



HAL
open science

Formulation et procédé d'élaboration sans solvant d'électrodes de batteries Lithium-ion

Sofiane Belaid

► **To cite this version:**

Sofiane Belaid. Formulation et procédé d'élaboration sans solvant d'électrodes de batteries Lithium-ion. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10038 . tel-04544732

HAL Id: tel-04544732

<https://theses.hal.science/tel-04544732>

Submitted on 13 Apr 2024

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.

N° d'ordre

Année 2014

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DES MATERIAUX DE LYON

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité « Matériaux »

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue à huis-clos le 10 Mars 2014

Par

Sofiane BELAID

Formulation et Procédé d'Elaboration sans solvant d'Electrodes de Batteries Lithium-ion

Directeur de thèse : Pr Philippe CASSAGNAU

JURY :

Mr Philippe CASSAGNAU	Professeur, Université de Lyon 1	<i>Directeur de thèse</i>
Mr David AYME-PERROT	Docteur, Hutchinson Montargis	<i>Examineur</i>
Mme Cécile TESSIER	Docteur, SAFT Bordeaux	<i>Examineur</i>
Mr Jamal CHAOUKI	Professeur, Ecole Polytechnique de Montréal	<i>Rapporteur</i>
Mr Lionel CHOPLIN	Professeur, l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques	<i>Rapporteur</i>
Mr Jean François TASSIN	Professeur, Université du Maine	<i>Examineur</i>

Remerciements

Mes travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP-UMR5223) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Ils ont été dirigés par le Professeur **Philippe Cassagnau**, directeur de l'IMP. C'est donc à vous Philippe que j'adresse mes premiers remerciements. Je vous dis merci pour la confiance que vous m'avez témoigné, le temps que vous m'avez consacré et surtout le savoir que vous m'avez transmis et votre bonne humeur !!!

Je remercie également tous les participants du projet GREENELION et plus particulièrement les docteurs **Baptiste Voillequin** et **David Ayme-Perrot**, chefs de projet, et le docteur **Philippe Sonntag**, vice président science, à la société HUTCHINSON pour leurs conseils avisés et l'autonomie qu'ils m'ont accordé. La liberté de choix qui m'a été attribuée tout au long de ma thèse justifie de leur totale confiance en moi et je vous en remercie.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements aux membres de mon jury de thèse. Je remercie mes deux rapporteurs, Monsieur **Jamal Chaouki**, professeur à l'école Polytechnique de Montréal et Monsieur **Lionel Choplin**, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour leurs critiques constructives sur mon mémoire de thèse et mes travaux de recherche. Je remercie également le docteur **Cécile Tessier**, chef de projet chez SAFT et collaboratrice du projet GREENELION ainsi que Monsieur **Jean François Tassin**, professeur à l'Université du Maine, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des permanents du laboratoire IMP pour leur aide précieuse et leur disponibilité et plus particulièrement **Sameer Al-Akhrass**, **Melis Flavien**, **Olivier Gain**, **Thierry Tamet**, **Pierre Alcouffe**, **Laurent Cavetier**, **Agnes Crepet**, **Gisèle Boiteux**, **Anatoli Serghei** et **Véronique Bounor-Legare**. Ils ont été au quotidien présent pour nous et ce toujours avec le sourire. Merci à vous !!!

Un grand merci à mon équipe de choc **Samir**, **Marine**, **Sabine**, **Ali**, **Nadia**, **Imène**, **Malek** et **Imed**, ainsi qu'à **Celia**, **Florian**, **Subhan**, **Mohammad**, **Serigne**, **Fatima**, **Mélanie**, **Jihane**, **Marie-Claire**, **Mona**, **Elodie**, **Laura**, **Emilie-Marie**, **Romina**, **Afef**, **Imen**, **Marwa**, **Marie**, **Pierre**, **Mickael**, **Anthony**, **Sébastien**, **Edwin**, **Charlène**, **Amélie** et tous les autres pour les

supers bons moments passés ensemble et sans qui cette thèse ne se serait probablement pas aussi bien déroulée. De très forts liens d'amitié se sont créés que j'espère le temps ne pourra défaire !

Le meilleur pour la fin, je remercie du plus profond de mon cœur **ma maman et mon papa** (les meilleurs qu'ils soient), mes trois frérots (**Mounsef, Halim et Walid**), ma fiancée chérie (**Imen alias hbibou Izaina**) et **mes belles sœurs** pour leur présence et leur soutien au quotidien. Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.

RESUME

Ces travaux de recherche ouvrent une nouvelle voie d'élaboration par voie sèche (sans utilisation de solvants organiques) d'électrodes pour batterie lithium-ion. Le procédé consiste en l'extrusion des différents constituants de l'électrode (liant, matière active et agent conducteur) en présence d'un polymère sacrificiel. Une première étude a porté sur le choix de l'agent conducteur et la nature du revêtement du substrat collecteur afin d'optimiser les propriétés électriques de l'électrode. Ensuite, afin d'une part justifier la cohésion des charges malgré un faible taux de liant et d'autre part expliquer certaines pertes de performances notamment en terme de conductivité électrique et ionique, nous avons étudié les interactions charges-polymère et mis en évidence la présence de polymère adsorbé/greffé à la surface des charges, connu sous le terme de « bound rubber ». Dans une dernière étude, nous avons enfin montré qu'il était possible de contrôler le taux de porosité de l'électrode permettant ainsi de formuler sans solvant une électrode répondant totalement au cahier des charges initial. En effet, des électrodes avec un taux de matière active supérieur à 80 %m (taux de charges global supérieur à 80 %vol), un taux de porosité de 40 %, une épaisseur inférieure à 100 µm, électriquement conductrices, et enfin de capacité initiale de 145 mA.h/g ont été réalisées.

