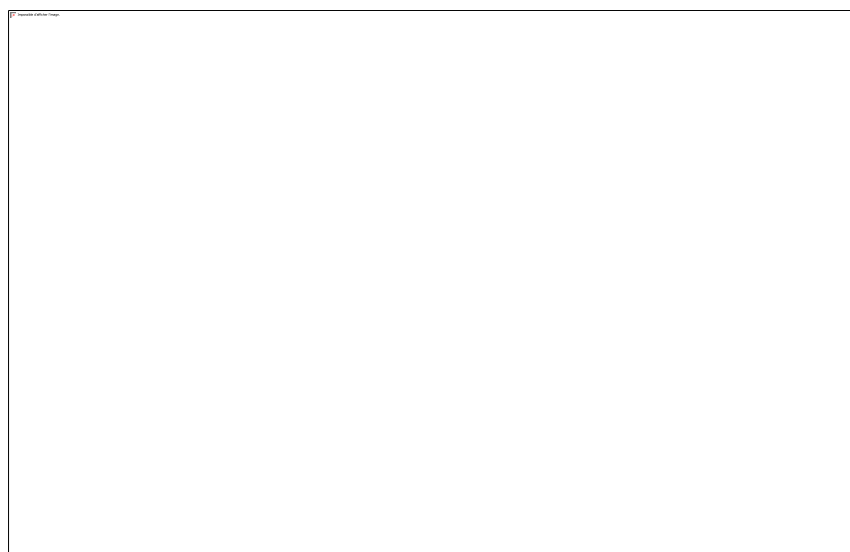


Figure 6 : transitoire de courant enregistré à 1,35 V / ESH (100 Hz)

Ce choix permet d'éviter tout risque de saturation provenant de pics trop intenses et d'adapter la composante continue plus importante en début de mesure. Avec une carte d'acquisition d'une résolution de 16 bits, l'intervalle de courant est divisé en  $2^{15} = 32\,768$  points de mesure. Pour une gamme de 12 nA, une résolution minimale de 366 fA sur le courant est donc obtenue (figure 6).

## 2.2. Protocole expérimental pour la détection de LCO

Les mesures de détection sont réalisées au moyen d'une UME d'or de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre identique à celle décrite au paragraphe 2.1, tandis qu'un fil d'or (0,5 mm de diamètre) est utilisé comme contre-électrode. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) déportée de la suspension au moyen d'un compartiment séparé (figure 7) afin d'éviter une contamination de la suspension à faible force ionique ainsi que la pollution du fritté de l'électrode de référence. Les suspensions sont réalisées à partir d'une solution  $\text{LiNO}_3$  de concentration comprise entre 1 et 10 mM. La concentration en particules est comprise entre 0,1 et 5 mg/ml. La suspension est dispersée au moyen d'une canne à ultrason et 15 ml de suspension sont ajoutés dans la cellule. Le reste du montage est identique au dispositif décrit au paragraphe 2.1. Pour les mesures de chronoampérométrie, la fréquence d'acquisition est comprise entre 50 et 200 Hz.

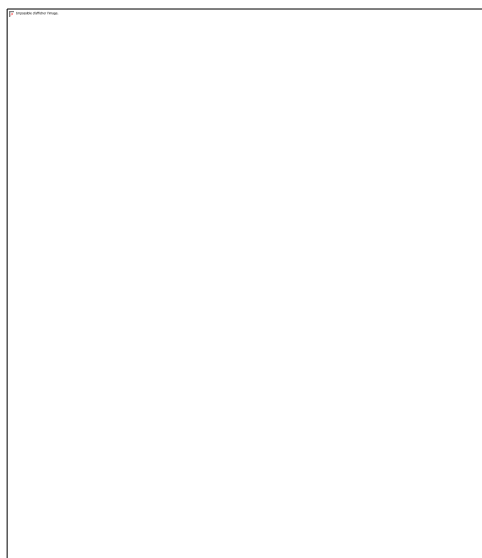


Figure 7 : Dispositif expérimental pour la détection des suspensions de LCO par UME

### 3. Détection de LCO en suspension

Cette partie propose dans un premier temps d'étudier et de discuter l'origine des transitoires observés. Les suspensions de particules de LCO seront nommées grâce au formalisme défini au chapitre II 2.1 à savoir : PT\_C où T est la température de synthèse en (°C) et C la concentration en LiOH en mol.L<sup>-1</sup> (par exemple P170\_0,5 (170°C et 0,5 M LiOH)).

#### 3.1. Mise en évidence des collisions

##### 3.1.1. Effet de la présence des particules de LCO sur une VC

La figure 8 présente les cycles successifs effectués sur une suspension de LCO à l'aide d'une UME. On y distingue deux régions distinctes. La première, en dessous de 1,04 V / ESH présente des vagues d'oxydo-réduction similaires à une espèce fixée à la surface de l'UME et dont les potentiels sont proches de ceux de l'insertion et désinsertion du Li<sup>+</sup> dans LCO (Chapitre II 3.3). La seconde, entre 1,04 et 1,43 V/ ESH comporte de nombreux sauts de courants d'oxydation en balayage positif comme négatif. Aucune perturbation n'est observée au-delà de 1,43 V ce qui correspond à l'oxydation de l'eau et à la dégradation des nanoparticules de LCO [14]. Ce type de perturbation n'est observé qu'en présence de LCO dans la suspension.

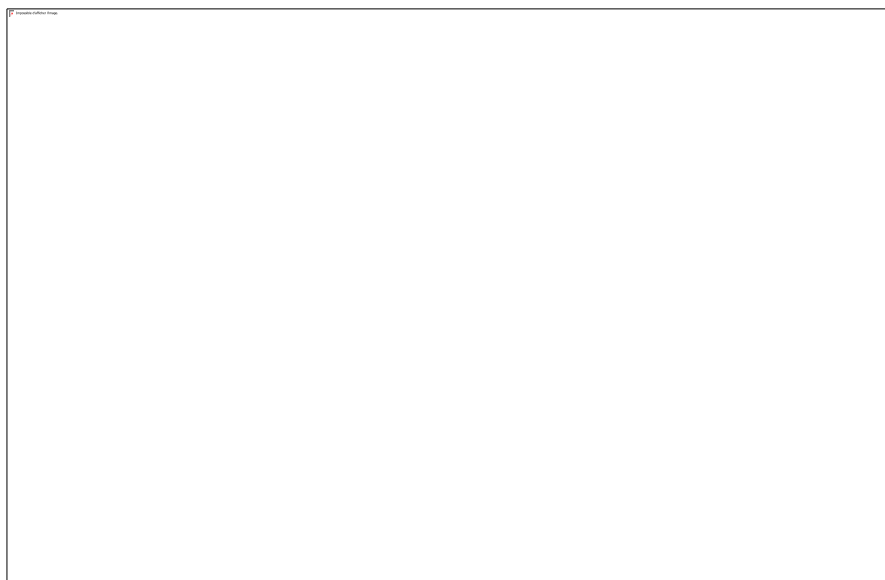
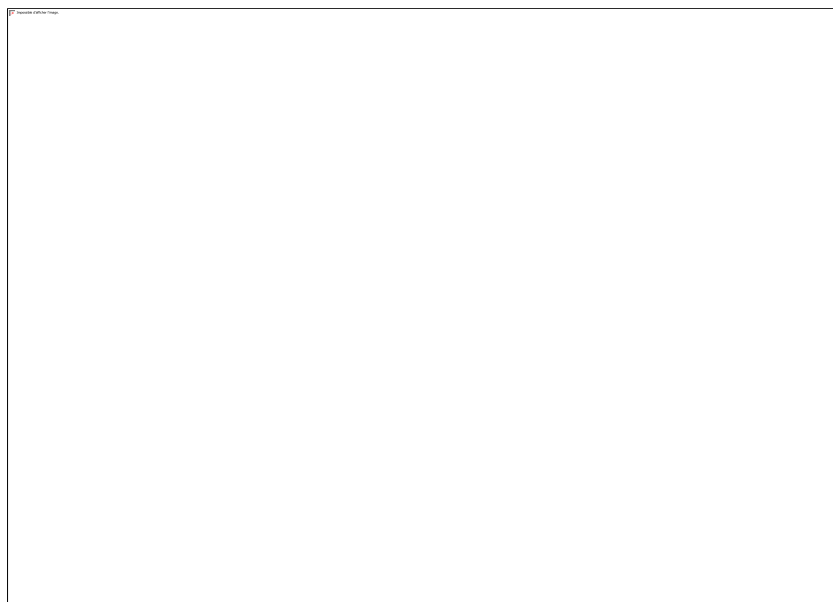


Figure 8 : VC réalisée à 50 mV.s<sup>-1</sup> d'une suspension de P170\_0,5 à 1,0 mg/ml dans LiNO<sub>3</sub> 1mM



Une analyse détaillée du premier cycle de mesure ne montre aucun courant significatif lors du premier balayage cathodique, seul des sauts en potentiel apparaissent à partir de 1,04 V. En revanche, nous remarquons l'apparition d'une vague de réduction lors du balayage cathodique. Une vague d'oxydation d'aire comparable est observée sur le second cycle anodique, avant qu'une nouvelle série de sauts n'apparaisse. Ces deux vagues d'oxydation sont attribuées aux particules de LCO adsorbées en surface de l'électrode, ce phénomène n'apparaît que lorsque le cyclage est effectué dans le domaine de potentiel 1,04 et 1,43 V / ESH. Ce phénomène est observé également sur les cycles suivants et est caractérisé par une augmentation de l'intensité des pics. On remarque cependant que les aires relatives aux pics d'oxydation et de réduction successifs sont comparables. Ces expériences nous indiquent que :

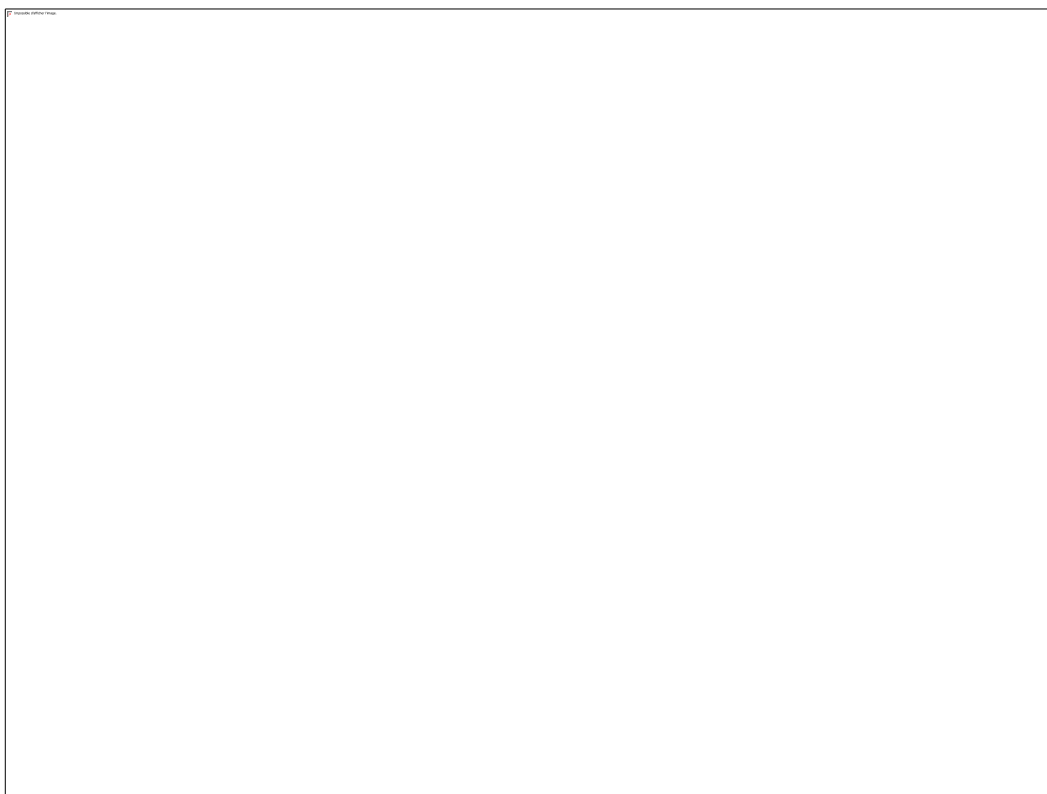
- les collisions entre les particules de LCO et l'UME conduisent à l'apparition de pics sur le domaine anodique dans une gamme de potentiel supérieure à celle nécessaire à la désinsertion. Une surtension de 150 mV par rapport au potentiel de pic anodique est alors nécessaire dans le cas de particules LCO en suspension,
- au cours des collisions, un phénomène d'adsorption des nanoparticules LCO sur l'UME est observé. La charge et la décharge de ces particules sont des processus réversibles et se déroulent à des potentiels identiques à ceux mesurés sur des électrodes composites (Chapitre II 3.3).



**Figure 9 : Chronoampérométrie à 1,34 V vs ESH (100 Hz) d'une suspension de P170\_0,5 à 0,1 mg/ml**

### 3.1.2. Chronoampérométrie des particules de LCO en suspension

Afin d'isoler la réponse des agrégats de LCO, l'UME a été plongée dans une suspension de P170\_0,5 à 0,1 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1 mM et polarisée à 1,34 V / ESH. A titre de comparaison, le courant a également été enregistré en l'absence de particule et est reporté sur la figure 9. Nous observons une multitude de pics de courant d'amplitudes différentes visibles seulement en présence de LCO. Sur la figure 10a est représentée une courbe  $i(t)$  pour une suspension et un potentiel identique à celui imposé précédemment. Il apparaît alors que les transitoires peuvent survenir de façon simultanée (figure 10b) ou séparée (figure 10c).



**Figure 10 : Courbe  $i(t)$  enregistrée à 1,34 V /ESH (50 Hz) de P170\_0,5 à 0,1 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1mM (A), transitoires de courant entre 1,0 s et 2,5 s (B), transitoires de courant entre 14,5 s et 15,5 s**

Dans le cas de collisions simultanées, le courant enregistré correspond à la somme des contributions individuelles de chaque collision et la mesure précise de l'amplitude et de la durée de chaque pic est rendue complexe (figure 10b). Les mesures effectuées sur les collisions isolées indiquent que le courant maximal des pics varie entre 1,8 pA à 192 pA et ils sont associés à des durées de 250 à 400 ms. Les différentes grandeurs caractéristiques obtenues à partir de l'analyse

de ces transitoires de courant sont résumés dans le tableau 1. Les enregistrements présentent également une décroissance progressive du courant de base (hors pics) de l'ordre de 60 s. Celle-ci est attribuée à la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'UME qui n'a pas d'influence sur les mesures de détection.

**Tableau 1 : Statistiques réalisées sur un enregistrement de 120 s à 1,34 V / ESH,  $I_{pic}$  représente l'intensité maximale du pic par rapport à la ligne de base**

<b><math>I_{pic(max)}</math> (pA)</b>	192	<b><math>I_{pic(min)}</math>(pA)</b>	1,8
<b><math>I_{pic(moy)}</math> (pA)</b>	34,6	<b><math>\sigma(I_{pic})</math> (pA)</b>	24,6
<b>Fréquence (Hz)</b>	0,21	<b>Durée moyenne (ms)</b>	321

### 3.1.3. *Interprétation des résultats obtenus*

Chaque transitoire correspond à une quantité de charge échangée, que nous pouvons analyser grâce à l'estimation de la capacité théorique d'agrégats dont les dimensions ont été mesurées en DLS et cryo-TEM. Cette approche nous permet de déterminer alors leur taille et de s'affranchir des méthodes optiques qui ne permettent de travailler généralement que dans des suspensions diluées où des estimations sur la forme des particules sont par ailleurs nécessaires. Nous remarquons que les transitoires présentent une allure similaire, en particulier au niveau de la décroissance du courant en fonction du temps. Si cette diminution du courant est reliée au mécanisme de charge/décharge des particules, l'étude des transitoires devrait nous permettre d'étudier la cinétique de désinsertion de  $Li^+$  dans LCO.

A l'échelle de la suspension, les travaux des équipes Xiao [15] et Zhou [12] montrent que la fréquence de collision est dépendante du coefficient de diffusion des particules et de leur concentration. En analysant les variations de fréquence et de taille, nous pouvons suivre l'état d'agrégation des suspensions au cours du temps. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier la charge échangée lors des transitoires afin de déterminer l'état d'agrégation des suspensions (nombre de particules agrégées, taille des agrégats...)

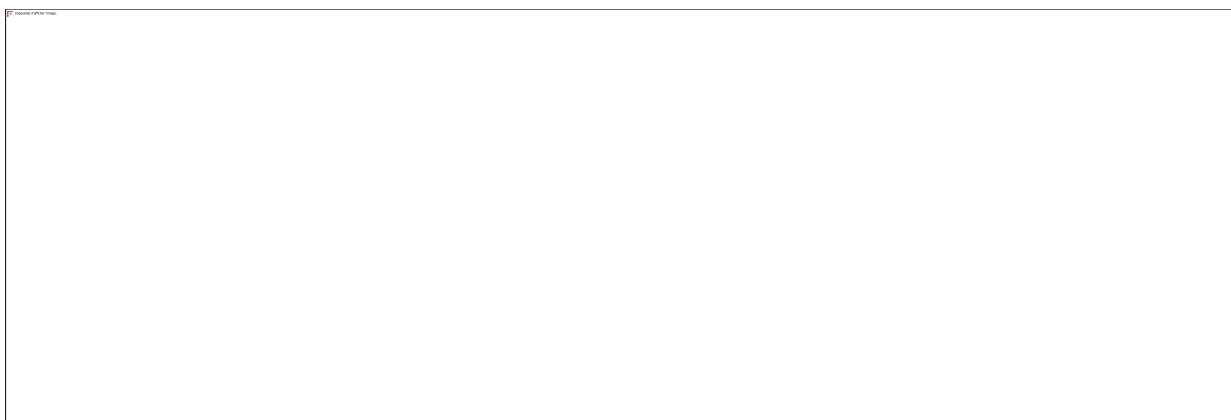
## 3.2. **Caractérisation individuelle des agrégats par l'étude des transitoires**

Dans cette partie, nous allons présenter les relations qui existent entre l'intensité et l'amplitude des transitoires et les agrégats de LCO dans la suspension. Les premières mesures

réalisées montrent que les pics observés correspondent à la réaction d'insertion et désinsertion de  $\text{Li}^+$  au sein de LCO lors de sa collision avec l'UME.