ABSTRACT

This study aims to find a new way of lithium-ion battery electrodes production using dry process. The production procedure consists on the extrusion of different compounds of the electrode (binder, active material and conductive agent) with a sacrificial polymer. First, a study was established to choose optimal conductive agent and coating material of the collector substrat in order to optimize electrical properties of the electrode. Then the interaction between charges and polymer was studied to justify charges cohesion despite the low amount of the binder and to explain some performances loss mainly in terms of ionic and electrical conductivity. This study revealed the presence of adsorbed / grafted polymer on the surface of charges, known as "bound rubber". Finally, we showed that electrode porosity could be controlled. In addition it was proved that it is possible to perform a dry electrode responding to initial specifications. In fact, electrodes with active material content greater than 80 wt% (rate of global fillers greater than 80 vol %), a rate of porosity of 40 vol % , a thickness less than 100 µm, high electrically conductive and finally a specific capacity of 145 mA.h/g were performed.

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Contexte Bibliographique et Technologique.....	6
I. Les batteries Li-ion.....	9
<i>I.1 Le principe de fonctionnement.....</i>	9
<i>I.2 Les matériaux d'électrodes.....</i>	10
I.2.1 L'anode.....	11
I.2.2 La cathode.....	12
<i>I.3 L'électrolyte.....</i>	15
<i>I.4 Les grandeurs caractéristiques.....</i>	17
I.4.1 La tension nominale.....	18
I.4.2 La capacité nominale.....	18
I.4.3 L'énergie.....	19
I.4.4 La puissance.....	19
I.4.5 Le régime charge/décharge.....	20
I.4.6 La cyclabilité et l'autodécharge.....	20
II. La cathode.....	21
<i>II.1 L'agent conducteur.....</i>	22
II.1.1 La percolation électrique.....	22
II.1.2 Le mélange de charges conductrices.....	23
II.1.3 La nature du noir de carbone.....	25
<i>II.2 Le liant.....</i>	27
II.2.1 La conductivité électrique.....	29
II.2.2 La conductivité ionique.....	32
II.2.3 La stabilité électrochimique.....	36
III. Les procédés d'élaboration de la cathode.....	37
<i>III.1 Le procédé usuel : la voie solvant.....</i>	37
III.1.1 Le principe.....	37

III.1.2	La densité de l'électrode.....	39
III.1.3	La porosité de l'électrode.....	40
III.2	<i>Le procédé innovant : la voie sèche.....</i>	43
III.2.1	Le principe.....	43
III.2.1	Quelques brevets industriels.....	45
IV.	Conclusion	50
	Références.....	51

Chapitre II : Formulation de la cathode par voie sèche.....56

I.	Le choix du liant.....	58
I.1	<i>La stabilité chimique à l'électrolyte du liant.....</i>	59
I.1.1	Matériels et méthodes.....	59
I.1.2	Résultats et discussion.....	62
I.2	<i>La stabilité électrochimique à l'électrolyte du liant.....</i>	64
I.2.1	Matériels et méthodes.....	64
I.2.2	Résultats et discussion.....	65
I.3	<i>Elaboration par voie sèche de l'électrode.....</i>	66
I.4	<i>Conclusion.....</i>	70
II.	Le choix de l'agent conducteur.....	71
II.1	<i>Matériels et Méthodes.....</i>	71
II.1.1	Les matériaux.....	71
II.1.2	L'élaboration des composites.....	72
II.2	<i>Résultats et discussion.....</i>	75
II.3	<i>Conclusion.....</i>	77
III.	Caractérisation des électrodes.....	78
III.1	<i>La conductivité électrique.....</i>	78
III.1.1	L'électrode.....	78
III.1.2	Le substrat collecteur de courant.....	80
III.2	<i>Les performances électrochimiques.....</i>	86
III.2.1	Matériels et méthodes.....	86
III.2.2	Résultats et discussion.....	87
IV.	Conclusion	91

Références.....	93
------------------------	-----------

Chapitre III : Interactions charges-polymère.....94

I. Le « bound rubber »	96
<i>I.1 Généralité.....</i>	<i>96</i>
I.1.1 La formation du « bound rubber ».....	96
I.1.2 Mesure du taux de « bound rubber » et nature des interactions.....	98
I.1.3 Les modèles empiriques.....	100
<i>I.2 Les paramètres influençant le taux de « bound rubber ».....</i>	<i>102</i>
I.2.1 Le temps.....	102
I.2.2 La surface spécifique et l'énergie de surface de la charge.....	103
<i>I.3 Conclusion.....</i>	<i>106</i>
II. Partie expérimentale.....	107
<i>II.1 Analyse quantitative des interactions charge-polymère.....</i>	<i>107</i>
II.1.1 Matériels et méthodes.....	107
II.1.2 Résultats et discussions.....	109
II.1.3 Conclusion.....	113
<i>II.2 Analyse qualitative des interactions charge-polymère.....</i>	<i>113</i>
II.2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	113
II.2.2 Analyse par spectrométrie Infra-Rouge.....	117
II.2.3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire.....	120
II.2.4 la fonctionnalisation des charges.....	124
III. Conclusion	129
Références.....	131

Chapitre IV : Electrode à porosité contrôlée.....133

I. L'agent porogène.....	136
<i>I.1 Généralité.....</i>	<i>136</i>
I.1.1 Les agents porogènes usuels.....	136
I.1.2 L'azobisformamide (ABFA).....	137
<i>I.2 Partie expérimentale.....</i>	<i>139</i>

I.2.1	Mélange HNBR-ABFA.....	139
I.2.2	La cathode.....	142
I.3	Conclusion.....	149
II.	Le polymère sacrificiel.....	151
II.1	Principe.....	151
II.2	Partie expérimentale.....	152
II.2.1	Propriétés du PEC.....	152
II.2.2	Le procédé d'élaboration de la cathode.....	157
II.3	Conclusion.....	162
III.	La caractérisation des électrodes.....	163
III.1	Morphologie des électrodes.....	163
III.1.1	Matériels et méthodes.....	163
III.1.2	Résultats et discussions.....	163
III.2	Conductivité électrique des électrodes.....	166
III.2.1	Matériels et méthodes.....	166
III.2.2	Résultats et discussions.....	166
III.3	Mouillabilité des électrodes.....	169
III.3.1	Matériels et méthodes.....	169
III.3.2	Résultats et discussions.....	170
III.4	Performances électrochimiques des électrodes.....	171
III.4.1	Matériels et méthodes.....	171
III.4.2	Résultats et discussions.....	172
IV.	Conclusion	177
	Références.....	179
	 Conclusion Générale.....	 181
	 Annexes.....	 185

Introduction

L'énergie est la base même de notre existence depuis l'aube de l'humanité et elle est aujourd'hui le garant de nos démocraties. On rappelle que les énergies renouvelables furent les premières exploitées : le bois pour se chauffer, le vent pour se déplacer en mer et l'eau pour la rotation des moulins. La découverte de gisements de sources d'énergie fossile et principalement l'exploitation du pétrole vers le milieu du XIX^{ème} siècle ont fait de l'énergie l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine. Nous savons aujourd'hui que l'énergie nous est tout simplement vitale et ce, dans le vrai sens du terme. Notre dépendance est malheureusement une évidence. La consommation énergétique mondiale était de 10,5 milliards de TEP (Tonnes Equivalent Pétrole) par an en 2010 et devrait augmenter de 50 % en 2030 d'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE). Environ 80 % des ressources énergétiques actuelles proviennent des combustibles fossiles. A cette allure là, les réserves d'énergie fossile mondiale sont estimées à environ 50 ans pour le pétrole et 180 ans pour le charbon. Elles se font donc de plus en plus rares. S'ajoute à ceci, l'impact climatique lié à l'émission de CO₂ lors de la combustion. Il est donc évident qu'une politique de développement durable devient inévitable pour notre avenir. Fort heureusement, cette politique est de plus en plus présente dans nos esprits en multipliant les avancées et découvertes dans les énergies renouvelables, les piles à combustible et les générateurs électrochimiques.

Ces générateurs voyaient principalement leur utilisation dans l'électronique portable mais se développent, aujourd'hui, de plus en plus dans le transport (véhicule électrique), le spatial et l'armement. Les batteries au plomb et les batteries au nickel furent les premières exploitées dans le domaine du transport. Mais leurs faibles quantités d'énergie stockée par unité de poids (30 Wh/kg pour le plomb et 40-45 Wh/kg pour le nickel contre 10000 Wh/kg pour l'essence) ont poussé les chercheurs à s'orienter vers un nouveau métal : le lithium.

Commercialisé pour la première fois par le producteur japonais Sony en 1992, la batterie au lithium fournit six fois plus d'énergie et deux fois plus de tension que les batteries au plomb avec une énergie spécifique d'environ 170 Wh/kg due principalement à sa petite masse (solide le plus léger du tableau périodique) ainsi qu'à ses propriétés de très forts réducteurs (potentiel thermodynamique par rapport à l'électrode normale à hydrogène de - 3.045 V/ENH). Les batteries lithium-ion ont représenté en 2012 un marché de 11,7 milliards de dollars, qui devrait doubler d'ici à 2016, indique une étude de Frost & Sullivan publiée le 21 février 2012.

Une batterie, de façon générale, est composée d'une cathode, d'une anode, d'un électrolyte et d'un séparateur selon le type d'électrolyte (liquide, gel ou solide). Les premières batteries au lithium furent conçues avec une anode en lithium métallique. Cette technologie confère la plus haute densité d'énergie. Les batteries lithium métal à base d'électrolyte liquide ne sont plus produites dû à la croissance de dendrites à la surface de l'anode pouvant traverser l'électrolyte et provoquer un court-circuit causant ainsi l'explosion de la batterie. Le lithium métallique a donc été remplacé par un matériau dit d'insertion d'ion lithium. C'est alors l'apparition de la batterie Li-ion. M. Armand et R. Yazami [1, 2] ont été les premiers à intercaler électrochimiquement du Li dans du graphite, qui reste aujourd'hui l'électrode négative la plus répandue des batteries Li-ion.

Quant à l'électrode positive, depuis les travaux de Goodenough et al. en 1980 [3], elle est généralement composée d'une matière active se présentant sous forme d'oxydes lamellaires de métaux de transitions tels LiCoO_2 . Elle est également composée d'un agent conducteur électrique tel que le noir de carbone assurant le transfert d'électron au sein de l'électrode, de la matière active au substrat d'aluminium collecteur de courant lors de la charge et inversement lors de la décharge. Enfin, un liant polymère, généralement le PVDF, assure la cohésion des différentes charges et l'adhésion au substrat collecteur.

Le procédé usuel de fabrication d'une telle électrode est un procédé nécessitant l'emploi d'un solvant classé CMR qui est le N-MéthylPyrrolidone (NMP).

Au vu de la forte croissance du marché des batteries Li-ion, il paraît difficilement concevable de maintenir un tel procédé, de part l'impact sur l'homme et sur l'environnement de ce solvant organique [4].

Afin de répondre à cette problématique, le projet GREENELION, dont les partenaires sont les sociétés : SAFT, HUTCHINSON, HEF, RESCOLL et enfin le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de Lyon (IMP) au sein duquel j'ai effectué ma thèse, a pour objectif de mettre au point un nouveau procédé d'élaboration de la cathode de batterie Li-ion sans solvant, plus respectueux de l'homme et de l'environnement, tout en respectant le cahier des charges suivant :

- Fortement chargé en matière active (supérieur à 80 %m) afin d'avoir une quantité d'énergie la plus élevée possible.
- Electriquement conductrice afin d'assurer le transfert d'électron.
- Poreuse (30 à 40%) afin de favoriser l'échange d'ions Li^+ avec l'électrolyte
- Epaisseur faible ($\sim 100 \mu\text{m}$) avec une bonne cohésion des charges et une bonne adhésion au substrat collecteur.