### 3.2.1. Relation entre la taille des agrégats et la capacité

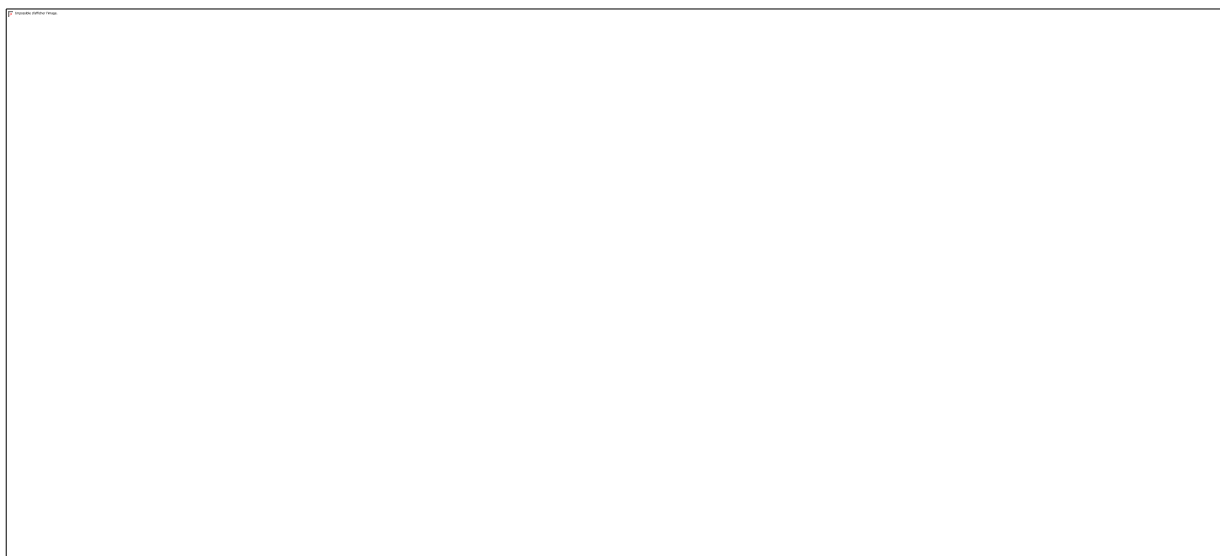
Lors d'une collision, la charge échangée correspond à la quantité d'ions  $\text{Li}^+$  extraits de la structure de LCO. La quantité maximale de  $\text{Li}^+$  disponible est définie par les dimensions des particules de LCO mais également par ses caractéristiques électrochimiques. La figure 12a montre un transitoire expérimental typiquement observé dans une suspension P170\_0,5. La charge échangée que l'on a calculée à partir de l'aire du pic est de 3,12 pC ce qui correspond à environ 36 particules de LCO ( $9,1 \times 10^{-14}$  C pour P170\_0,5) en faisant l'hypothèse d'une désinsertion totale du lithium dans les particules dans l'agrégat. Des agrégats qui présentent des dimensions comparables ont été observés par microscopie électronique à balayage (FEG-MEB) à la surface de l'UME après des mesures électrochimiques (figure 12b). Ce type d'agrégat est également visible par des analyses de cryo-TEM dans le cas d'une suspension de LCO de composition identique (figure 12c). Ces différentes analyses montrent une très bonne correspondance entre les mesures électrochimiques et les techniques d'observation *ex situ* (FE-MEB et cryo-MET). Ces résultats montrent également qu'il est possible d'effectuer l'analyse de la distribution en tailles des particules de LCO dans la suspension à partir de ces mesures électrochimiques.



**Figure 12 : Transitoire enregistré à 1,34 V / ESH (50 Hz) de P170\_0,5 à 0,1 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1mM (A), Images MEB d'un agrégat de P170\_0,5 adsorbé à la surface de l'UME après détection (B), Image obtenue par cryo-MET d'un agrégat de P170\_0,5 à 0,1 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1mM (C)**

3.2.2. *Distribution en taille des particules de LCO à partir des données électrochimiques.*

La figure 13a montre une partie de l'enregistrement temporel du courant sur 20 secondes afin de faciliter la visualisation des transitoires obtenus lors d'une mesure à 1,34 V / ESH dans une suspension de P170\_0,5 à 0,5 mg/ml. La fréquence importante des pics observés (correspondant à une ou plusieurs collisions) permet d'envisager un traitement statistique au niveau de la charge échangée lors de chaque collision. En éliminant la composante continue du courant et en intégrant de façon individuelle chacun des transitoires, nous obtenons des capacités comprises entre  $4,5 \times 10^{-13}$  et  $2,9 \times 10^{-11}$  C. Ces capacités correspondent à des agrégats composés de 6 à 340 nanoparticules.



**Figure 13 : Courbe  $i(t)$  mesurée à 1,34 V / ESH (100 Hz) tronquée à [60 s - 80 s] pour une suspension de P170\_0,5 à 0,5 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1 mM (a), distribution en taille des agrégats déterminée dans les mêmes conditions à partir de la charge moyenne des particules P170\_0,5 et réalisée sur 120 s (b)**

La figure 13b représente la distribution en charge et en nombre de particules des transitoires enregistrés sur une durée de 120 s. On remarque une distribution dissymétrique autour de la valeur moyenne d'environ 67 nanoparticules, similaire à celle déterminée par DLS. Notons que nous avons choisi un pas pour l'histogramme de 10 particules afin d'éviter un effet de seuil trop important pour les petits agrégats. Ce choix nous permettra de visualiser l'évolution de la taille des agrégats entre 0 et 30 particules. De plus, il faut également remarquer que certains transitoires présentent des recouvrements partiels qui peuvent introduire une incertitude supplémentaire lors de l'intégration du courant.

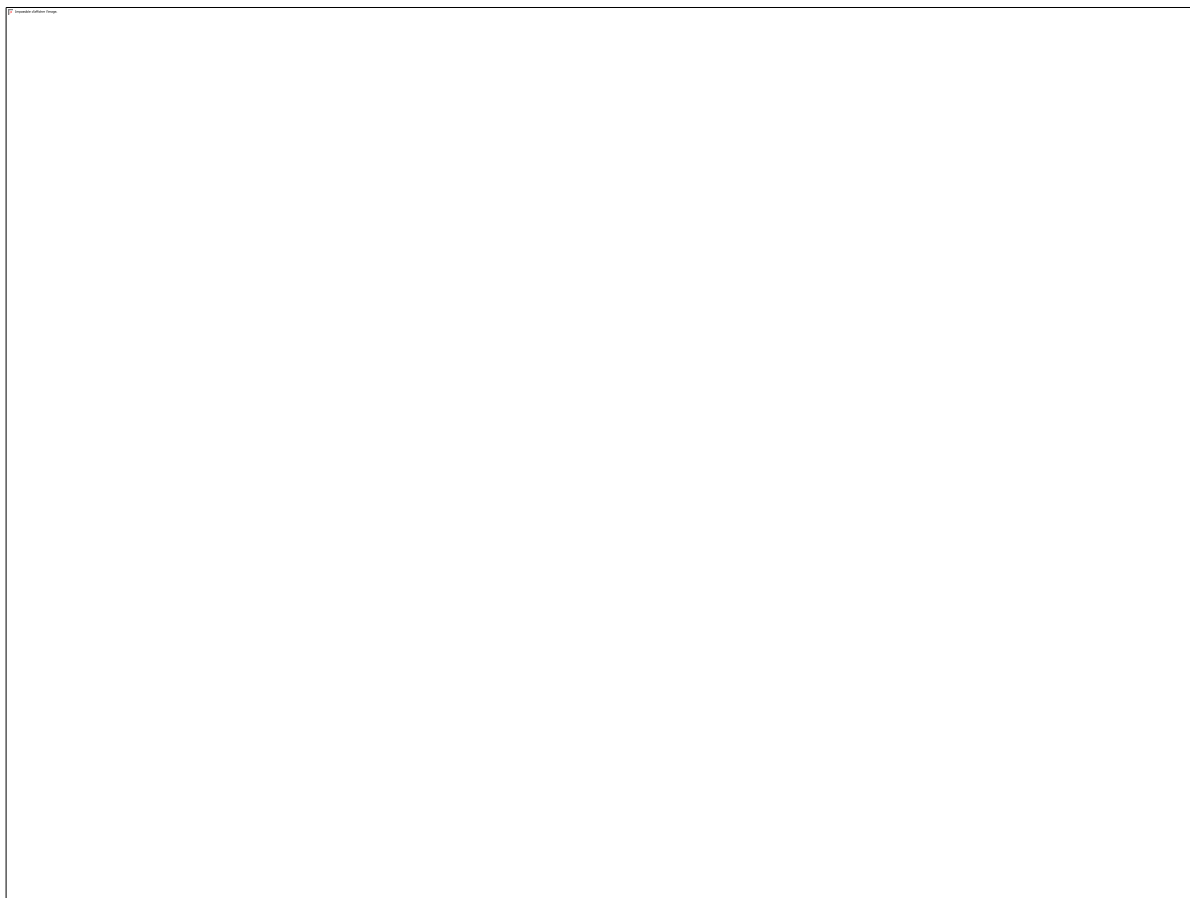
Cependant, étant donné le nombre important de pics traités cette incertitude reste réduite.

En effet, la charge moyenne des pics n'est pas affectée par le recouvrement puisque celle-ci peut être déterminée grâce à la charge totale. Par ailleurs, le rapport Q/I constant entre les pics permet d'effectuer une discrimination entre les transitoires multiples et simples et de les exclure d'un traitement statistique ultérieur. Enfin, ce recouvrement ne concerne que 15 à 20 % des pics ce qui limite également l'incertitude sur la mesure de la charge associée à un événement élémentaire.

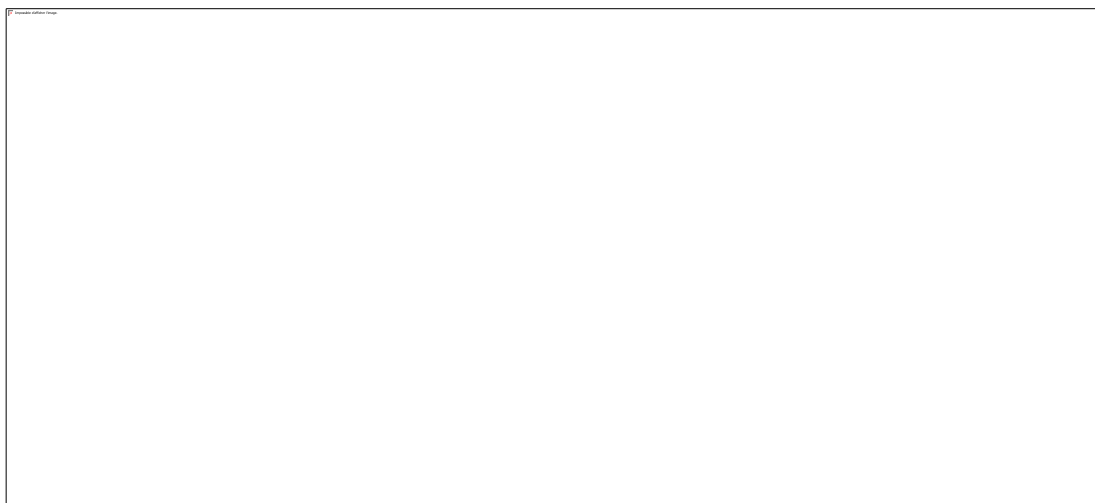
### 3.2.3. *Etude de la décroissance du transitoire*

Les transitoires de courants enregistrés se décomposent en deux portions distinctes, un régime croissant d'environ 100 ms suivi d'une décroissance du courant d'une durée de 250 à 500 ms (figure 14b). Cette dernière correspond à l'évolution de la vitesse de la réaction de désinsertion de  $\text{Li}^+$ . Son exploitation nous permet donc d'étudier sa cinétique. Les pics étudiés sont issus d'un enregistrement à 1,34 V / ESH (100 Hz) et sont reportés et indexés sur la figure 14a. Ils présentent également de fortes similitudes dans leur forme, indépendamment de leur amplitude, illustrées par les pics 23 et 24 (figure 14b). La relation entre la charge échangée et l'amplitude des pics présente une tendance linéaire. Cette relation de proportionnalité met en évidence une constante homogène à un temps de 0,1 s (figure 14c).

La figure 15a présente les parties décroissantes des transitoires (indexés) parfaitement séparés, c'est-à-dire les pics correspondant à un choc élémentaire entre un agrégat et la microélectrode, de la figure 15a. Afin de comparer les différentes courbes, la ligne de base a été soustraite à l'ensemble des pics et leur origine a été translatée de façon arbitraire à  $t = 0$  s. Un tracé de ces mêmes courbes en échelle logarithmique (figure 15b) donne des droites parallèles indiquant que les transitoires de courant correspondent à une décroissance exponentielle avec des constantes de temps similaires. Une régression exponentielle (en accord avec l'équation(4)), et dont les différents paramètres sont présentés dans le tableau 2, confirment cette tendance. Une constante de temps moyenne de  $T = 0,057$  s ( $\sigma = 6,44 \times 10^{-3}$  s) est obtenue. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est supérieur à 0,998 pour 60 % des cas et a une valeur de 0,997 si l'on considère l'ensemble des pics traités. La valeur de  $Y_0$  n'est pas significative dans ce cas de figure puisqu'elle dépend principalement du courant de la ligne de base.



**Figure 14** : courbe  $i(t)$  à 1,34 V / ESH de P170\_0,5 à 0,08 mg/ml dans  $\text{LiNO}_3$  1mM (A), pics d'indexe 23 et 24 (B), évolution de la charge des pics en fonction de leur amplitude (C)



**Figure 15**: Partie décroissante des transitoires simples indexés de la figure 14a en échelle linéaire(A) et en échelle logarithmique (B)

$$Y(t) = I_{pic}e^{-t/T} + Y_0 \quad (4)$$

Ces observations renforcent la thèse d'un phénomène lié à la désinsertion de  $\text{Li}^+$ , puisque l'amplitude des pics est corrélée à la charge échangée et donc à la dimension des agrégats. La constante de temps T est donc une caractéristique des particules de LCO. Dans la suite, nous nous proposons de démontrer que cette relation est corrélée à la diffusion de  $\text{Li}^+$  dans LCO.

**Tableau 2 : Valeur des paramètres  $I_{pic}$ , T et  $R^2$  de la régression linéaire d'après l'équation (4).**

Index	$I_{pic}$ (pA)	T (s)	$R^2$
2	47,3	0,0521	1,00
3	28,1	0,0544	1,00
5	37,3	0,0704	0,997
6	11,4	0,0528	0,999
7	23,6	0,559	1,00
8	32,0	0,0534	0,991
9	54,3	0,0538	0,999
10	86,0	0,0517	0,997

Index	$I_{pic}$ (pA)	T (s)	$R^2$
12	10,9	0,0613	0,998
13	5,87	0,0571	0,986
20	9,77	0,0698	0,997
22	53,8	0,0556	1,00
23	8,75	0,0538	0,996
24	7,74	0,0515	1,00
26	35,8	0,0523	1,00
<b>Moyenne</b>	<b>31,8</b>	<b>0,0570</b>	<b>0,997</b>

#### 4. Estimation du coefficient de diffusion du $\text{Li}^+$ à partir de l'analyse des transitoires

Cette partie porte sur la résolution des équations de diffusion dans le cas d'une nanoparticule de LCO et sur la mesure du coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$  ( $D_{Li}$ ) au sein de LCO via l'étude des collisions à la surface d'une UME.

##### 4.1. Estimation du coefficient de diffusion de $\text{Li}^+$ dans LCO

###### 4.1.1. Mécanisme de diffusion et calcul théorique de $D_{Li}$

La diffusion de  $\text{Li}^+$  dans LCO s'effectue entre les plans  $\text{CoO}_2$  dans lesquels les ions  $\text{Li}^+$  se déplacent d'un site tétraédrique à un autre en passant par un site octaédrique (figure 16a) [16]. Ce mécanisme met en évidence les différentes contributions affectant la valeur du coefficient de diffusion du  $\text{Li}^+$ . La concentration en sites tétraédriques vacants est un des moteurs du déplacement de  $\text{Li}^+$  à travers la structure lamellaire. Un faible taux d'insertion favorise alors la diffusion, puisque de nombreux sites sont disponibles. Lors du passage par un site octaédrique, les ions  $\text{Li}^+$  font face à une barrière de répulsion électrostatique, générée par la proximité d'un centre Co (II/III) et par les  $\text{Li}^+$  occupant les sites voisins du même plan (figure 16b) [17]. A mesure que le taux d'insertion diminue, la valence moyenne du Co augmente, accroissant ainsi l'énergie de répulsion [18]. L'effet devient significatif à partir de  $x = 0,8$  et l'augmentation se poursuit jusqu'à  $x = 0$  ce qui correspond



à une énergie de 700 meV. Sur la figure 16d, nous constatons l'effet localisé des réarrangements de structure survenant à  $x = 0,5$  et  $x = 0,3$ , qui augmentent la barrière énergétique défavorisant la diffusion du lithium (figure 16c). Par ailleurs, le taux d'insertion de LCO a une influence sur la distance entre les plans contenant le Co (Chapitre II 1.1) qui modifie la valeur de l'énergie du site octaédrique. Ainsi, le coefficient de diffusion de Li dans LCO peut varier et est étroitement lié à ces différents phénomènes en compétition.

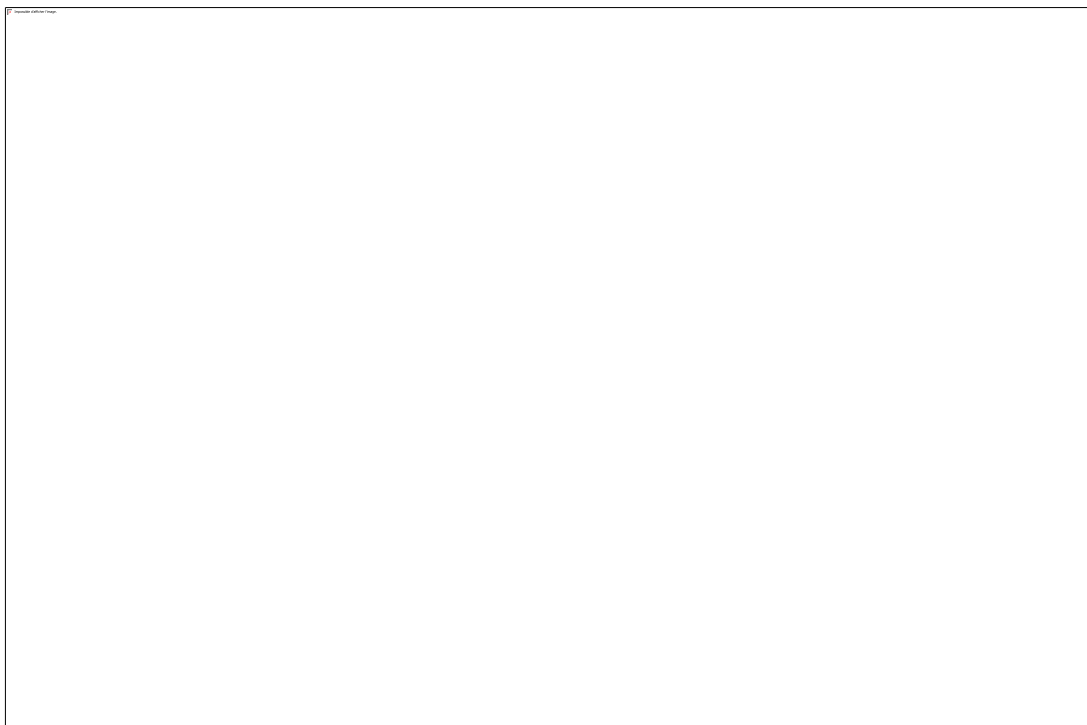


**Figure 16 : Déplacement de  $\text{Li}^+$  entre deux sites octaédriques [16] (a), énergie de répulsion électrostatique de  $\text{Li}^+$  en fonction des coordonnées de réaction lors du changement de site octaédrique [19] (b), facteur thermodynamique calculé par Van der Ven *et al* à 300 K [18] (c), énergie d'activation en fonction de la concentration en  $\text{Li}^+$ , calculée par Van der Ven *et al* [18] (d)**

#### 4.1.2. Méthodes de mesures classiques et évolution de $D_{\text{Li}}$

Plusieurs études proposent des mesures du coefficient de  $\text{Li}^+$  dans LCO et les autres matériaux d'insertions [16],[18],[20],[21],[22]. Certaines se basent sur des couches minces orientées afin d'en déterminer la valeur pour des chemins de diffusion particuliers. Cette situation présente la meilleure correspondance avec les particules de LCO monocristallines obtenues par

voie hydrothermale. Dans ces études, les trois principales techniques de mesures sont présentées : la titration intermittente potentiostatique (PITT), la titration intermittente galvanostatique (GITT) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La méthode PITT consiste à imposer des paliers de potentiels successifs, généralement de l'ordre de 10 à 20 mV, à partir du potentiel initial de désinsertion (ou d'insertion) de  $\text{Li}^+$  [23]. Le courant adopte un régime transitoire dont la constante de temps caractéristique est associée au coefficient de diffusion. La méthode GITT est comparable à la méthode PITT avec des paliers de courants. En EIS, le coefficient de diffusion est déterminé à partir de l'impédance de Warburg. Ces trois approches permettent de déterminer l'évolution de  $D_{\text{Li}}$  moyen en fonction du taux d'insertion [24],[25],[26],[27]. L'ensemble des valeurs correspondantes ont été regroupées sur la figure 16, accompagnées du calcul numérique proposé par Van der Ven *et al* [18]. Le diagramme de phase de LCO présenté dans le chapitre II a été ajouté afin de discuter l'évolution de  $D_{\text{Li}}$  en fonction des réarrangements structuraux.



**Figure 17 : Evolution du coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$  dans LCO en fonction de  $x$  (taux d'insertion de  $\text{Li}^+$ ) lors du processus de désinsertion calculé par Monte Carlo (a [18]), Mesuré par PITT (b [28], c [20], d [16], f [21]) par GITT (e [21]) et EIS (g [21]).**

Sur la figure 17, la courbe (a) présente les valeurs calculées par Van der Ven *et al.* en prenant en considération les contributions thermodynamiques, électrostatiques ainsi que les variations structurales de LCO. Les transitions de phases apparaissent alors de façon marquée. La

valeur maximale du coefficient de diffusion est atteinte entre  $x = 0,55$  et  $x = 0,7$ , concentration pour laquelle une seule phase O3 (II) (Chapitre II 1.1) existe. Les valeurs déterminées par PITT, EIS et GITT (b-f) diffèrent parfois de plusieurs ordres de grandeur mais nous distinguons des tendances communes. Toutes les courbes expérimentales présentent un maximum de  $D_{Li}$  pour  $x = 0,5$ , taux d'insertion pour lequel le modèle prévoit un minimum. On remarque que ce minimum local attendu pour  $x = 0,5$  se trouve en réalité à  $x = 0,55$ . Cet écart compte tenu des nombreuses hypothèses ne paraît pas aberrant. La région  $[0,6 ; 0,7]$  présente une évolution minimale de  $D_{Li}$ , en accord avec les prédictions. Les mesures réalisées en EIS donnent des valeurs très similaires aux prédictions pour les valeurs de concentration voisines de 0,7. Cependant, les valeurs obtenues par mesures potentiostatiques et galvanostatiques sont inférieures sur l'ensemble de la gamme de concentrations étudiées  $[0,5 ; 1,0]$ .

Nous remarquons que la majorité des études indique une diffusion privilégiée du  $Li^+$  selon les plans (003). Certaines études ont montré que les valeurs les plus importantes de  $D_{Li}$  étaient obtenues pour des grains orientés (101) et (104) mais que l'existence de tels chemins n'était possible que dans des films orientés d'épaisseur supérieure à 1  $\mu m$ . Ces films subissent un réarrangement dû à une énergie de surface excessive [29]. Compte tenu de l'orientation des particules de LCO utilisées en suspension et de leur dimension, nous supposons que le  $Li^+$  diffuse uniquement selon les plan (003) avec un coefficient de diffusion compris entre  $2 \times 10^{-12}$  et  $5 \times 10^{-11}$   $cm^2/s$ . Ces valeurs sont comparables aux travaux récents de Xie *et al.* qui proposent un modèle de diffusion au sein de LCO polycristallin avec un coefficient de diffusion de  $1,0 \times 10^{-11}$   $cm^2/s$  [30]. Pour finir, la barrière de répulsion électrostatique est très différente à proximité de la surface des particules de LCO mais cet effet ne s'exprimant que sur deux à trois couches atomiques, on considèrera le coefficient de diffusion constant dans l'ensemble des particules [31].

## 4.2. Mesure de $D_{Li}$ à partir des transitoires de courant

### 4.2.1. Diffusion unidirectionnelle et modèles sphérique

Puisque le chemin de diffusion privilégié de  $Li^+$  se trouve entre les plans  $CoO_2$  d'orientation 003 et que les particules sont monocristallines et de même orientation, le déplacement des ions  $Li^+$  se fait préférentiellement dans des plans contenus dans l'épaisseur de la particule. On prendra comme hypothèse simplificatrice que  $Li^+$  ne peut diffuser que dans les plans 003 et se déplace de

façon rectiligne vers la face latérale la plus proche. Dans ce cas de figure, la particule sera considérée comme un cylindre doté d'un rayon  $R_0 = A/2$  et d'une épaisseur  $C$  ( $A$  et  $C$  étant respectivement la largeur et l'épaisseur des particules définies au chapitre II 2.2.3). Dans ces conditions, les équations de diffusion au sein d'une particule de LCO dépendent uniquement du rayon ( $0 < r < r_0$ ). Il devient donc équivalent d'un point de vue mathématique de considérer un champ de diffusion sphérique. La concentration en  $Li^+$  est notée  $C(r,t)$  et l'équation de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) \quad (5)$$

Les conditions aux limites correspondantes sont alors :

$$C(r,0) = C^* \text{ pour } r_0 < r$$

$$C(r_0,t) = 0 \text{ pour } 0 < t$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} C(r,t) = C^*$$

La résolution de l'équation différentielle (5) conduit à

$$i(t) = nFADC^* \left( \frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (6)$$

Cette expression du courant est valable en régime de diffusion semi infini et se compare à l'équation de Cottrell [32]. La résolution de l'équation (5) pour la diffusion dans un grain de rayon  $r_0$  permet d'obtenir l'équation du courant [33]

$$i(t) = \frac{2nFADC^*}{r_0} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (7)$$

Cette expression (7) est en accord avec les calculs de Nishina *et al.* dans le cas de la diffusion des hydrures au sein de sphères métalliques de diamètre micrométrique [34]. Un régime de diffusion infini (Cottrell) est observé au temps court (800 s) suivi d'un régime sphérique fini. La dimension des particules de LCO conduit à l'établissement rapide du régime sphérique fini.

#### 4.2.2. Mesure du coefficient de diffusion de $Li^+$

Nous avons dans un premier temps montré que la décroissance du courant lors des collisions était décrite par une loi de décroissance exponentielle. Si l'on considère que le courant généré par

la réaction de désinsertion de  $\text{Li}^+$  lors du contact d'une particule de LCO en suspension avec l'UME satisfait à la relation (7), nous obtenons une relation entre la constante de temps extraite des transitoires (T), la largeur des particules ( $r_0 = A/2$ ) et le coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$ .

$$T = \frac{r_0^2}{\pi^2 D_{\text{Li}}} = \frac{A^2}{4 \pi^2 D_{\text{Li}}} \quad (8)$$

Pour des particules P170\_0,5 la longueur moyenne de diffusion est  $r_0 = 27,5$  nm. En utilisant la constante de temps moyenne déterminée à  $1,34$  V / ESH ( $T = 0,057$  s), on obtient  $D_{\text{Li}} = 1,34 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s, valeur en accord avec les conclusions du paragraphe 4.2.1. Ces valeurs présentent un très bon accord avec les mesures de Jang *et al.* [28] effectuées sur des films minces orientés de  $2,6$   $\mu\text{m}$ . En s'intéressant à région associée aux phases rhomboédriques (O3 I et II) caractérisées par un taux d'insertion de  $\text{Li}^+$  compris entre  $x = 0,6$  et  $x = 0,9$ , les valeurs du coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$  estimées sont comprises entre  $4 \times 10^{-11}$  et  $3 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s.

#### 4.2.3. Influence du potentiel de polarisation sur $D_{\text{Li}}$

Si la valeur de  $D_{\text{Li}}$  dépend du taux d'insertion de  $\text{Li}^+$ , elle est également affectée par le potentiel. La figure 18 montre l'évolution de  $D_{\text{Li}}$  en fonction du potentiel pour une suspension de P170\_0,5 et regroupe les différentes mesures obtenues par PITT et EIS. La méthode PITT présente la plus grande similitude avec nos conditions expérimentales. En effet, dans les deux approches un saut de potentiel est appliqué puis le courant suit un régime transitoire décrit par la même loi de décroissance exponentielle que celle que nous avons établie pour les particules de LCO. Le coefficient de diffusion est alors déterminé à partir de la constante de temps du régime transitoire et de l'épaisseur du film. Nous remarquons que les valeurs de  $D_{\text{Li}}$  obtenues à partir de nos mesures présentent une bonne correspondance avec celles obtenues par Xia et Kanamura (figure 18 – courbes c, e et f). L'absence de transitoire due à la surtension de collision ne permettent pas d'observer leur évolution en dessous de  $1,2$  V / ESH. Cependant, les mesures réalisées à des potentiels élevés par Ceder *et al.* confirment l'absence de variations importantes de  $D_{\text{Li}}$  entre  $1,2$  V et  $1,4$  V / ESH (figure 18 – courbe f) constatée dans le cas des particules en suspension. Dans cette région de potentiel, les valeurs moyennes de  $D_{\text{Li}}$  sont alors respectivement de  $8,5 \times 10^{-12}$  et  $1,2 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s.

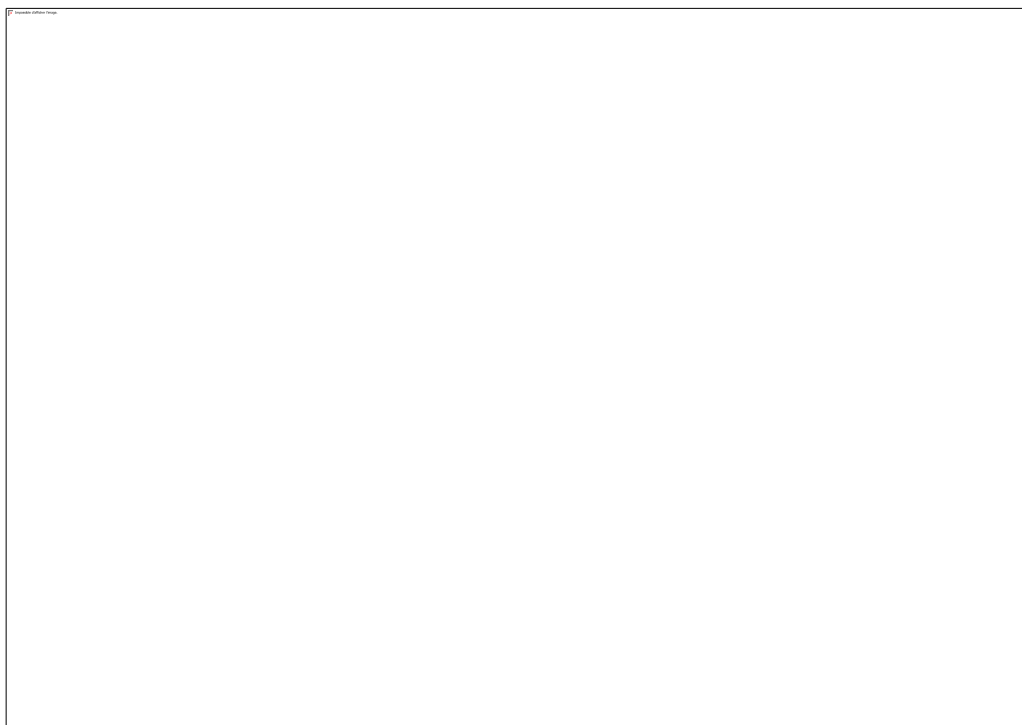


**Figure 18 : Coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$  dans LCO (a,b) [23], (c,d) [35], (e,f) [20], (g) [36]**

Des mesures PITT et EIS effectuées sur des électrodes composites de nanoparticules de LCO par Dokko *et al* (a,b) [37] montrent une valeur du coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$  nettement supérieure. La principale raison à cette différence est que contrairement aux mesures effectuées sur couches minces orientées, les longueurs effectives de diffusion sont connues avec moins de précision et les multiples points de contact entre les particules, les joints de grains, l'électrolyte et le carbone de l'électrode conduisent à une surestimation du coefficient de diffusion,  $D_{\text{Li}}$  [30]. Nous pouvons donc conclure que la diffusion de  $\text{Li}^+$  au sein de nanoparticules de LCO monocristallines et orientée (003) s'effectue de façon comparable à celle observée dans le cas de films minces orientés présentant une diffusion unidirectionnelle. Ce résultat confirme la pertinence des hypothèses initiales. L'étude des transitoires de courant obtenus lors des collisions de nanoparticules avec une UME se révèle être un moyen efficace et simple pour déterminer les propriétés cinétiques des matériaux d'insertion.

#### 4.2.4. *Influence de la taille des particules*

Afin de déterminer l'influence de la longueur de diffusion du  $\text{Li}^+$ , la constante de temps moyenne a été déterminée sur une série de particules de tailles différentes avec des distances de diffusion comprises entre 18,0 nm et 43,2 nm. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure 19 avec l'écart-type indiqué par les barres d'erreurs. Celui-ci atteint 0,013 s pour la suspension de P170\_1,0. La constante de temps mesurée évolue très peu en fonction de la taille des particules mais les incertitudes élevées ne permettent pas de conclure quant à une certaine variation (figure 19). La première limitation est la quantité insuffisante de transitoires simples traités lors des mesures, la constante de temps pouvant varier fortement (0,04 à 0,09 s) entre des collisions. Une autre limitation tient à la polydispersité des particules utilisées. La variété des tailles rencontrées dans les agrégats s'accompagne d'une incertitude difficile à estimer. En effet, il est difficile de séparer les contributions de la trentaine de particules les composant. Cette étude reproduite avec des particules monodisperses permettrait d'obtenir une valeur plus précise du coefficient de diffusion.



**Figure 19 : Evolution des constantes de temps moyenne enregistrées à 1,34 V / ESH (100 Hz) en fonction de la taille des agrégats, mesurée sur des suspensions de LCO à 0,1 mg/ml**

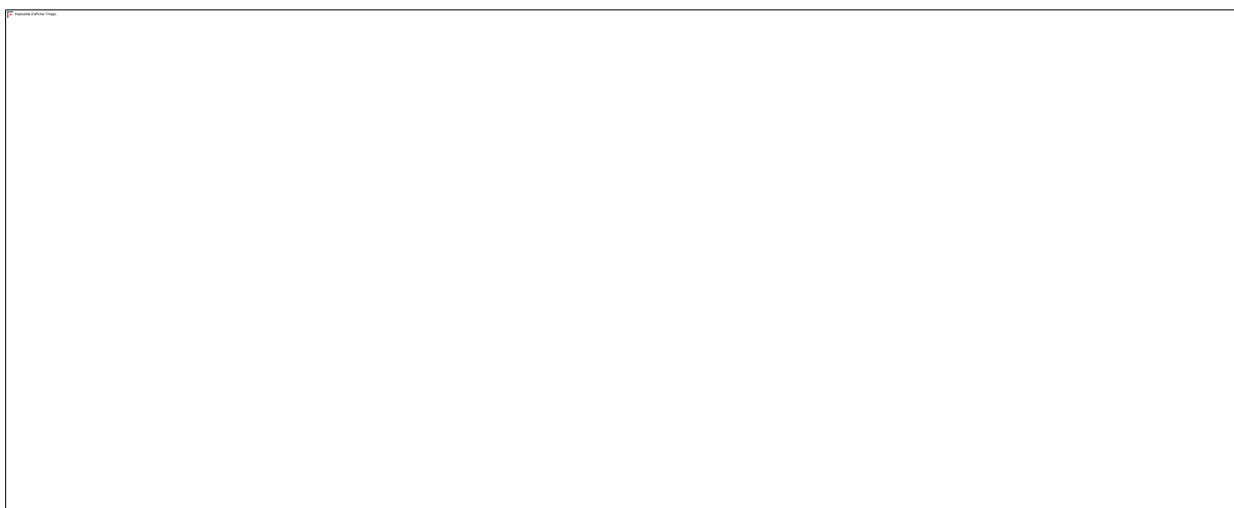
## 5. Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement des suspensions de LCO

L'étude individuelle des transitoires permet de déterminer de nombreuses informations sur les agrégats de LCO comme leurs propriétés électrochimiques ainsi que leur dimension. Dans cette partie nous allons étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux sur le comportement des suspensions.