Ce projet de thèse avait en fait un seul objectif fixé par mon directeur de thèse au tout début des travaux :

« Sofiane, je n'attends pas de cette thèse cinq publications à Macromolecules mais j'attends une rupture technologique dans l'élaboration des électrodes. Saft et Hutchinson nous regardent et je ne te fixe qu'un seul objectif : je veux que mon bureau soit illuminé le 8 décembre 2013, fêtes des Lumières à Lyon, à l'aide de ta batterie. Une thèse c'est une idée, une réalisation, alors au travail, tu as 3 ans! » Philippe Cassagnau, Janvier 2010

Pour répondre à ce challenge, j'ai donc organisé mes travaux de recherche tels qu'ils sont structurés dans ce manuscrit.

Celui-ci débute par un état de l'art sur les batteries Li-ion et plus précisément sur les différents constituants, les différentes propriétés de la cathode ainsi que sur son procédé d'élaboration. Le deuxième chapitre est consacré au procédé d'élaboration d'électrode par voie sèche en présentant les différentes étapes nécessaires afin d'aboutir à une électrode dont les propriétés électriques et le taux de matière active se rapprochent de ceux du cahier des charges. J'y détaille la sélection du liant, en termes de stabilité chimique et électrochimique à l'électrolyte, le choix de l'agent conducteur, le protocole de mise en œuvre de la cathode sans solvant et enfin sa caractérisation électrique et électrochimique. Le troisième chapitre présente quant à lui les travaux effectués afin de mieux comprendre les interactions charge-liant présents au sein de l'électrode.

En effet, elles justifient principalement la faisabilité du procédé mais également la perte de performances des électrodes. Enfin, le dernier chapitre traite des recherches menées afin d'obtenir une électrode poreuse sans l'emploi de solvant tout en respectant le cahier des charges dans sa totalité. Celui-ci traite plus particulièrement de l'utilisation d'un polymère sacrificiel comme agent porogène solide et comme plastifiant en second rôle facilitant la mise en œuvre et poussant encore à l'extrême le taux de charges final de l'électrode. En effet, la problématique principale du sujet est le mélangeage et la mise en film, par voie sèche, d'un composite charge-polymère hautement chargé. Une cathode usuelle contient en moyenne plus de 90 %m de charges.

Il existe plusieurs brevets, détaillés dans la première partie, portant sur l'élaboration sans solvant d'électrode mais tous sont limités par le même paramètre : le taux de charges. En effet, à fort taux, la viscosité du système rend la mise en œuvre très difficile, voir impossible. De plus, la cohésion des charges n'est plus assurée par la matrice polymère se trouvant en très faible quantité. Un plastifiant liquide est alors très souvent employé et dans ce cas là, il ne s'agit plus d'une élaboration voie sèche mais voie gel.

Une autre solution proposée est la co-extrusion de la cathode et de l'électrolyte polymère, toujours dans le but de diminuer la viscosité du mélange. Cette technologie n'est donc pas applicable pour les batteries à électrolyte liquide qui sont les plus répandues dans le marché.

Nous verrons donc que la solution retenue apporte une réelle rupture technologique non seulement dans le monde des batteries mais également dans le monde des matériaux polymères fortement chargés.

Bibliographie

1. Armand, M.B. in Materials for Advanced Batteries (Proc. NATO Symp. Materials Adv. Batteries) (eds Murphy, D. W., Broadhead, J. & Steele, B. C. H.) (Plenum, New York) 1980: 145-161.
2. Yazami, R. and P. Touzain. Journal of Power Sources 1983; 9: 365-371.
3. Mizushima, K., P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. Materials Research Bulletin 1980; 15: 783-789.
4. INRS, *Fiche Toxicologique du N-Méthyl-2-pyrrolidone*. 2010.

Chapitre I

Contexte Bibliographique et Technologique

Chapitre I

Contexte Bibliographique et Technologique

I. Les batteries Li-ion	9
<i>I.1 Le principe de fonctionnement.....</i>	9
<i>I.2 Les matériaux d'électrodes.....</i>	10
I.2.1 L'anode.....	11
I.2.2 La cathode	12
<i>I.3 L'électrolyte.....</i>	15
<i>I.4 Les grandeurs caractéristiques.....</i>	18
I.4.1 La tension nominale	18
I.4.2 La capacité nominale.....	18
I.4.3 L'énergie	19
I.4.4 La puissance	19
I.4.5 Le régime charge/décharge.....	20
I.4.6 La cyclabilité et l'autodécharge.....	20
II. La cathode.....	21
<i>II.1 L'agent conducteur.....</i>	22
II.1.1 La percolation électrique	22
II.1.2 Le mélange de charges conductrices	23
II.1.3 La nature du noir de carbone	25
<i>II.2 Le liant</i>	27
II.2.1 La conductivité électrique	29
II.2.2 La conductivité ionique	32
II.2.3 La stabilité électrochimique	36
III. Les procédés d'élaboration de la cathode	37
<i>III.1 Le procédé usuel : la voie solvant</i>	37
III.1.1 Le principe.....	37

III.1.2	La densité de l'électrode.....	39
III.1.3	La porosité de l'électrode	40
III.2	<i>Le procédé innovant : la voie sèche</i>	43
III.2.1	Le principe.....	43
III.2.1	Quelques brevets industriels.....	45
IV.	Conclusion.....	50

I. Les batteries Li-ion

I.1 Le principe de fonctionnement

Les batteries sont des systèmes électrochimiques qui reposent sur le stockage et la restitution sous forme d'énergie électrique, d'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques entre les couples redox mis en jeu au sein de deux électrodes, négative et positive. La Figure I.1 illustre le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion avec le composé LiCoO_2 comme matériau actif de la cathode et le graphite comme matériaux d'intercalation de l'anode.