### 5.1. Influence de la concentration

#### 5.1.1. Domaine des faibles concentrations (<0,1 mg/ml)

D'après les travaux réalisés par Xiao *et al.* sur la détection de nanoparticules d'oxyde d'iridium ( $\text{IrO}_x$ ), la concentration en particules a une influence sur la fréquence de collision pour des valeurs de concentration en particules comprises entre 1 et 25 pM [9]. La fréquence de collision dépend linéairement de la concentration en particule selon la relation  $F = 4C_p D_p a$  où  $C_p$  est la concentration en particule ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $D_p$  le coefficient de diffusion des particules ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) et  $a$  le rayon de l'UME (cm). Le coefficient de diffusion mesuré est de  $4,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour des particules de  $\text{IrO}_2$  de 28 nm de diamètre.



**Figure 20 : Courbes  $i(t)$  enregistrées à 1,24 V / ESH (100 Hz) à différentes concentrations de P170\_0,5 (a), Evolution de la fréquence de collision en fonction de la concentration en P170\_0,5 (b)**

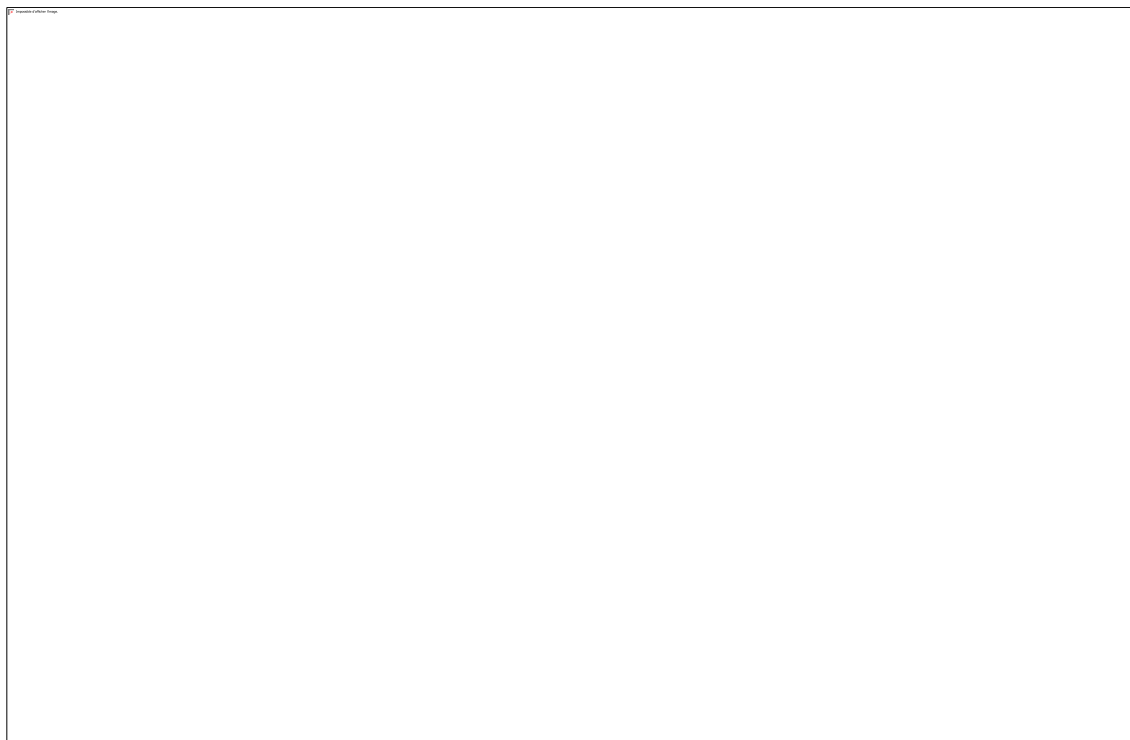
En supposant que les agrégats de LCO sont composés en moyenne de 67 nanoparticules pour une suspension P170\_0,5, une concentration de 0,08 mg/ml correspond à une concentration en particule de 11 pM. La figure 20a présente les courbes  $i(t)$  obtenues à différentes concentrations.



La figure 20b montre l'évolution de la fréquence de collision sur 60 s en fonction de la concentration. Dans la gamme de concentration étudiée [0 et 11 pM], l'évolution de la fréquence est linéaire, un coefficient de diffusion des agrégats dans la suspension P170\_0,5, de  $D_{LCO} = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  est alors déterminé. Les mesures de DLS réalisées au chapitre II donnent une valeur de  $1,13 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour une suspension de même composition. Compte tenu de l'approximation effectuée sur la taille des agrégats, ces résultats présentent une excellente concordance et confirment que la dimension des agrégats dans ces conditions est située autour de 200 à 250 nm pour 60 à 70 nanoparticules de LCO.

### 5.1.2. *Domaine des concentrations élevées (> 0,5 mg/ml)*

Au-delà d'une concentration de 0,5 mg/ml, la fréquence de collisions devient trop importante pour obtenir une séparation suffisante entre les transitoires et donc mesurer avec précision la charge correspondante. En revanche, sur l'enregistrement correspondant à 1,0 mg/ml présenté sur la figure 21, nous constatons l'apparition plus fréquente de pics d'amplitude supérieure à 250 pA. Ces pics n'étaient pas observés à concentration plus faible, signe que l'agrégation est certainement favorisée par l'augmentation de la concentration en LCO. Un état d'agrégation plus important conduit donc a priori à une diminution de la concentration apparente accompagnée d'une augmentation de la charge échangée lors des collisions. Les mesures de rhéologie ont montré une augmentation de la viscosité des suspensions, réduisant ainsi la mobilité des agrégats et la fréquence de collisions. Pourtant, celle-ci est située entre 6 et  $8 \text{ s}^{-1}$  sur les différentes mesures effectuées, ce qui est supérieur à la fréquence attendue. En conservant l'hypothèse d'agrégats de 67 particules, une concentration de 1,0 mg/ml correspondrait à 140 pM et une fréquence de collision d'environ  $3 \text{ s}^{-1}$ . Cet écart peut s'expliquer par l'accumulation des nanoparticules à la surface de l'UME contribuant à augmenter sensiblement sa surface et donc à augmenter le nombre de collisions détectables. La caractérisation de suspension par détection électrochimiques de collisions est limitée pour des concentrations en nanoparticule supérieures à 0,5 mg/ml. Ces limites ont également été mises en évidence dans les études qui portent sur les collisions catalytiques et/ou coulométriques.

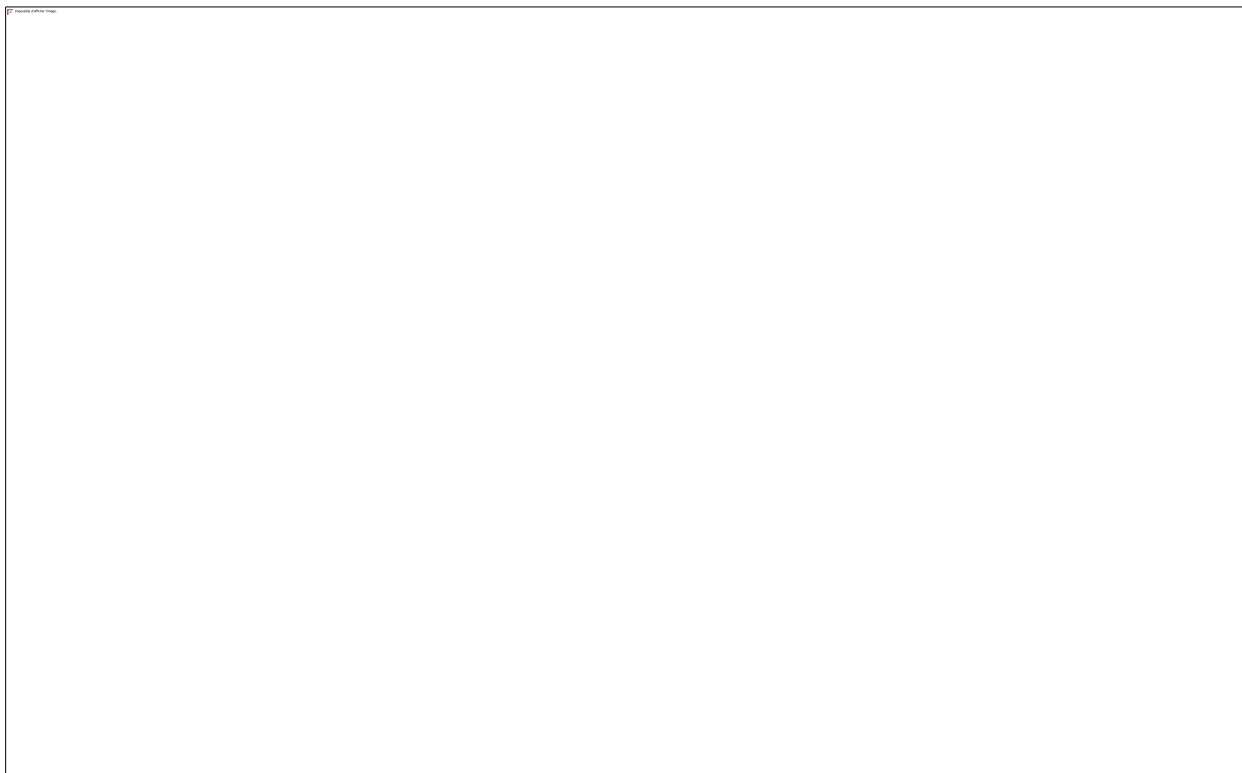


**Figure 21 : Courbe  $i(t)$  enregistrée à 1,24 V / ESH (100 Hz) obtenue avec une suspension de P170\_0,5 à 1,0 mg/ml**

## 5.2. Suivi temporel de la suspension

Les mesures de détection mettent également en évidence des variations temporelles de la fréquence de collisions. La figure 22 montre un enregistrement de 6 minutes effectué sur une suspension de particules à 1,0 mg/ml. Sur les 30 premières secondes la fréquence moyenne est de 6,3 Hz, en bon accord avec la mesure similaire reportée figure 22. La fréquence a été calculée sur un échantillonnage correspondant à des domaines successifs de 30s. Nous constatons une diminution de la fréquence au cours du temps qui atteint une valeur de 0,55 Hz après 6 minutes. Ce découpage constitue le meilleur compromis permettant de lisser l'évolution de la fréquence. Sur un échantillonnage correspondant à une échelle de temps supérieure, la diminution de la fréquence est trop importante. A l'inverse, sur un échantillonnage plus court, les valeurs de fréquence obtenues sont peu fiables compte tenu du caractère aléatoire des collisions. Cette évolution peut s'expliquer par plusieurs hypothèses prenant en compte les phénomènes présents dans les suspensions :

- i) La sédimentation de la suspension contribue à réduire la concentration des agrégats en suspension,
- ii) L'augmentation de la taille des agrégats conduit à une réduction de leur mobilité et donc de la fréquence des collisions,
- iii) La diffusion des agrégats se faisant selon un régime sphérique autour de l'UME, l'appauvrissement local en particules est également une contribution possible.



**Figure 22 : évolution de la fréquence de collision dans une suspension de P170\_0,5 à 1,0 mg/ml  
(1,24 V / ESH / 100 Hz)**

En supposant l'absence de sédimentation et de variation de taille des agrégats, Eloul *et al.* [38] proposent un modèle décrivant la variation de probabilité de collision en fonction du temps. La résolution des lois de Fick pour des solutions diluées (1 fM à 10 pM) montre que le flux de particules entrant dans une sphère diminue au cours du temps. Ce modèle permet alors d'exprimer le nombre total de collisions en fonction de la durée de la mesure par la relation (9) :

$$N = C(8a^2\sqrt{\pi Dt} + 4\pi aDt) \quad (9)$$

Où C est la concentration en particules, a le rayon de l'UME et D le coefficient de diffusion

des particules.

Les mesures effectuées par Eloul *et al* sont en accord avec ceux de leur modèle et correspondent bien à la concentration en nanoparticule et à leur diffusion [39]. Il est à noter que les hypothèses sont très différentes de nos expériences et que le modèle n'a été confronté qu'à des simulations stochastiques. Dans notre cas, les particules de LCO ne se dissolvent pas et s'accumulent à la surface de l'électrode, pouvant faire varier la surface de l'électrode et contribuer à la fréquence observée qui est plus élevée que celle attendu sur la base des résultats obtenus sur les suspensions diluées. De plus, dans nos suspensions les phénomènes d'agrégation et de sédimentation augmentent au cours du temps et leur contribution ne peut être négligée. La diminution de la fréquence semble d'autre part liée à la sédimentation des agrégats plutôt qu'à un phénomène de floculation qui entrainerait une augmentation de l'intensité moyenne des pics, phénomène qui n'a pas été mis en évidence sur les mesures effectuées. La figure 23 indique le décompte cumulatif du nombre de collision survenu à partir de  $t = 0$  s, obtenu à partir des résultats présentés sur la figure 22. Le modèle proposé par Eloul *et al.* prend uniquement en considération l'appauvrissement local en particules dû à la diffusion et ne permet pas d'expliquer la tendance observée. Dans le cas des particules de LCO, la sédimentation a une influence importante ce qui rend l'équation 9 inadapté à la description des données obtenues.



**Figure 23 : Evolution du nombre de collisions sur l'enregistrement de la figure 22.**

L'étude statistique des suspensions permet donc de déduire des valeurs approchées du

coefficient de diffusion des agrégats ou de leur distribution en taille. Cependant, il est nécessaire de combiner les résultats de nombreux enregistrements afin de moyennner les valeurs obtenues qui peuvent varier de façon importante en fonction de l'échantillonnage choisi, d'autant plus que la diminution progressive de la fréquence de collision et la sédimentation des suspension nous contraint pour le moment à effectuer la plupart des mesures sur des acquisitions de durée inférieures à 120 s.

## 6. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mis en place une méthode de caractérisation des suspensions de matériaux d'insertion. L'utilisation des propriétés des UME nous a permis d'enregistrer la réponse électrochimique résultant de la collision d'agrégats de LCO. Lors des collisions, les agrégats subissent une oxydation correspondant à la désinsertion de  $\text{Li}^+$ .

L'étude de la charge échangée mesurés à partir des transitoires de courant a permis de déterminer la taille des agrégats présents dans la suspension en accord avec les mesures de granulométrie laser et les images de cryo-TEM obtenues dans les solutions diluées ( $< 0,5$  mg/ml). Ceci prouve la pertinence de cette approche pour déterminer la distribution en taille d'une suspension concentrée. Au-delà de  $0,5$  mg/ml, les méthodes optiques deviennent inutilisables. L'étude de la décroissance en courant des transitoires et tenant compte du mécanisme de diffusion de  $\text{Li}^+$  unidirectionnel dans le plan 003 a permis d'estimer le coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$ . Les valeurs obtenues dans le cas de suspensions de particules P170\_0,5 sont comprises entre  $5 \times 10^{-12}$  et  $2 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  ce qui est en bon accord avec les travaux portant sur LCO et une diffusion orientée analogue.

L'étude statistique des collisions de particules en suspension nous a aussi permis d'établir, à l'aide des mêmes expériences, certaines de leur propriétés d'ensemble comme la mobilité des particules au sein de la suspension et/ou leur état d'agrégation. Les mesures effectuées sur la diffusion des particules ( $8,4 \times 10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) se sont également révélées cohérentes avec les valeurs obtenues en DLS ( $1,0 \times 10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Cette approche constitue donc un moyen simple et efficace pour obtenir des informations variées sur des suspensions de matériaux d'insertion. Il est également possible de mesurer le transfert de charge entre un agrégat de LCO et une UME au sein d'un milieu électrolytique dépourvu de médiateur de conductivité électronique tel que du graphite en suspension. Ces suspensions seront donc par la suite mise en œuvre dans un dispositif redox-flow semi-solide au chapitre IV.

## 7. Références bibliographiques

- [1]. Mulvaney, P.; Grieser, F.; Meisel, D., Electron transfer in aqueous colloidal tin dioxide solutions. *Langmuir* **1990**, *6* (3), 567-572.
- [2]. Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J., Polarography and Voltammetry of Ultrasmall Colloids: Introduction to a New Field. *Langmuir* **1995**, *11* (18), 4288-4292.
- [3]. Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J., Polarography and Voltammetry of Aqueous Colloidal TiO<sub>2</sub> Solutions. *Langmuir* **1995**, *11* (17), 4300-4308.
- [4]. Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J., Polarography and Voltammetry of Mixed Titanium (IV) Oxide/hydroxide (III) Oxide Colloids. *Langmuir* **1996**, *11* (14), 4309-4312.
- [5]. Heinze, J. r., Ultramicroelectrodes in Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32* (9), 1268-1288.
- [6]. Bedioui, F.; Griveau, S., Voltampérométrie sur électrode solide. **2017**, *33* (0).
- [7]. Xiao, X. Y.; Fan, F. R. F.; Zhou, J. P.; Bard, A. J., Current Transients in Single Nanoparticle Collision Events. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (49), 16669-16677.
- [8]. Xiao, X.; Bard, A. J., Observing single nanoparticle collisions at an ultramicroelectrode by electrocatalytic amplification. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (31), 9610-9612.
- [9]. Kwon, S. J.; Fan, F.-r. F.; Bard, A. J., Observing Iridium Oxide ( IrO<sub>x</sub>) Single Nanoparticle Collisions at Ultramicroelectrodes. **2010**, *6*, 13165-13167.
- [10]. Zhou, H.; Fan, F.-R. F.; Bard, A. J., Observation of Discrete Au Nanoparticle Collisions by Electrocatalytic Amplification Using Pt Ultramicroelectrode Surface Modification. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (18), 2671-2674.
- [11]. Zhou, Y. G.; Stuart, E. J. E.; Pillay, J.; Rees, N. V.; Compton, R. G., Electrode-nanoparticle collisions: The measurement of the sticking coefficients of gold and nickel nanoparticles from aqueous solution onto a carbon electrode. *Chemical Physics Letters* **2012**, *551*, 68-71.
- [12]. Zhou, Y.-G.; Rees, N. V.; Compton, R. G., The Electrochemical Detection and Characterization of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (18), 4219-4221.
- [13]. Tschulik, K.; Haddou, B.; Omanović, D.; Rees, N. V.; Compton, R. G., Coulometric sizing of nanoparticles: Cathodic and anodic impact experiments open two independent routes to electrochemical sizing of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Nano Research* **2013**, *6* (11), 836-841.
- [14]. Yano, A.; Shikano, M.; Ueda, A.; Sakaebe, H.; Ogumi, Z., LiCoO<sub>2</sub> Degradation Behavior in the High-Voltage Phase Transition Region and Improved Reversibility with Surface Coating. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (1), A6116-A6122.
- [15]. Park, J. H.; Boika, A.; Park, H. S.; Lee, H. C.; Bard, A. J., Single Collision Events of Conductive Nanoparticles Driven by Migration. *Balance Sheet* **2013**.
- [16]. Xia, H.; Lu, L.; Meng, Y. S.; Ceder, G., Phase Transitions and High-Voltage Electrochemical Behavior of LiCoO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (4), A337-A337.
- [17]. Sugiyama, J.; Mukai, K.; Ikedo, Y.; Nozaki, H.; Mansson, M.; Watanabe, I., Li diffusion in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> probed by Muon-Spin spectroscopy. *Physical Review Letters* **2009**, *103* (14), 1-5.
- [18]. Van Der Ven, a.; Ceder, G., Lithium Diffusion in Layered Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2000**, *3* (7), 301-304.
- [19]. Ning, F.; Li, S.; Xu, B.; Ouyang, C., Strain tuned Li diffusion in LiCoO<sub>2</sub> material for Li

- ion batteries: A first principles study. *Solid State Ionics* **2014**, 263, 46-48.
- [20]. Xia, H.; Lu, L.; Ceder, G., Li diffusion in LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources* **2006**, 159 (2), 1422-1427.
- [21]. Xie, J.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O., Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **2008**, 179 (9-10), 362-370.
- [22]. Xie, J.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Matsumura, M.; Takeda, Y.; Yamamoto, O., Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented LiCoO<sub>2</sub> thin film prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **2007**, 178 (19-20), 1218-1224.
- [23]. Dokko, K.; Mohamedi, M.; Fujita, Y.; Itoh, T.; Nishizawa, M.; Umeda, M.; Uchida, I., Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO<sub>2</sub> by AC Impedance and Potential Step Methods. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148 (5), A422-A422.
- [24]. Bouwman, P. J.; Boukamp, B. A.; Bouwmeester, H. J. M.; Notten, P. H. L., Influence of diffusion plane orientation on electrochemical properties of thin film LiCoO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, 149 (6), A699-A709.
- [25]. Xia, H.; Lu, L., Li diffusion in spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition. *Physica Scripta* **2007**, T129, 43-48.
- [26]. Julien, C.; Camacho-Lopez, M. A.; Escobar-Alarcon, L.; Haro-Poniatowski, E., Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin-film cathodes for rechargeable lithium microbatteries. *Materials Chemistry and Physics* **2001**, 68 (1-3), 210-216.
- [27]. Iriyama, Y.; Inaba, M.; Abe, T.; Ogumi, Z., Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO<sub>2</sub> by pulsed laser deposition and their electrochemical properties. *Journal of Power Sources* **2001**, 94 (2), 175-182.
- [28]. Jang, Y.-I.; Neudecker, B. J.; Dudney, N. J., Lithium Diffusion in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0.45 < x < 0.7) Intercalation Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, 4, A74-A74.
- [29]. Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Neudecker, B. J.; Hart, F. X.; Jun, H. P.; Hackney, S. a., Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO<sub>2</sub> Films. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147 (1), 59-59.
- [30]. Yamakawa, S.; Yamasaki, H.; Koyama, T.; Asahi, R., Numerical study of Li diffusion in polycrystalline LiCoO<sub>2</sub>. *Journal of Power Sources* **2013**, 223, 199-205.
- [31]. Moradabadi, A.; Kaghazchi, P., Mechanism of Li intercalation/deintercalation into/from the surface of LiCoO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (35), 22917-22922.
- [32]. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2001.
- [33]. Crank, J., the Mathematics of Diffusion. **1975**.
- [34]. Nishina, T.; Ura, H.; Uchida, I., Determination of Chemical Diffusion Coefficients in Metal Hydride Particles with a Microelectrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144 (4), 1273-1277.
- [35]. Rho, Y. H.; Kanamura, K., Li-Ion Diffusion in LiCoO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by the Poly(vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151 (9), A1406-A1406.
- [36]. Shiraki, S.; Oki, H.; Hitosugi, T., Li diffusion in (110)-oriented LiCoO<sub>2</sub> thin films grown on Au and Pt (110) substrates. *Surface and Interface Analysis* **2016**, 48 (11), 1240-1243.
- [37]. Dokko, K.; Mohamedi, M.; Fujita, Y.; Itoh, T.; Nishizawa, M.; Umeda, M.; Uchida, I., Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO<sub>2</sub> by AC Impedance and Potential Step Methods. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148 (5), A422-A422.
- [38]. Eloul, S.; Kätelhön, E.; Batchelor-McAuley, C.; Tschulik, K.; Compton, R. G.,



Diffusional impacts of nanoparticles on microdisc and microwire electrodes: The limit of detection and first passage statistics. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, 755, 136-142.  
[39]. Eloul, S.; Batchelor-Mcauley, C.; Tschulik, K.; Compton, R. G., Diffusional nanoimpacts: The stochastic limit. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (25), 14400-14410.

## **Chapitre IV**

# **Systèmes redox-flow à suspensions en cellules microfluidiques**



## **Systèmes redox-flow à suspensions en cellules microfluidiques**

### **1. Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de concevoir un prototype de batterie redox-flow à suspensions en cellule microfluidique. Ce dispositif permet d'obtenir une grande densité de stockage en utilisant des matériaux d'insertion utilisés dans les batteries à base de lithium et des performances élevées *via* la mise en œuvre d'une batterie à flux sans membrane basée sur les principes de la microfluidique. Plus précisément, ce chapitre présentera l'élaboration de systèmes microfluidiques, l'étude de la circulation de suspensions aqueuses qui présentent un écoulement co-laminaire et enfin leur caractérisation électrochimique.

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les caractéristiques physicochimiques et électrochimiques des suspensions de  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) dans le but de concevoir un premier prototype de cellules redox-flow sans membrane. Afin de mettre en place ce dispositif et l'instrumentation permettant d'étudier son fonctionnement, nous nous proposons dans un premier temps de reproduire un système de référence basé sur les travaux initiés par Ferrigno et. al [1]. Pour cela, nous avons choisi de constituer une cellule redox-flow microfluidique à électrodes planes et de la tester en mettant en œuvre des électrolytes aqueux composés de couples redox mono-électroniques, à savoir le couple  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  et  $\text{V(IV)/V(V)}$ . Cette première étape a permis de mettre en place au laboratoire les différentes techniques nécessaires à la fabrication des cellules, au contrôle du débit, à l'observation des écoulements et aux mesures des performances électrochimiques des cellules redox-flow. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux obtenus par des simulations numériques et à ceux issus de la littérature.

Dans un second temps, les cellules précédentes seront adaptées à l'écoulement de suspensions. Pour cela, des électrodes poreuses en carbone seront utilisées afin de maximiser la surface de contact avec l'écoulement. L'objectif de ces cellules est d'étudier le comportement d'une suspension qui présente un écoulement co-laminaire et de caractériser leur comportement électrochimique.

### **2. Mise en place des outils expérimentaux**

Dans cette partie, nous allons décrire l'ensemble des méthodes et procédés mis en place

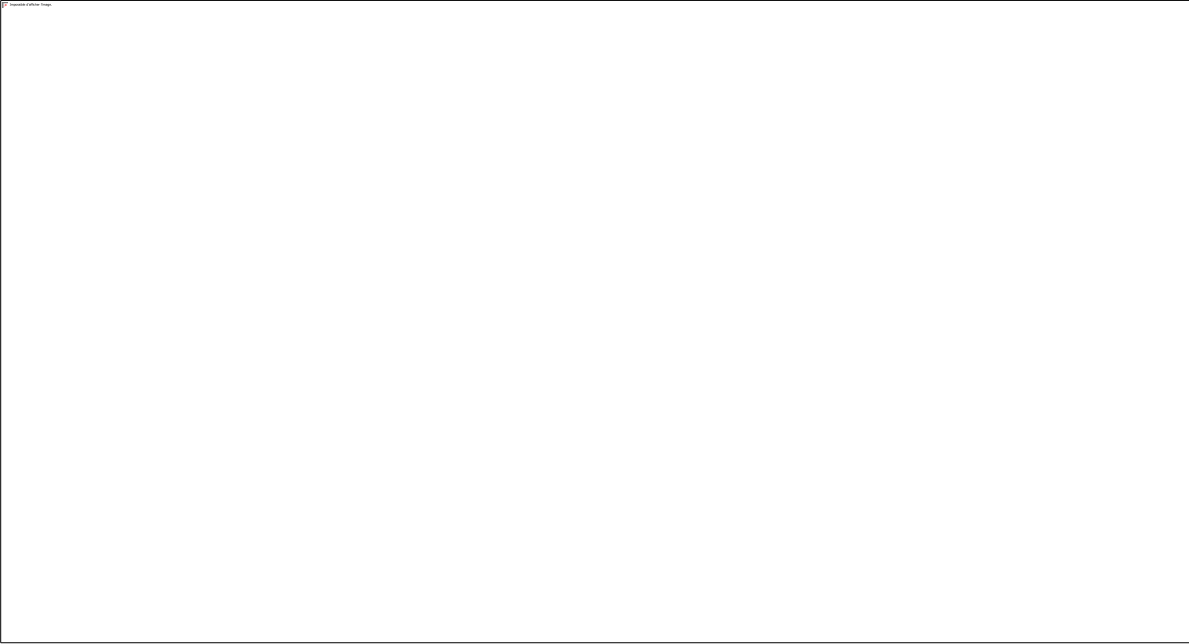
pour l'élaboration des différents types de cellules ainsi que leur caractérisation électrochimique.

## 2.1. Procédé de fabrication des cellules

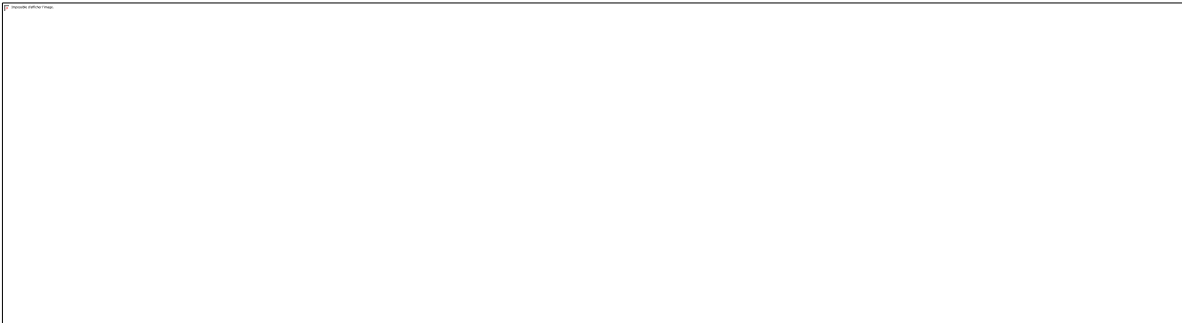
Cette partie détaille le mode de réalisation des canaux microfluidiques composant les cellules. Ceux-ci sont réalisés par un moulage en résine Polydiméthylsiloxane (PDMS) permettant de former des systèmes de canaux microfluidiques variés. Les moules peuvent être obtenus par différentes méthodes de fabrication en fonction des caractéristiques recherchées. La photolithographie sur silicium permet d'obtenir les moules avec une résolution importante (10  $\mu\text{m}$ ). Il s'agit de la méthode la plus couramment utilisée pour la fabrication de puces microfluidiques et des systèmes de micro-analyse (*cf.* Chapitre I). Les moules destinés à des systèmes de complexité moindre peuvent quant à eux être obtenus par une impression 3D. Cette voie de fabrication est basée sur la réticulation sélective de résine photosensible à l'aide d'un laser. Suivant la résine et la technologie utilisées, la résolution peut atteindre 25  $\mu\text{m}$  par couche ce qui est adaptée aux dimensions requises pour créer les écoulements co-laminaires visés. Toutes les opérations décrites dans cette partie, à l'exception de la fabrication des moules par impression 3D, sont réalisées dans la salle blanche de l'INSP (Université Pierre et Marie Curie) afin de prévenir l'inclusion de corps étrangers (poussières, débris...) dans les cellules au risque de les obstruer.

### 2.1.1. Préparation des moules par impression 3D

Les moules sont réalisés à l'aide d'une imprimante 3D Formlab I et de résine photosensible F1-CABL02 permettant une résolution de 25  $\mu\text{m}$ . Les schémas et dimensions des moules sont reportés dans la figure 1, dans laquelle sont représentées les cellules à deux et trois voies (a et b). La géométrie des cellules présente un canal principal siège de l'écoulement co-laminaire tandis que les canaux d'entrée et de sortie sont symétriques. La résine de moulage est obtenue à partir d'un mélange de PDMS (Sylgard 184) et d'agent réticulant, avec un ratio massique (10/1). La résine est ensuite dégazée à l'air libre durant 1 h afin d'éliminer les bulles formées lors du mélange. Le mélange a ensuite été versé dans le moule puis placé dans un four à 80 °C pendant au moins 1h pour la réticulation. Les canaux en PDMS sont ensuite décollés, puis les ouvertures pour les capillaires d'alimentation sont réalisées à l'aide d'un stylet de 1,25 mm de diamètre (figure 2).



**Figure 1 : Schéma d'une cellule 2 voies (a), schéma d'une cellule 3 voies (b), représentation 3D d'un moule 2 voies (c), dimensions des canaux microfluidiques réalisés (d).**



**Figure 2 : Procédé de moulage des canaux microfluidiques**

### 2.1.2. Fabrication des électrodes d'or

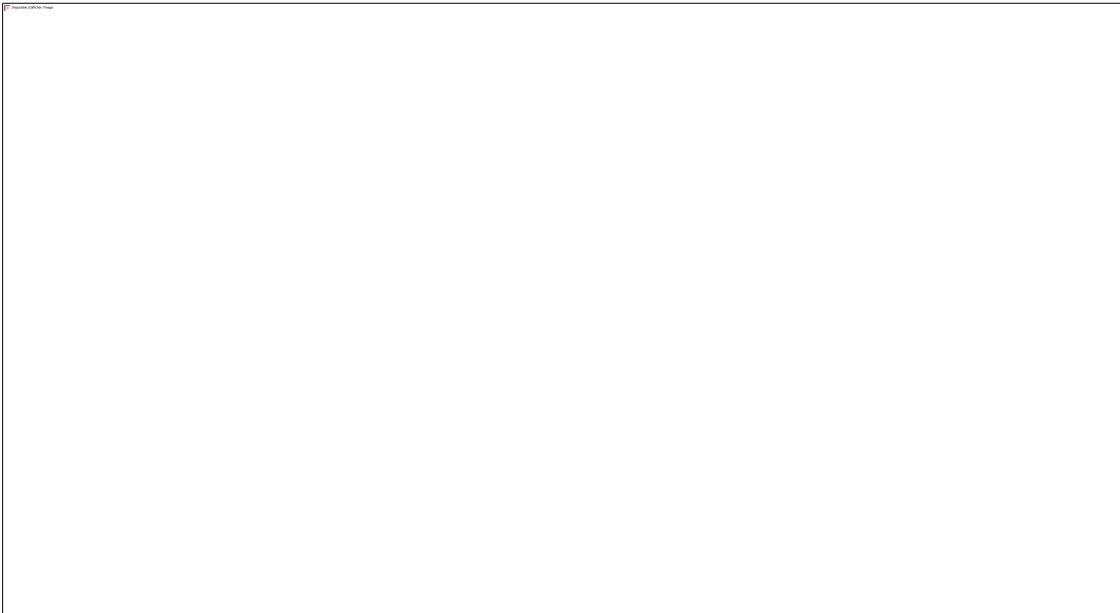
Les électrodes d'or sont déposées sur un substrat en verre selon le procédé « Lift-off ». Dans une préparation typique, une lame de verre type lame de microscope, a été nettoyée successivement à l'acétone, à l'éthanol, puis à l'eau distillée avant d'être séchée à l'étuve à 80 °C pendant 15 minutes. Une résine photosensible (AZ 1512 HS, 1,2 µm d'épaisseur) est déposée puis irradiée sélectivement par un appareil de photolithographie laser (Heidelber DWL 66FS) selon le motif des électrodes. Le dépôt de résine est ensuite traité à l'aide du développeur AZ 351 B1/4.

Une couche de 10 nm de chrome, suivie d'une couche de 200 nm d'or ont été déposées par procédé PVD (Physical Vapor Deposition) grâce à un évaporateur thermique (Vinci PVD-4E). La couche de 10 nm de chrome a pour but d'améliorer l'adhérence entre la couche d'or et le substrat en verre. La résine est finalement retirée du substrat de verre avec un bain d'acétone.