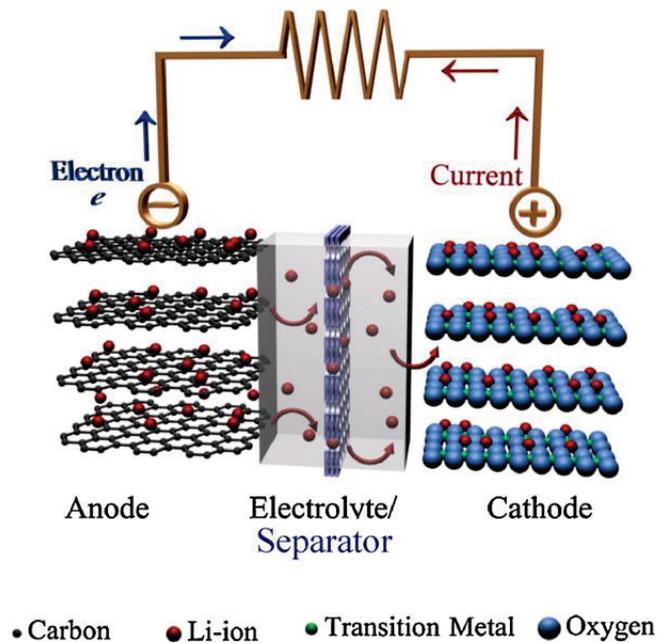


Figure I.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion en décharge [1]

Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte assurant la conductivité ionique, c'est-à-dire l'échange d'ion Li^+ .

L'électrolyte peut être soit liquide, soit gel (polymère gonflé par un électrolyte liquide) ou soit solide (polymère sec contenant un sel, batterie Lithium Polymère). L'électrolyte doit être un isolant électrique. Dans le cas d'un électrolyte liquide, un séparateur polymère de quelques micromètres est nécessaire entre les électrodes. Ce film séparateur est en général constitué de polyéthylène ou en polypropylène.

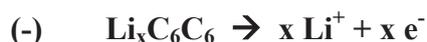
Ce film possède des pores qui ont la faculté de se fermer à 130°C, permettant de stopper toute réaction chimique en cas de surchauffe de la batterie et également d'éviter les courts-circuits. L'électrolyte polymère a la faculté de servir aussi de séparateur.

Au cours de la charge, l'alimentation extérieure impose le transfert d'électrons induisant ainsi des réactions redox aux deux électrodes.



Les ions Li^+ formés à la cathode migrent alors à travers l'électrolyte pour s'intercaler avec les électrons e^- dans la structure hôte de l'anode, le graphite, en le réduisant.

Au cours de la décharge, les phénomènes inverses s'effectuent spontanément.



Les ions Li^+ migrent à travers l'électrolyte pour venir s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif. Les électrons sont captés par le métal de transition de ce matériau. Les matériaux d'électrodes doivent donc posséder au moins un élément réductible (oxydable) et des sites cristallographiques vides susceptibles d'accueillir l'ion intercalé.

Le processus de charge-décharge d'une batterie Li-ion repose sur le caractère topotactique des réactions d'intercalation-désintercalation des ions Li^+ .

I.2 Les matériaux d'électrodes

Les principaux critères définissant un bon matériau d'électrode sont :

- ✓ Une bonne réversibilité (stabilité structurale)
- ✓ Un haut coefficient de diffusion pour les ions Li^+ (rapidité en cyclage)
- ✓ Une bonne capacité massique et volumique
- ✓ Une conductivité mixte électronique et ionique
- ✓ Une bonne durée de vie (en cyclage, calendaire)
- ✓ Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte
- ✓ Non toxique et un faible coût

L'intercalation des ions lithium a lieu via la formation de liaisons chimiques du fait de l'abaissement du potentiel chimique du lithium lorsque l'atome s'insère. La Figure I.2 présente les performances électrochimiques des matériaux d'électrodes usuels.

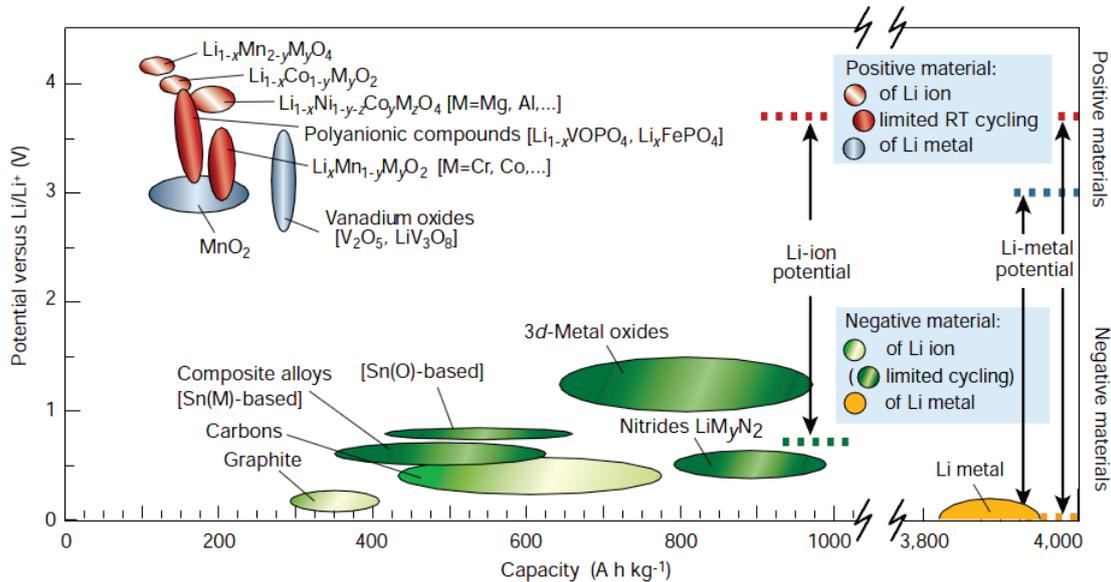


Figure I.2: Les matériaux d'électrodes positives et négatives [2]

1.2.1 L'anode

L'électrode négative était au départ composée du lithium métallique comme dans les piles lithium primaires (non rechargeable). Il a été rapidement mis en évidence, lors du cyclage d'accumulateurs à électrolyte liquide, que la reconstruction de la surface de l'électrode n'était pas uniforme. Les redépôts successifs du lithium génèrent, en effet, un phénomène de croissance dendritique. Celle-ci provoque alors à terme un court-circuit entraînant une autodécharge rapide de l'accumulateur.

Afin d'éviter ceci, le remplacement de l'électrode négative de lithium par un matériau d'insertion de bas potentiel par rapport à Li/Li^+ a été développé. Les ions Li^+ font alors simplement la « navette » entre deux matériaux d'insertion, l'un de potentiel élevé (positive), l'autre de potentiel bas (négative), d'où les noms de "rocking chair" ou "lithium-ion" donnés à ces systèmes. En particulier, J.M. Tarascon a initié l'utilisation d'une électrode négative en carbone/lithium (Li_xC_6). Stables à l'air avant la première mise en marche, les composés d'électrode sont assemblés dans une configuration déchargée: l'électrode négative est composée de carbone pur, alors que l'électrode positive est un composé lithié.

Le potentiel thermodynamique standard du couple Li^+/Li se trouve à $-3.045 \text{ V}/\text{ENH}$ tandis que le graphite intercale de façon réversible le lithium entre 0 et 0.2 V vs Li^+/Li .

Lorsque le lithium s'insère dans le graphite, il s'intercale entre deux feuillets de graphène entraînant une variation du volume de sa structure lamellaire. L'insertion se fait de façon progressive en Li_xC_6 avec x évoluant de 0 à 1 [3]. Le potentiel de fonctionnement d'une telle électrode est alors de 150 mV vs Li^+/Li ce qui en fait un excellent candidat pour les batteries Li-ion. L'utilisation de ce type d'électrode négative fait perdre environ 1 V en termes de différence de potentiel entre la cathode et l'anode. Afin de maintenir la force électromotrice de l'accumulateur élevée, l'emploi du carbone comme électrode négative implique alors le choix d'un matériau à potentiel élevé pour l'électrode positive et l'utilisation d'électrolytes très résistants à l'oxydation.

I.2.2 La cathode

Les principales structures de matériaux actifs sont citées ci-dessous :

- Structure lamellaire : il s'agit de structures en feuillet/couche où les ions lithium pourront s'intercaler entre les feuillets. Des exemples de matériaux sont les oxydes de type LiMO_2 ($M = \text{Co}$ ou Ni) mais aussi LiV_3O_8 .
- Structure spinelle : c'est une structure tridimensionnelle permettant à l'ion Li^+ de s'insérer et de se désinsérer très facilement, conduisant à de très bonnes performances en puissance. Un exemple de matériau est LiMn_2O_4 .
- Structures polyanioniques : dans cette catégorie plusieurs familles existent. Les plus intéressantes sont les olivines dont LiFePO_4 et les NASICON (acronyme de NA SuperIonic CONductor) tel que $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Le sulfure de titane TiS_2 a été le premier matériau utilisé comme électrode positive pour les batteries lithium ion solide, proposé par Whittingham au milieu des années 70 [4].

Les travaux les plus récents portent sur des oxydes de métaux de transition, plus stables que les sulfures et qui présentent un potentiel élevé par rapport au lithium. Le composé LiCoO_2 est l'un des matériaux actifs le plus répandu. Il fournit une capacité de 130 à 140 mAh/g [5, 6], mais le coût de ce matériau est très élevé et représente environ 80 % du prix total de la batterie.

Ainsi d'autres matériaux moins onéreux que le cobalt ont été étudiés tels que le nickel ou le manganèse. Cependant, le composé lamellaire LiNiO_2 montre une faible stabilité thermique aux états d'oxydation élevées ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$). Le composé LiMn_2O_4 et ses substitués de structure spinelle sont très attractifs grâce à leur potentiel très élevé (4-5 V) et présentent l'avantage d'être moins chers et non toxiques. Ceci étant dit, ce matériau montre une perte de capacité au cours des cycles charge-décharge due à une destruction de la structure cubique spinelle.

Le Tableau I.1 indique les caractéristiques principales de quelques matériaux actifs.

Matériaux	Tension de décharge moyenne (V vs Li ⁺ /Li)	Densité d'énergie (Wh/kg)
NbSe ₃	1.6	390
MoS ₂	1.8	300
NiPS ₃	1.8	390
TiS ₂	2.1	500
V ₆ O ₁₃	2.3	410
MnO ₂	2.8	520
V ₂ O ₅	3.2	450
LiNiO ₂	3.8	520
LiCoO ₂	3.9	530
LiMn ₂ O ₄	4.1	600

Tableau I.1 : Caractéristiques principales de quelques matériaux actifs [7]

Les recherches actuelles s'orientent vers des composés de type phospho-olivine LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni). Le squelette polyanionique de ces composés leur confère une excellente stabilité structurale et chimique.

Le LiFePO₄, matériau de référence de la thèse, est un matériau très prometteur pour les électrodes de batterie au lithium. Celui-ci offre une sécurité thermique supplémentaire car il ne relâche pas d'oxygène à haut potentiel, cause de surchauffe et d'explosion de certaines batteries à bases d'oxyde. De plus il est facilement synthétisable à faible coût. Padhi *et al.* [8] ont été les premiers à s'y intéresser en 1997. La Figure I.3 montre la structure cristalline de ce matériau selon la direction [001].