**Figure 3 : Schémas des électrodes d'or avec leurs dimensions caractéristiques**

### 2.1.3. *Assemblage des cellules*



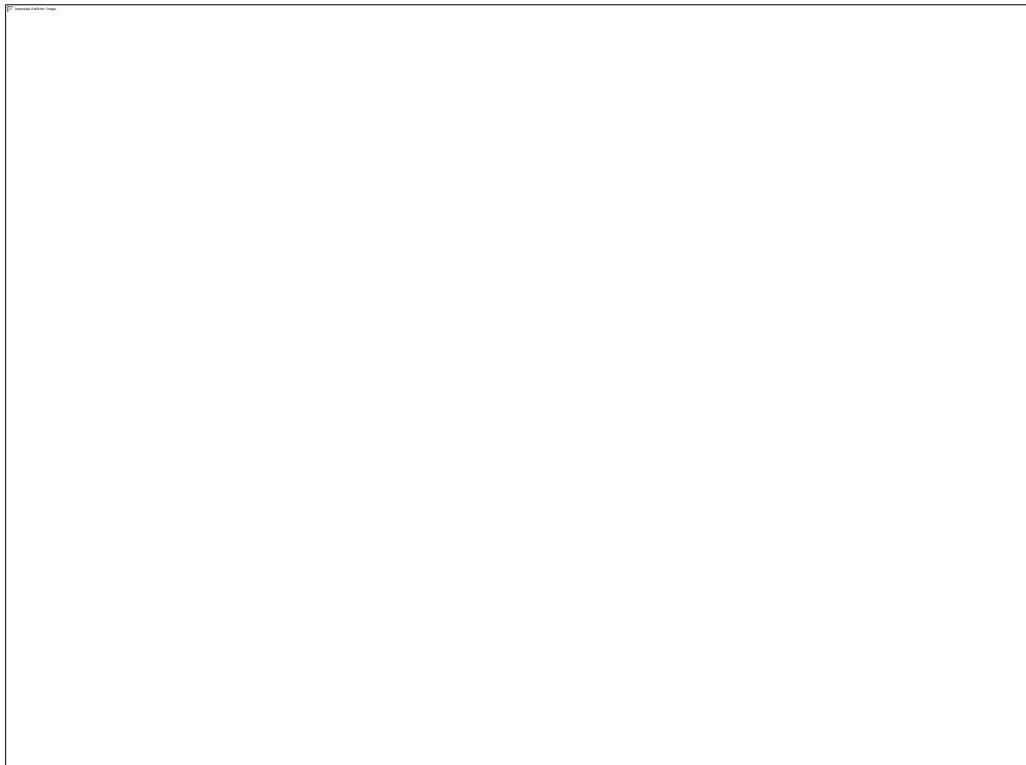
**Figure 4 : Procédé d'assemblage des cellules microfluidiques avec les électrodes d'or (a), photo d'une cellule microfluidique deux voies et cliché de microscopie optique des électrodes d'or (b)**

La figure 4 décrit l'assemblage des canaux microfluidiques avec les électrodes d'or. La surface du substrat de verre ainsi que celle du PDMS sont exposées à un plasma (d'air) d'oxygène

grâce à l'appareil Harrick PlasmaFlow avec une durée de traitement de 60 s. Les surfaces traitées sont positionnées face à face, alignées grâce à un dispositif développé au laboratoire et pressées l'une contre l'autre avant de subir un traitement thermique à 80°C (pendant 3h), conduisant à un collage irréversible assurant l'étanchéité de l'ensemble. Le traitement plasma permet la création de fonction hydroxyles en surface du PDMS et du verre. La réaction de déshydratation survenant lors du traitement thermique permet de créer des liaisons covalentes entre les deux surfaces.

#### 2.1.4. Fabrication des électrodes de carbone par électrofilage

Afin d'améliorer le rendement et les performances des cellules redox-flow, nous avons également choisi d'élaborer des électrodes poreuses à base de feutre de carbone. Ce type d'électrode permet de bénéficier d'une grande surface active et d'améliorer le rendement et la puissance débitée par la cellule. Les feutres de carbone ont été réalisés par le procédé 'électrofilage ou désigné sous le terme en anglais, electrospinning.



**Figure 5 : Principe de l'électrospinning (a) [2] clichés FE-MEB et histogramme de distribution en diamètre des fibres de carbone obtenues par electrospinning après l'étape de calcinations (b et c)**



i) Principe de l'électrofilage

L'électrofilage est une technique de fabrication de fibres à partir de solution de polymère soumise à un champ électrique. Une différence de potentielle est imposée entre une aiguille et la surface destinée à recueillir les fibres (figure 5a). Au moment de traverser l'aiguille, la solution de polymère est étirée sous l'effet des forces électrostatiques et les fibres formées se déposent sur la surface [3],[4]. Cette méthode permet d'obtenir des tapis de fibres avec un diamètre contrôlé (micrométrique à nanométrique). Ce tapis de fibres présente une surface spécifique importante due à l'agencement des fibres entre elles [5]. L'ensemble des paramètres expérimentaux tels que la nature du polymère, la vitesse d'écoulement ou la valeur du champ électrique permettent de contrôler avec précision la morphologie des fibres et leur organisation [6].

ii) Protocole de fabrication du feutre de carbone

La préparation du feutre s'effectue à partir d'une solution de polyacrylonitrile (PAN, 130 000 g/mol, Sigma Aldrich) à 10 % dans le Diméthylfurane (DMF, Sigma Aldrich). L'électrofilage de la solution de PAN est réalisé à un débit de 0,03 ml/min et un potentiel de 14 kV. La cible est placée à 15 cm dans une enceinte contrôlée avec une humidité relative  $RH = 29\%$  et une température de 21°C. Les fibres de PAN subissent ensuite une étape de calcination pendant 2 h dans un four à 850 °C sous atmosphère inerte (Argon) permettant la formation d'un feutre de carbone d'une épaisseur voisine de 200 µm constitué de fibres de diamètre moyen de 153 nm (figure 5a et b).

2.1.5. *Assemblage des cellules à électrodes de carbone*

A la différence du montage avec des électrodes d'or, la lame de verre est remplacée par un autre bloc de résine à base de PDMS. Les électrodes sont constituées de feutres de carbone obtenus par électrofilage et sont reliées à des bandes de cuivre pour assurer le contact électrique. Le traitement plasma, réalisé dans les mêmes conditions qu'au 2.1.3, assure de la même façon le collage et l'étanchéité de la cellule. Cette méthode offre une plus grande polyvalence quant au type d'électrodes insérées dans les canaux. L'utilisation de feutres de carbone à la place d'électrodes d'or ne permet pas de contrôler avec précision la surface des électrodes actives.



**Figure 6 : Procédé d'assemblage des cellules microfluidiques avec des électrodes de carbone**

## **2.2. Instrumentation de contrôle et caractérisation**

### *2.2.1. Dispositif de contrôle du débit*

La circulation des solutions et suspensions dans les systèmes microfluidiques est pilotée au moyen d'un contrôleur de débit Fluigent MFCS – EZ. Ce dispositif fonctionne en appliquant une surpression de gaz aux réservoirs provoquant l'écoulement de celui-ci à travers la cellule microfluidique et les capillaires d'alimentation. Cette solution a été préférée aux pousse-seringues pour plusieurs raisons :

- i) Le contrôle en pression permet de réduire au maximum le temps de réponse du système et le régime transitoire entre deux consignes différentes.
- ii) La gamme de pression (0 – 2100 mbars) permet de s'adapter à une large amplitude de débit, de viscosité et de géométrie de cellules.
- iii) Le logiciel d'interface permet de contrôler de façon indépendante et simultanée la pression appliquée à chaque voie

De plus, le débit, contrôlé par la pression, dépend fortement de la viscosité de la solution et du système microfluidique employé. Les pertes de charges varient également en fonction du diamètre et de la longueur des capillaires d'alimentation. Dans ces conditions, un calcul précis du débit en fonction de la pression n'est pas possible et il est nécessaire d'utiliser des débitmètres

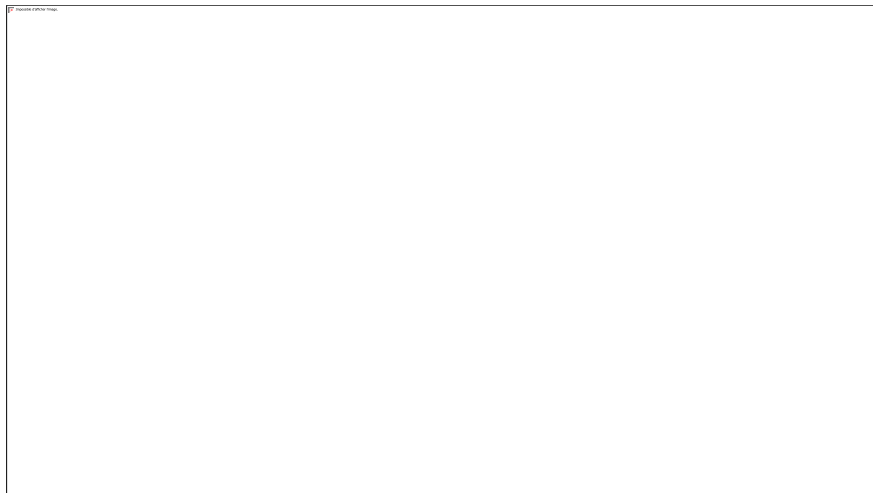
supplémentaires. Les cellules microfluidiques ont été testées avec succès jusqu'à des pressions de consigne de 900 mbar. Compte tenu de la géométrie des canaux et des capillaires d'alimentation, ce type de pression correspond à des débits de l'ordre de 1 à 10 mL/min ce qui est largement supérieur aux débits employés par la suite qui se situent entre 10 et 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  pour des pressions entre 50 et 250 mbar.



**Figure 7 : contrôleur de débit Fluigent (a), schéma du réservoir d'électrolyte (b)**

### 2.2.2. *Méthode et dispositif de mesures performances*

L'étude des performances des cellules redox-flow, à l'image des piles à combustible, est généralement réalisée au moyen des courbes de polarisation, obtenues en mesurant la force électromotrice en fonction du courant débité [7].



**Figure 8 : Schéma d'une cellule redox-flow reliée à une résistance variable et un voltmètre (a), courbe de polarisation et régime de fonctionnement pour une cellule redox flow à base de Vanadium (b) [8]**

Ces mesures peuvent être effectuées au moyen d'un galvanostat imposant le courant circulant dans la cellule mais également grâce à une résistance variable (figure 8a). Cette dernière méthode consiste à connecter une résistance variable en parallèle avec la cellule et à mesurer la tension à ses bornes. On obtient ainsi la valeur du courant et de la tension de fonctionnement de la cellule (figure 8b). Ce type de courbes permet de distinguer les trois régimes de fonctionnement caractéristiques des systèmes de stockage d'énergie électrochimiques [9]:

i) La région d'activation

A densité de courant nulle (circuit ouvert), la tension de la cellule est imposée par l'activité chimique des couples oxydo-réducteurs mis en jeu. La décroissance de la tension en fonction du courant observée à faible densité de courant correspond aux pertes liées aux mécanismes des réactions électrochimiques mises en jeu.

ii) La région des pertes ohmique

Aux densités de courant intermédiaires, la tension diminue de façon linéaire à cause des pertes ohmiques de la cellule. Dans une cellule redox-flow, elles sont principalement issues de la mobilité des ions dans les électrolytes et au travers de la membrane séparant les deux compartiments. La pente associée à la chute ohmique permet de déterminer la résistance interne de la cellule.

iii) La région du transfert de masse

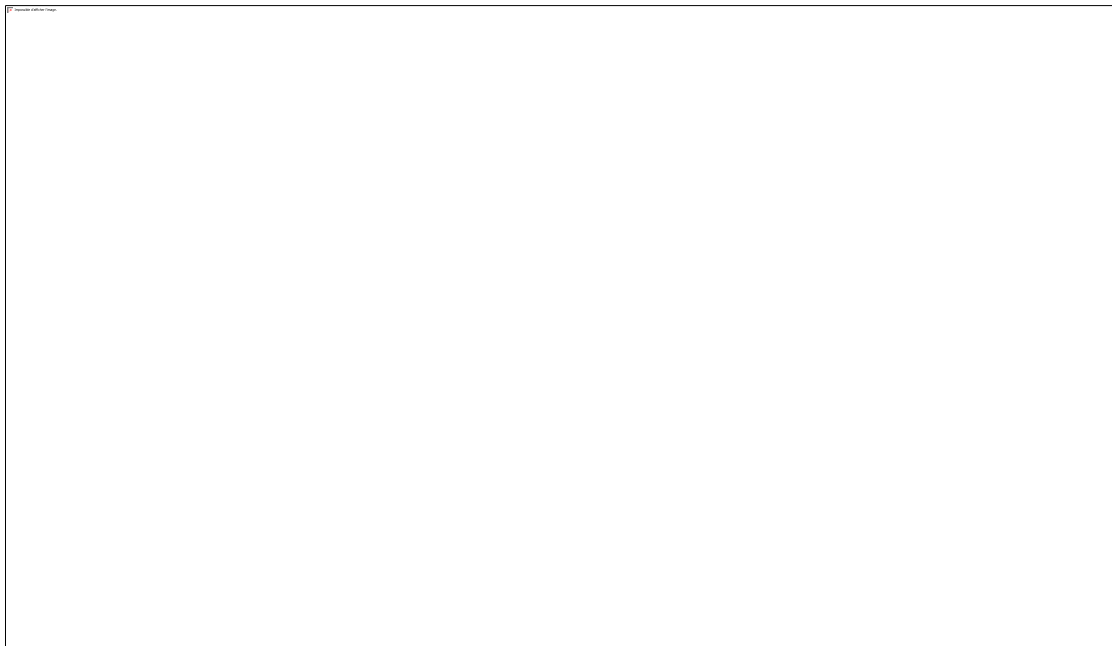
Aux plus fortes densités de puissance, les performances de la cellule se dégradent rapidement du fait des limitations diffusives des espèces actives vers les électrodes.

Ce type de courbe a été modélisé pour prévoir les performances de différents systèmes étudiés afin d'optimiser la conception et les paramètres de fonctionnement de la cellule redox-flow [10],[11].

### 2.2.3. Banc de caractérisation des cellules redox flow

Le dispositif complet de caractérisation des cellules comprend donc le système de contrôle du débit et des réservoirs de stockage en entrée et en sortie de la cellule. Les réservoirs sont reliés à la cellule par des capillaires de diamètre intérieur 0,5 mm et extérieur 1,25 mm. En cas de

nécessité, l'étanchéité des raccords est assurée par de la résine Epoxy (RadioSpare). L'écoulement est observé à l'aide d'un microscope ZEISS et d'une caméra BASLER acA1300 permettant l'acquisition d'images. Le fonctionnement de la cellule est caractérisé à l'aide d'un voltmètre Solartron 7055 associé à une boîte de résistances variables à décade pour le tracé des courbes de polarisation. Les cycles de charge et décharge sont enregistrés avec un potentiostat/galvanostat Gamry 600+. La figure 9 montre une photo du dispositif expérimental.



**Figure 9 : Dispositif expérimental de caractérisation des cellules redox-flow**

### **3. Etude du système Fe/V**

Nous avons choisi dans un premier temps de valider les différents éléments du dispositif expérimental et les techniques de fabrication des cellules à l'aide d'un système microfluidique basé sur la cellule développée par Ferrigno et al [1] (Chapitre I) qui utilise deux couples oxydo-réducteurs en milieux aqueux et des électrode d'or décrites au paragraphe 2.1.2. Pour des raisons de simplicité, nous avons retenu le Fer (II) et le Vanadium (V). Ces deux couples présentent plusieurs avantages dans notre situation :

- i) Les potentiels standards des deux couples impliqués dans la réaction entre V(V) et Fe(II)) permettent d'atteindre une différence de potentiel voisine de 750 mV, valeur suffisante pour étudier le fonctionnement d'une cellule redox-flow,

- ii) Les deux espèces sont disponibles commercialement à coût réduit et les électrolytes (catholyte et anolyte) peuvent ainsi être préparés sans avoir recours à un électrolyseur,
- iii) Les solutions aqueuses de sels de vanadium présentent une coloration intense et variable selon le degré d'oxydation. Ces propriétés permettent de visualiser les écoulements laminaires et de remarquer les éventuelles réactions d'oxydoréduction survenant dans les cellules redox flow.

### 3.1. Préparation et caractérisation des électrolytes

#### 3.1.1. Préparation des électrolytes

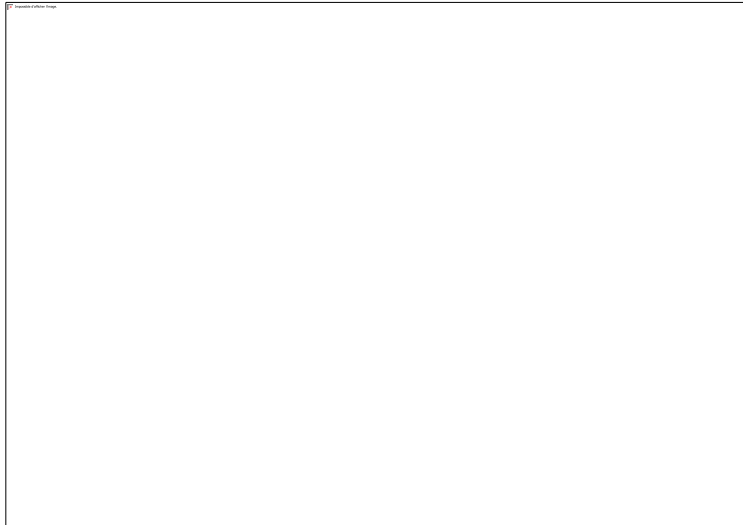
L'anolyte et le catholyte, sont formés respectivement d'une solution de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  à 0,2 M et d'une solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dissous dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 %. Il est à noter que la solubilité de l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  est limitée par rapport à celle du sulfate de vanadium (IV)  $\text{VO}_2^+$  qui atteint 2 M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 %. Les solutions concentrées de  $\text{VO}_2^+$  sont alors obtenues par électrolyse, cette approche n'a pas été employée puisque les concentrations atteintes sont suffisantes afin d'étudier les cellules microfluidiques. Les propriétés d'oxydoréduction des deux électrolytes sont déterminées au moyen d'une cellule électrochimique constituée d'une UME (ultra microélectrode) d'or avec comme référence une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  et une contre électrode de graphite. Le courant et le potentiel sont mesurés à l'aide d'un potentiostat CHI Instrument. La solution de Fer (II) ne présentant pas de vive coloration nous avons également préparé une solution saturée de sulfate V(IV) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 % afin d'obtenir un contraste visuel important au niveau de l'écoulement co-laminaire.

#### 3.1.2. Caractéristique

Les potentiels électrochimiques des solutions de Fe(II) et V(V) sont respectivement de 0,408 V et 1,08 V /  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  pour une différence de potentiel de 672 mV. La figure 10 indique la variation de potentiel de circuit en fonction du taux de charge des deux électrolytes déterminée à partir de l'équation de Nernst (1) où  $E^\circ$  est le potentiel du couple rédox, R la constante des gaz parfait, T la température, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday;  $a_{ox}^x$  l'activité de l'espèces oxydante et  $a_{red}^y$  celle de l'espèces réductrice

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y} \quad (1)^\circ$$

L'électrolyte support est H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 % avec une viscosité de 7,5 mPa.s<sup>-1</sup>



**Figure 10 : Evolution du potentiel en fonction du taux de décharge d'une pile V(V)/Fe(II) déterminée à partir de la formule de Nernst (1)**

### 3.2. Modélisation

Dans cette partie nous nous proposons de modéliser une cellule redox-flow microfluidique afin de déterminer l'influence des différentes dimensions et de l'écoulement sur le comportement des espèces et le fonctionnement de la cellule.