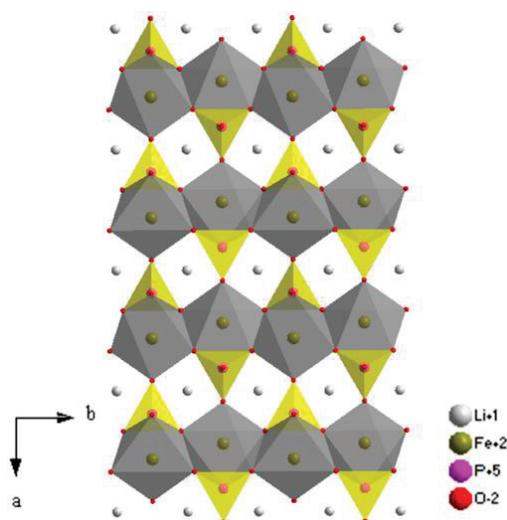


Figure I.3 : Structure cristalline du LiFePO₄ selon la direction [001] [9]

L'équation de la réaction d'insertion/désinsertion du LiFePO_4 est la suivante :



Le LiFePO_4 présente une capacité de décharge maximale théorique de 170 mAh/g, correspondant à l'échange d'un ion Li^+ pour une mole de LiFePO_4 . Son potentiel moyen est de 3,5V sur une plage de potentiel allant de 2,5V à 4,5V. Ce potentiel, relativement bas, le rend stable dans la quasi totalité des électrolytes à température ambiante.

Critères	C-LiFePO ₄	LiCoO ₂	LiMnO ₂
Sécurité Environnement	Le plus sûr : Pas d'explosion Le plus respectueux de l'environnement, non toxique, pas de métal rare	Pas très stable Assez dangereux	Acceptable Mais des risques d'explosion à haute température
Cyclabilité	Le meilleur (fois 2000)	Acceptable (< fois 500)	Faible (< 300 fois)
Densité d'énergie	Acceptable	La meilleure	Acceptable
Coût	Le plus économique	Elevé	Acceptable
Performance Thermique	Excellent (-45°C à 70 °C)	-20°C à 55°C	Dangereux à partir de 50°C

Tableau I.2: Comparaison des matières actives usuelles [10]

L'inconvénient principal de ce composé est la faible vitesse de diffusion du lithium ainsi que sa mauvaise conductivité électrique (environ 10^{-9}S/cm^2) [11].

Cependant, ce problème peut être limité d'une part par la diminution de la taille de grain (Figure I.4) et d'autre part par l'enrobage de carbone lors de la synthèse de ces grains (Figure I.5) [12-16].

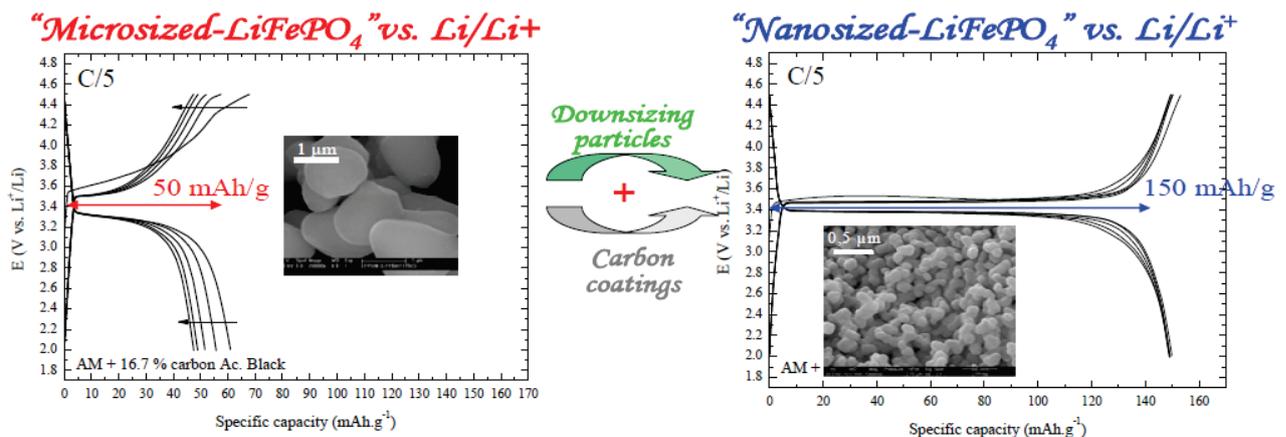


Figure I.4 : Influence de la taille des grains de LiFePO_4 sur les performances de la batterie [14]

La source de carbone ainsi que les conditions de synthèse influencent considérablement les performances du matériau actif final LiFePO_4/C [15].

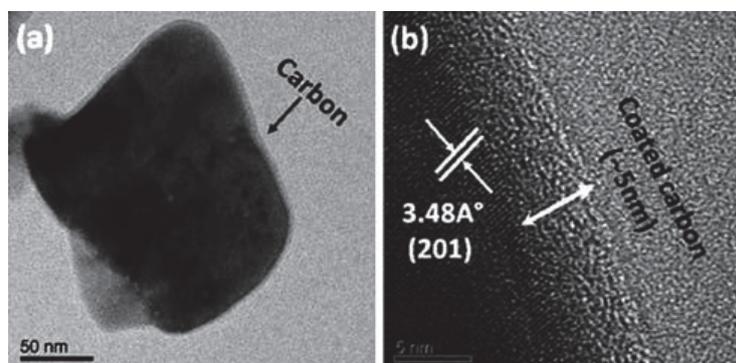


Figure I.5 : (a) et (b) Image TEM d'une particule de LiFePO_4 revêtue de carbone [16]

L'augmentation de la densité de charge doit également pouvoir être obtenue, en principe, par l'introduction de fluor concomitant au remplacement du groupement phosphate par le groupement sulfate. Une stratégie de synthèse bien particulière, centrée sur l'utilisation de liquides ioniques a permis de synthétiser ce nouveau matériau : le lithium sulfate de fer fluoré LiFeSO_4F [17].