#### 3.2.1. Géométrie de la cellule et paramètres du modèle

La modélisation a été réalisée grâce au logiciel COMSOL Multiphysics. La géométrie et les dimensions de la cellule modélisée sont indiquées dans la figure 11. La modélisation est limitée à la zone des électrodes. Afin de simplifier le problème, les calculs seront effectués uniquement pour la cathode et la réduction de VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. L'écoulement est considéré comme strictement laminaire et le système en régime permanent. L'objectif de cette étude numérique est de déterminer l'influence du débit sur le champ de concentration de VO<sub>2</sub><sup>+</sup> au niveau de la région d'inter diffusion et de la cathode. Les constantes physicochimiques de la suspension sont reportées dans le tableau 1.



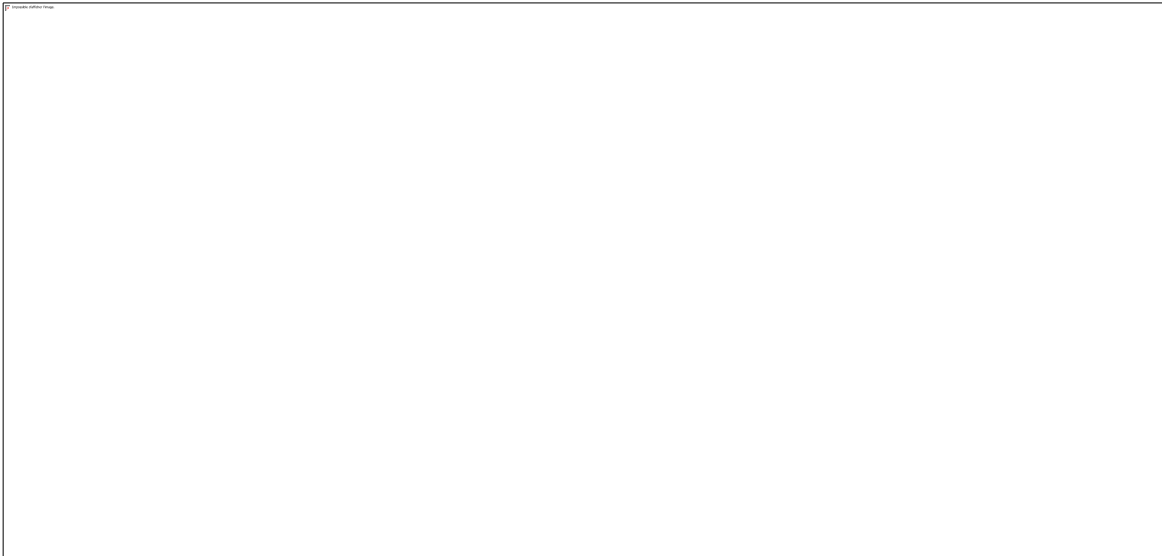
**Figure 11 : Géométrie du canal et des électrodes modélisée**

<b>Concentration (<math>C_v</math>)</b>	0,2 mol.L <sup>-1</sup>
<b>Viscosité (<math>\eta_v</math>)</b>	7,5 cP
<b>Coefficient de diffusion (<math>D_v</math>)</b>	$3,9 \times 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s

**Tableau 1 : Constantes physicochimiques de la solution de VO<sub>2</sub><sup>+</sup>**

### 3.2.2. Région d'interdiffusion

Les hypothèses d'écoulement laminaire conduisent à un champ de vitesse homogène à l'exception des zones à proximité des parois du canal (figure 12a). Le champ de vitesse peut être considéré comme constant à partir d'une distance de 25  $\mu\text{m}$  des parois. La figure 12b montre l'évolution de la zone d'interdiffusion pour un écoulement de 1,2 cm/s le long du canal. Conformément aux travaux réalisés sur ce type d'écoulement, on constate que celle-ci s'élargit progressivement le long de la cellule, dans les conditions choisies, c'est-à-dire pour une largeur maximale de 120  $\mu\text{m}$  et pour  $y = 10$  mm. Cette information permet de dimensionner de façon adéquat les électrodes afin d'éviter tout recouvrement défavorable aux performances.

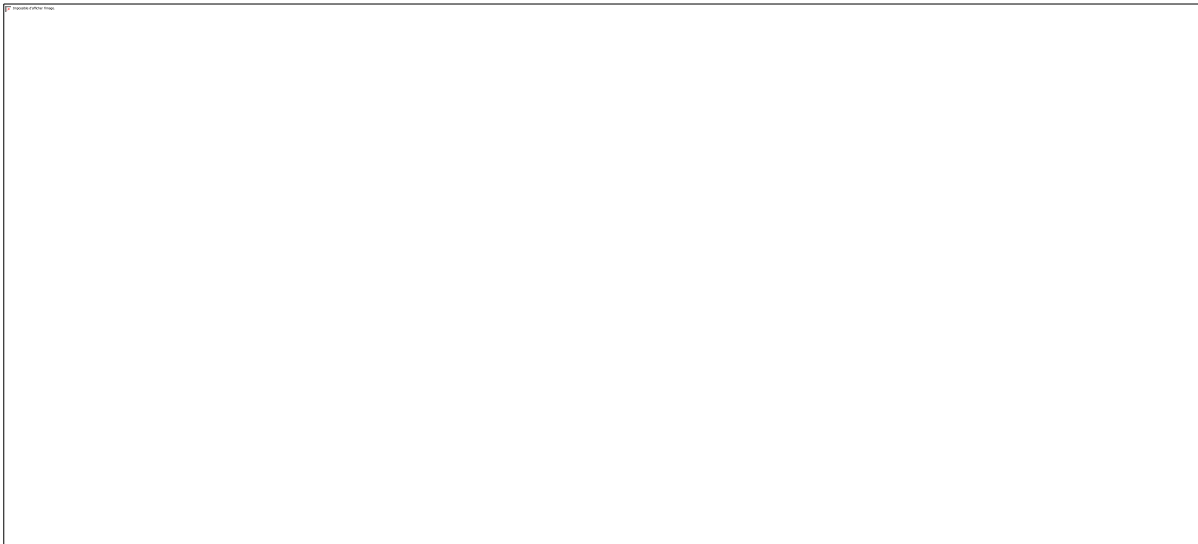


**Figure 12 : Champs de vitesse dans la cellule pour  $v = 1,2$  cm/s (a). Champs de concentration selon la direction  $y$  pour  $v = 1,2$  cm/s et  $C = 0,2$  M (b)**



### 3.2.3. Régime de limitation de transfert de masse

Le cas du régime de limitation de transfert de masse correspond à une situation où le flux diffusif des espèces arrivant à l'électrode devient inférieur à leur taux de réaction. Ceci se traduit par une concentration nulle à la surface de l'électrode. Les résultats obtenus pour un écoulement de vitesse  $v = 1,2 \text{ cm/s}$  sont reportés dans la figure 13. Le champ de concentration indique que la majorité des ions  $\text{VO}_2^+$  ne diffusent pas jusqu'à l'électrode. L'épaisseur de la couche de diffusion est d'environ  $20 \text{ }\mu\text{m}$  (figure 13b) ce qui correspond à la zone d'écoulement de faible vitesse au voisinage des parois de la cellule. Il apparait ainsi que la géométrie des électrodes limite le rendement de la cellule modélisée. Cette limitation a été mise en évidence par des études numériques. Amatore et al. [12],[13] indiquent que le profil de concentration en espèces électroactives à la surface d'une électrode au sein d'un canal microfluidique dépend fortement de la vitesse d'écoulement par rapport à la longueur de l'électrode. L'épaisseur de la couche de diffusion est influencée par la vitesse de l'écoulement. Une vitesse réduite conduit à une augmentation du temps de séjour dans la cellule, et donc de son rendement, mais également à une diminution du flux d'espèces entrantes. Ceci limite, *in fine*, le courant maximal.



**Figure 13 : Champs de concentration en sortie de cellule pour  $v = 1,2 \text{ cm/s}$  (a), couche de diffusion à la surface de l'électrode pour  $v = 1,2 \text{ cm/s}$  (b)**

### 3.3. Résultats expérimentaux

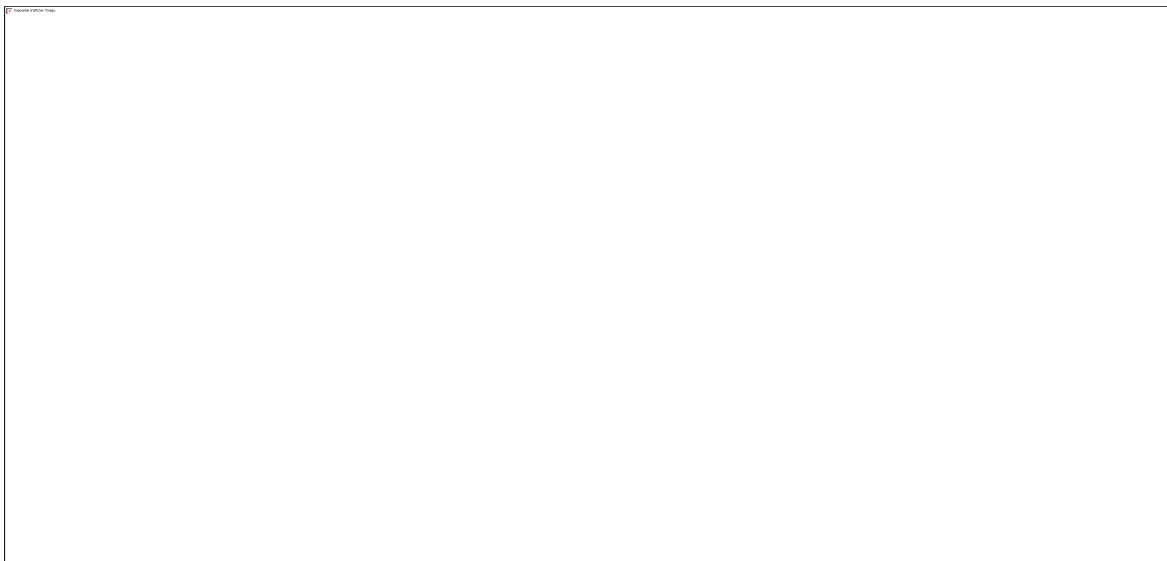
Dans cette partie, nous nous proposons de réaliser une cellule microfluidique afin de valider le dispositif expérimental et d'étudier les propriétés des écoulements co-laminaires. Le fonctionnement d'une telle cellule redox-flow sera étudié avec le système aqueux fer-vanadium

#### 3.3.1. Protocole expérimental

Le montage utilisé pour les observations d'écoulement laminaire est constitué d'une cellule 2 voies ( $W = 500 \mu\text{m}$ ,  $L = 10 \mu\text{m}$ ,  $h = 100 \mu\text{m}$ ) et d'électrodes d'or ( $w_e = 100 \mu\text{m}$ ,  $w_g = 500 \mu\text{m}$ ,  $L_e = 10 \mu\text{m}$ ). Les solutions de Co et V saturées décrites au paragraphe 3.1.1. sont mises en circulation à un débit compris entre 0 à 30  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Les mesures en fonctionnement de cellules Fe/V sont quant à elles réalisées en cellule à deux voies de dimensions correspondantes aux modélisations du paragraphe 3.2.1 à savoir  $W = 2000 \mu\text{m}$ ,  $L = 10 \mu\text{m}$ ,  $h = 250 \mu\text{m}$  pour le canal et  $w_e = 500 \mu\text{m}$ ,  $w_g = 500 \mu\text{m}$ ,  $L_e = 10 \mu\text{m}$  pour les électrodes.

#### 3.3.2. Ecoulement laminaire et potentiel à circuit ouvert

La première étape de validation du dispositif expérimental consiste à vérifier la possibilité de visualiser un écoulement co-laminaire stabilisé et en même temps mesurer la différence de potentiel induite au niveau de l'interface liquide/liquide entre les deux électrolytes. La figure 14a montre une cellule microfluidique dotée d'électrodes d'or avec un écoulement co-laminaire symétrique entre une solution de  $\text{V}^{4+}$  et une solution saturée de  $\text{Co}^{3+}$ . Ces deux solutions colorées apparaissent respectivement en vert et rose, au lieu de bleu et rouge les couleurs réelles. Ce choix a été fait afin d'améliorer la visibilité de l'écoulement car l'épaisseur des canaux ne permet pas une bonne visualisation due à une faible absorbance. Les images ont été traitées afin de corriger la saturation, le contraste et l'exposition. La position de l'interface et la différence de potentiel associée ont été observées et mesurées pour différents ratio de débit entre les deux électrolytes. Lorsque les deux électrolytes sont mis en circulation dans le canal central de la cellule, une différence de potentiel d'environ 31 mV apparaît.



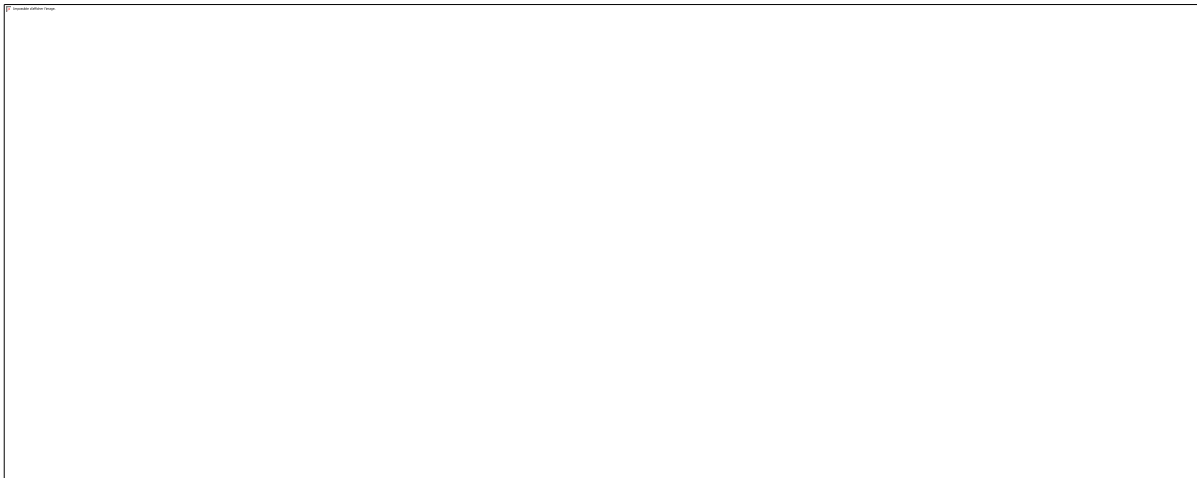
**Figure 14 : Cellule alimentée par des solution de Co(II) et V(IV) (a), Influence du ratio de débit sur l'écoulement co-laminaire et le potentiel de circuit ouvert (b)**

Sur la figure 14 sont reportés des clichés de la cellule pour différents ratio de débit, avec un débit total constant ( $30 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). L'interface entre les deux électrolytes se déplace en accord avec le ratio imposé, avec en particulier un écoulement symétrique lorsque le débit de chaque voie est fixé à  $15 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . On retrouve également de façon attendue une différence de potentiel nulle lorsqu'un seul électrolyte est mis en circulation. Ces expériences nous montrent que le système de contrôle de débit et la géométrie des cellules permettent de travailler en condition d'écoulement laminaire stricte, et de centrer de façon précise la position de l'interface liquide/liquide. La caméra et le traitement des images permettent de visualiser les conditions de l'écoulement malgré la faible hauteur du canal. En effet, sur l'exemple présenté sur la figure 14, la hauteur de canal est de  $100 \mu\text{m}$  ce qui induit une faible absorbance des solutions et donc une coloration réduite. Les clichés réalisés avec ces électrolytes seront réutilisés pour la suite de l'étude puisque les électrolytes destinés au système V/Fe ne présentent pas de coloration suffisante et que le système d'éclairage de la caméra provoque une augmentation de la température affectant le courant produit par la cellule.

### 3.3.3. Courbes de polarisation et influence du débit

Les performances de la cellule redox-flow vanadium-fer ont été déterminées pour 3 débits différents et les résultats ont été reportés dans la figure 15b. A courant nul, la cellule a une tension de circuit ouvert de  $753 \text{ mV}$  proche de celle mesurée à partie d'une électrode de référence au 3.1.2

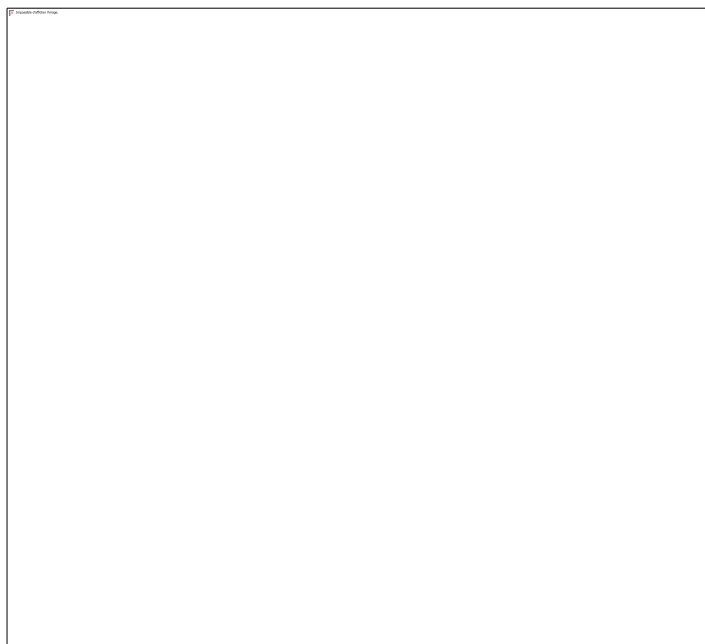
(672 mV). La région d'activation, caractérisée par une diminution rapide de la tension de la cellule, est située entre  $0 \mu\text{A}$  et  $7 \mu\text{A}$  ( $0$  à  $0,3 \text{ mA/cm}^2$ ). La région correspondant à la chute ohmique indique une valeur de résistance interne de  $5 \Omega$  (figure 15) conforme aux valeurs attendues pour un canal et des électrodes de cette dimension d'après les résultats de Ferrigno et al. [1]. De plus, le diagramme d'impédance présenté figure 15 permet de mettre en évidence le transfert de charge et le début de la constante de temps relative à la diffusion /convection. La capacité estimée à partir de la constante de temps de l'arc capacitif vaut environ  $10^{-6} \text{ F}$ , ce qui correspond à la double couche sur les deux électrodes. Sur les courbes de polarisation, nous constatons en revanche l'absence de la région caractéristique du transfert de masse, ce qui peut être expliqué par deux raisons. Tout d'abord les plus fortes densités de courant enregistrées ( $100 \mu\text{A} - 4 \text{ mA/cm}^2$ ) correspondent à des tensions de l'ordre de  $1 \text{ mV}$ . Dans ces conditions, les fluctuations observées sur la tension conduisent à une incertitude trop importante pour proposer une valeur fiable du courant. D'autre part, les résistances correspondant à ces densités de courant sont de l'ordre de  $10 \Omega$  rendant la contribution de la résistance interne trop importante. Ces deux limites expérimentales n'ont pas permis d'enregistrer de mesures fiables au-delà de  $100 \mu\text{A}$  et d'atteindre la région de limitation du transfert de masse.



**Figure 15 : Cellule microfluidique avec le système fer-vanadium (a), courbes de polarisation obtenues avec le système fer-vanadium (b)**

La puissance maximale, atteinte pour un courant de  $45 \mu\text{A}$  ( $1,8 \text{ mA/cm}^2$ ), vaut  $9 \mu\text{W}$  et se révèle être indépendante du débit. Cette puissance qui correspond à des rendements respectifs de  $1,4 \%$  et  $0,7 \%$  pour des débits de  $10 \mu\text{L/min}$  et de  $20 \mu\text{L/min}$ . Ces faibles valeurs de rendement

s'expliquent par la création d'une couche limite de diffusion à la surface de l'électrode. En effet, il a été établi lors des simulations numériques que la vitesse d'écoulement importante de la solution par rapport à la diffusion de  $\text{VO}_2^+$  conduit à la formation d'une couche limite d'une épaisseur de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  pour une vitesse linéique de 1,2 cm/s. La vitesse linéique dans la cellule est de 0,6 à 1,2 cm/s pour des débits respectifs de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  à 20  $\mu\text{L}/\text{min}$



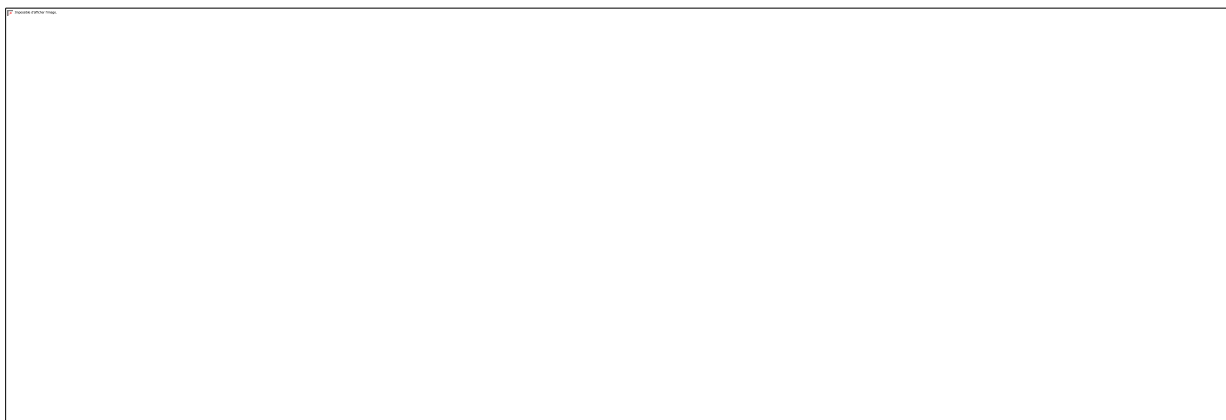
**Figure 16 : Diagramme d'impédance d'une cellule microfluidique Fe-V**

### **3.4. Conclusion**

L'étude des cellules microfluidique avec le système aqueux fer-vanadium nous a permis de valider le protocole de fabrication des cellules et d'étudier le fonctionnement d'un système redox-flow co-laminaire sans membrane. Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec la littérature et les simulations numériques. La géométrie de la cellule et des électrodes ont été choisies afin de simplifier leur fabrication et les essais. Ce choix a conduit à des performances limitées mais ont permis de valider l'ensemble du dispositif de caractérisation.

#### 4. Écoulements de suspensions

La mise en œuvre d'une cellule microfluidique à suspension nécessite de stabiliser un écoulement co-laminaire avec des suspensions. La figure 17b montre un écoulement co-laminaire entre une suspension de LCO à 1,0 mg/ml et de l'eau dans un canal de 3 mm de large et 250  $\mu\text{m}$  de hauteur. Lorsque l'interface entre les deux écoulements est centrée (figure 17a), la solution et la suspension peuvent être séparées en sortie de cellule (figure 17c). L'inter-diffusion d'agrégats à travers l'interface n'a pas été observée. Malgré un phénomène de floculation et de sédimentation des particules de LCO à l'intérieur du canal, la vitesse d'écoulement a empêché tout effet d'accumulation sur la durée de l'expérience. Ces premières observations valident la possibilité d'alimenter une cellule microfluidique avec des suspensions de nanoparticules. Une expérience utilisant une cellule à électrode de carbone est en cours de réalisation au laboratoire. L'objectif est de combiner un catholyte à base de LCO et un anolyte constitué d'une espèce redox en solution. Cette étape permettra d'effectuer des mesures électrochimiques sur une cellule hybride suspension/solution.



**Figure 17 : écoulement co-laminaire entre une suspension de LCO et de l'eau**

## 5. Conclusion du Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps validé les méthodes de fabrication des cellules microfluidiques. L'utilisation de moules réalisés par impression 3D s'est révélée être une alternative favorable à l'usage de moules lithographiés de par sa flexibilité et les délais de fabrication. L'utilisation d'électrodes d'or sur substrat de verre a permis d'obtenir des cellules fonctionnelles afin d'effectuer les premiers tests même si leur conception n'est pas optimale notamment à cause d'une surface d'électrode faible.

Grâce à ces cellules, la mise en œuvre d'écoulements co-laminaires pour différents rapport de débit a confirmé le rôle de la membrane joué par l'interface liquide-liquide en mesurant une différence de potentiel entre deux solutions aqueuses de compositions différentes. Les courbes de polarisation obtenues grâce à un système modèle fer-vanadium nous a permis d'étudier le fonctionnement d'une cellule redox-flow microfluidique et d'obtenir des valeurs expérimentales en accord avec les simulations numériques. Les cellules microfluidiques testées présentent des densités de courant variant de 1 mA/cm<sup>2</sup> à 4 mA/cm<sup>2</sup> pour des débits totaux de 10 µl/min à 30 µl/min. Les faibles performances de ces cellules s'expliquent par une géométrie inadaptée des électrodes conduisant à d'importantes limitations diffusives.

Des feutres de carbone ont ainsi été synthétisés par électrofilage afin de disposer d'électrodes poreuses de grande surface active. Cette méthode permet de contrôler la morphologie des fibres de carbone ainsi que la porosité créée par l'entrelacement des fibres, ceci dans le but de les adapter aux électrolytes employés (solutions, suspensions...). La réalisation des cellules contenant des électrodes de carbone est en cours.

Enfin, dans l'optique de la réalisation d'une cellule mettant en œuvre des suspensions de particules, un écoulement co-laminaire entre une suspension de LCO et une solution aqueuse a été obtenu avec succès ce qui nous permettra à terme d'effectuer des mesures électrochimiques en écoulement et de les comparer aux résultats obtenus sur la détection de particules de LCO du chapitre III.

## 6. Références bibliographiques

- [1]. Ferrigno, R.; Stroock, A. D.; Clark, T. D.; Mayer, M.; Whitesides, G. M., Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow. *Science* **2002**, *2*, 12930-12931.
- [2]. Dhandayuthapani, B.; Yasuhiko, Y.; Maekawa, T.; Kumar, D. S., Fabrication and characterization of nanofibrous scaffold developed by electrospinning. *Materials Research* **2011**, *14* (3), 317-325.
- [3]. Cooley, J., Apparatus for electrically dispersing fluids. **1902**.
- [4]. Morton, W., Method of dispersing fluids. **1902**.
- [5]. W. Teo, R. I., S. Ramakrishna, nanofibers Technological advances in electrospinning of nanofibers. **2016**, 6996.
- [6]. T.D. Brown, P. D. D., D.W. Hutmacher, progress in Polymer Science Melt electrospinning today : An opportune time for an emerging polymer process. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, (56), 116.
- [7]. Hamelin, J.; Agbossou, K.; Laperrière, A.; Laurencelle, F.; Bose, T. K., Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, *26* (6), 625-629.
- [8]. Aaron, D.; Tang, Z.; Papandrew, A. B.; Zawodzinski, T. A., Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, *41* (10), 1175-1182.
- [9]. Benziger, J. B.; Satterfield, M. B.; Hogarth, W. H. J.; Nehlsen, J. P.; Kevrekidis, I. G., The power performance curve for engineering analysis of fuel cells. *Journal of Power Sources* **2006**, *155* (2), 272-285.
- [10]. Mishra, V.; Yang, F.; Pitchumani, R., Analysis and design of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **2005**, *141* (1), 47-64.
- [11]. Wang, L.; Husar, A.; Zhou, T.; Liu, H., A parametric study of PEM fuel cell performances. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, *28* (11), 1263-1272.
- [12]. Amatore, C.; Da Mota, N.; Sella, C.; Thouin, L., Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flow. 3. Electrochemical detection at electrode arrays under steady state. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (6), 2434-2440.
- [13]. Amatore, C.; Da Mota, N.; Sella, C.; Thouin, L., Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flows. 1. Steady-state regimes at a single electrode. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (22), 8502-8510.





## Conclusion générale

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de  $\text{LiCoO}_2$  ainsi que leur caractérisation électrochimique en suspensions aqueuses. Ces suspensions ont été étudiées avec pour objectif de fabriquer un dispositif rédox à circulation de type microfluidique. Le but de cette thèse était de démontrer la faisabilité d'une batterie à circulation microfluidique sans membrane mettant en œuvre des suspensions de matériaux d'insertion.

Un bref rappel de l'état de l'art des technologies « redox-flow » nous a permis dans un premier temps de déterminer les principales limitations rencontrées par ce type de dispositifs en vue d'une utilisation à grande échelle à savoir : (i) une densité d'énergie limitée par l'emploi de sels dissous pour le stockage, (ii) une fenêtre de potentiel et une efficacité inférieure aux autres technologies de stockage électrochimiques comme les batteries Li-ion et (iii) le recours à des membranes échangeuses de type « Nafion » onéreuses. Pour pallier ces inconvénients, nous avons proposé de développer un dispositif sans membrane mettant en jeu des suspensions de nanoparticules de  $\text{LiCoO}_2$ .

L'approche décrite dans cette thèse suit deux axes principaux : i) l'élaboration et la caractérisation de nouveaux électrolytes intégrant des nanoparticules utilisées dans les batteries Li-ion et leur caractérisation électrochimique (chapitres II, III), ii) la conception d'un dispositif microfluidique (chapitre IV). Le chapitre II porte sur la synthèse contrôlée par voie hydrothermale de nanoparticules de  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) et leur caractérisation structurale et électrochimique. Les propriétés des suspensions aqueuses formées à partir des particules de LCO ont été étudiées avec une attention particulière pour leur état d'agrégation et leurs propriétés rhéologiques. Le transfert de charge entre une nanoparticule et une électrode gouverne les performances du dispositif microfluidique envisagé. Ce dernier a donc fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre III, avec une approche originale mettant en œuvre une microélectrode,

Le second axe vise la conception d'un dispositif microfluidique en mettant à profit les propriétés des écoulements laminaires (chapitre IV). Ce choix permet de s'affranchir de la présence d'une membrane échangeuse en cellule microfluidique. Le concept a d'abord été validé avec des électrolytes contenant des sels dissous puis des suspensions de nanoparticules ont été mises en œuvre.

Nous avons choisi la synthèse hydrothermale de LCO, en présence d'hydroxyde de lithium,

## Conclusion générale

puisque cette voie permet d'obtenir des nanoparticules sous la forme de plaquette monocristalline orientée selon la direction (003). L'utilisation de nanoparticules de taille et de morphologie variées a été choisie afin de réaliser des suspensions stables, sans l'ajout de molécules organiques qui modifieraient le transfert aux interfaces. En faisant varier la concentration en LiOH (0,1 à 5 M) et la température de synthèse (120 à 195 °C), des nanoparticules sous forme de plaquettes orientées dans la direction (003) ont été obtenues avec des largeurs comprises entre 28 et 82 nm et des épaisseurs entre 7,2 et 16 nm. La connaissance des dimensions et de la structure des nanoparticules nous a permis d'établir leur capacité théorique qui varie entre  $3,12 \times 10^{-14}$  à  $6,53 \times 10^{-13}$  C/particule. La caractérisation électrochimique classique de ces nanoparticules montre que les performances électrochimiques, et notamment la tenue en cyclage sont fortement dégradées à cause des dimensions réduites des particules. La raison principale est le nombre réduit de plans d'insertion (003), limitant la stabilité structurale au voisinage de la surface. De plus, la taille réduite des nanoparticules entraîne des réactions secondaires avec l'électrolyte, qui dégradent fortement les performances. Cependant, les particules d'épaisseur supérieure à 13 nm présentent une cyclabilité « suffisante » pour réaliser une cellule redox-flow à suspension. Les mesures électrochimiques nous ont permis de déterminer la capacité expérimentale qui est de  $9,1 \times 10^{-14}$  C/particule dans le cas de particules de 55 nm de large et 13 nm d'épaisseur. Cette valeur est utile, notamment pour calculer le nombre de particules engagées dans le processus de transfert de charge lors de la collision de nanoparticules ou d'agrégats avec une microélectrode.

Les dispersions de LCO ont été réalisées dans un électrolyte support de force ionique faible (LiNO<sub>3</sub> 1mM), les concentrations plus élevées ayant conduit à des stabilités limitées dans le temps. La caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la micro-cryoscopie à transmission (Cryo-MET) réalisées sur des suspensions diluées (0 - 0,1 mg/ml) nous ont renseignés sur l'état d'agrégation des particules et sur la mobilité des agrégats formés. Ces derniers ont des diamètres hydrodynamiques de l'ordre de 180 à 250 nm et contiennent entre 10 et 100 particules. Cependant, la concentration des solutions pour le stockage d'énergie doit être supérieure à 10 mg/ml, conditions incompatibles avec les méthodes de caractérisation précédemment citées. Les suspensions de nanoparticules ont des comportements visqueux différents de ceux d'une solution, nous avons donc effectué une étude rhéologique. Ces mesures ont montré que les contraintes de cisaillement limitaient les phénomènes de sédimentation et contribuaient à diminuer

la viscosité.

Le transfert électronique entre les agrégats de matériaux d'insertion et les électrodes constitue le mécanisme principal de fonctionnement d'une batterie redox à suspension. Afin d'étudier ce phénomène, nous avons étudié la réponse électrochimique obtenue lors de la collision entre un agrégat de LCO en suspension et une ultramicroélectrode d'or. Les mesures effectuées sur des suspensions diluées (0 – 0,5 mg/ml) ont mis en évidence des transitoires de courants à partir de 1,04 V / ESH correspondant à une surtension de 150 mV par rapport au potentiel de désinsertion du lithium dans le LCO. La charge échangée lors des collisions permet de déterminer le nombre de particules impliquées lors de cet événement. Des mesures de distribution de taille d'agrégats ont pu être effectuées grâce à un traitement statistique des collisions enregistrées. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux issus des mesures DLS et Cryo-TEM. La mobilité des agrégats a été estimée, grâce à l'étude des fréquences de collision. A partir de ces données, un coefficient de diffusion de  $8,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  a été déterminé, valeur comparable à celle déterminée par DLS ( $1,13 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Par ailleurs, l'analyse fine des transitoires montre une décroissance de type exponentielle, qui s'explique par les lois de diffusions de Fick. Un coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$  ( $2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) au sein des particules de LCO a été estimé et cette valeur est en bon accord avec les travaux précédemment référencés. L'approche proposée ici est une approche alternative aux méthodes électrochimiques classiques de caractérisation de l'état d'agrégation des suspensions de matériaux d'insertion. Elle permet également des mesures cinétiques.

Le procédé de fabrication des cellules microfluidiques retenu utilise l'impression 3D de par sa simplicité de mise en œuvre et son importante flexibilité. L'usage de l'impression 3D pour la fabrication des cellules est possible puisque les dimensions des canaux sont de 200  $\mu\text{m}$  à 3 mm. Les cellules sont moulées dans des résines à base de polydiméthysiloxane (PDMS) tandis que les électrodes sont en or ou en papier de carbone obtenu par le procédé d'électrofilage. Les cellules ont dans un premier temps été testées avec succès à l'aide d'un système électrolytique modèle fer-vanadium en milieu acide sulfurique. Ces cellules ont produit des tensions à circuit ouvert (735 mV) en accord avec les espèces employées et des densités de puissance jusqu'à 4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ont été obtenues. Les faibles valeurs de rendement observées (1 %) s'expliquent par les limitations diffusives induites par la géométrie des électrodes et sont cohérentes avec les résultats obtenus à l'aide des simulations numériques effectuées. Pour cette raison, les électrodes d'or ont été

## Conclusion générale

remplacées par des électrodes de carbone constituées de fibres nanométriques synthétisées par électrofilage. L'étude des cellules microfluidique s'est poursuivie avec l'étude d'un écoulement co-laminaire entre une suspension de LCO et un électrolyte aqueux. Malheureusement, les premiers essais réalisés avec des électrodes de carbone n'ont pas permis de réaliser des études électrochimiques en écoulement des suspensions précédemment étudiées.

Ce travail de thèse comporte donc des avancées dans la compréhension des propriétés électrochimiques de matériaux d'insertion en suspension et a conduit au développement d'un outil de caractérisation versatile et polyvalent en adaptant le principe de détection de collision par voie électrochimique. Nous avons également montré que les suspensions de nanoparticules établissaient des écoulements co-laminaires dans des dispositifs microfluidiques. L'étape suivante de cette étude consistera à réaliser une cellule hybride suspension/électrolyte dotée d'un catholyte à base de LCO et d'un anolyte sous forme dissoute afin de valider le transfert électronique en situation d'écoulement.