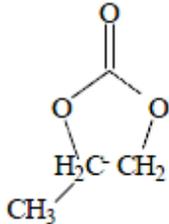
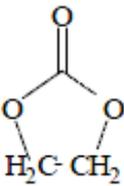
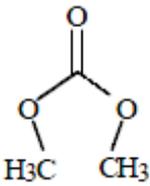
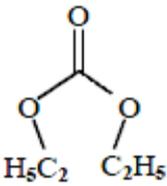
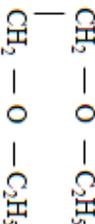
Ce composé a un potentiel légèrement supérieur au LiFePO_4 (3.6 V vs 3.45 V) mais, plus intéressant encore, il possède des propriétés de conduction ionique et électronique bien supérieures ce qui facilite le passage des ions lithium d'une électrode à l'autre et donc la production de courant. De plus, les mises en forme particulière du LiFePO_4 ne sont plus nécessaires ce qui en diminue le coût de fabrication de l'électrode.

La combinaison de deux ou plusieurs matériaux actifs au sein de la même électrode peut améliorer les performances de celle-ci. En effet, l'ajout de LiFePO_4 au sein d'une cathode LiCoO_2 augmente les performances en cyclage de la batterie ainsi qu'à haut courant de décharge [18].

I.3 L'électrolyte

La conductivité des ions Li^+ au sein de la batterie est assurée par l'électrolyte. Elle peut être sous trois formes : liquide, gel ou polymère sec. A cause de la réactivité du lithium avec l'eau, l'électrolyte ne peut être aqueux.

Il doit être un bon conducteur ionique (de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹ à température ambiante à 10^{-4} S.cm⁻¹ à -20 °C) mais un isolant électrique afin de limiter, principalement, les risques d'auto-décharge. Il doit également être stable dans une gamme de température de -20°C à +60°C et de potentiel de 0 à 4.5 V vs Li/Li⁺. De plus, la permittivité relative ϵ_r doit être élevée pour qu'il y ait le plus d'ions libres en solution en limitant la force électrostatique entre le cation et l'anion du sel tel que LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄ ou LiAsF₆. En effet, c'est ce sel qui va assurer le transport des ions Li⁺. La viscosité doit, quant à elle, être faible pour assurer une bonne mobilité des ions. Enfin, le solvant doit être aprotique, c'est-à-dire dépourvu d'atome hydrogène labiles tels que l'eau, du fait de l'instabilité du composé LiC₆ en présence d'ions H⁺. Dans le cas des électrolytes liquides, ces contraintes ont alors dirigé les recherches vers les carbonates alkyles et les éthers (cf. Tableau I.3). Afin de respecter toutes les contraintes, il est coutume de mélanger deux à trois solvants. Ainsi, l'électrolyte liquide usuel est composé du sel LiPF₆ à une concentration de 1 mol.l⁻¹ dissous dans un mélange de carbonates d'éthylène (EC), de carbonates de propylène (PC) et de diméthyl carbonates (DMC).

SOLVANTS	CARBONATES CYCLIQUES		CARBONATES ACYCLIQUES		ETHERS
	Carbonate de propylène (PC)	Carbonate d'éthylène (EC)	Carbonate de diméthyle (DMC)	Carbonate de diéthyle (DEC)	Diméthoxy- Ethane (DME)
Formule chimique					
M (g.mol ⁻¹)	102.0	88.1	90.1	118.1	90.1
Densité	1.189	1.321	1.069	0.98	0.867
T° fusion (°C)	-49	36	3	-43	-58

T° ébullition (°C)	240	248	91	126	85
Viscosité (cP)	2.51 (à 25°C)	1.86 (à 40°C)	0.585 (à 25°C)	0.748 (à 25°C)	0.455 (à 25°C)
Constante diélectrique relative ϵ_r	64.9	95.3	3.12	2.82	7.05

Tableau I.3 : Caractéristiques des solvants usuels d'électrolyte liquide [19]

Les électrolytes polymères secs sont quant à eux constitués d'un polymère de masse molaire élevée dans lequel un sel de lithium de type LiX est dissous [20]. Ils permettent l'élaboration d'accumulateurs en films minces (≈ 0.150 mm) dans lequel le film d'électrolyte n'atteint que quelques dizaines de microns d'épaisseur [21]. L'avantage est qu'ils ne contiennent pas de liquides corrosifs, inflammables ou toxiques et qu'ils sont flexibles et stables électrochimiquement sur une large fenêtre de potentiel. Enfin, ils servent également de séparateur. Le poly(oxyde d'éthylène), présenté pour la première fois par Armand en 1972 [22] est le polymère principalement utilisé. Cependant, la conductivité est seulement de l'ordre de 10^{-4} S/m.

De plus, cette conductivité est assurée par la phase amorphe du polymère nécessitant alors une température de fonctionnement supérieur à 70°C , de préférence, afin de réduire la phase cristalline. Au dessus de cette température, les chaînes de polymère sont assez mobile pour que les ions Li^+ , complexés par approximativement 5 atomes d'oxygène du POE, puissent avancer d'oxygène en oxygène [23].

Enfin, le compromis entre l'électrolyte liquide et l'électrolyte polymère, notamment en termes de conductivité ionique est obtenu par l'électrolyte gel. Celui-ci consiste à introduire un solvant aprotique tel que l'EC ou le PC dans une matrice polymère contenant un sel de lithium LiX. Les polymères usuels d'électrolyte gel sont le poly(acrylonitrile), le poly(oxyde d'éthylène), le poly(méthylmétacrylate), le fluorure de polyvinylidène ou le chlorure de polyvinyle [24]. A titre d'exemple, l'électrolyte polymère (POE)- LiClO_4 (EC/PC, 20 %mol) a une conductivité ionique de 10^{-3} S/cm [20].

I.4 Les grandeurs caractéristiques

Un accumulateur se définit par plusieurs grandeurs caractéristiques. Les principales sont la tension nominale et la capacité. Ces grandeurs dépendent de la nature des matériaux d'électrode. Ceci étant dit, d'autres grandeurs sont toutes autant importantes telles que la densité d'énergie ou de puissance, la cyclabilité,...

I.4.1 La tension nominale

Un couple redox est mis en jeu dans chacune des électrodes. La tension nominale de la cellule correspond à la différence de tension entre les deux potentiels des couples redox. La Figure I.6 présente la tension nominale de quelques matériaux d'électrode.

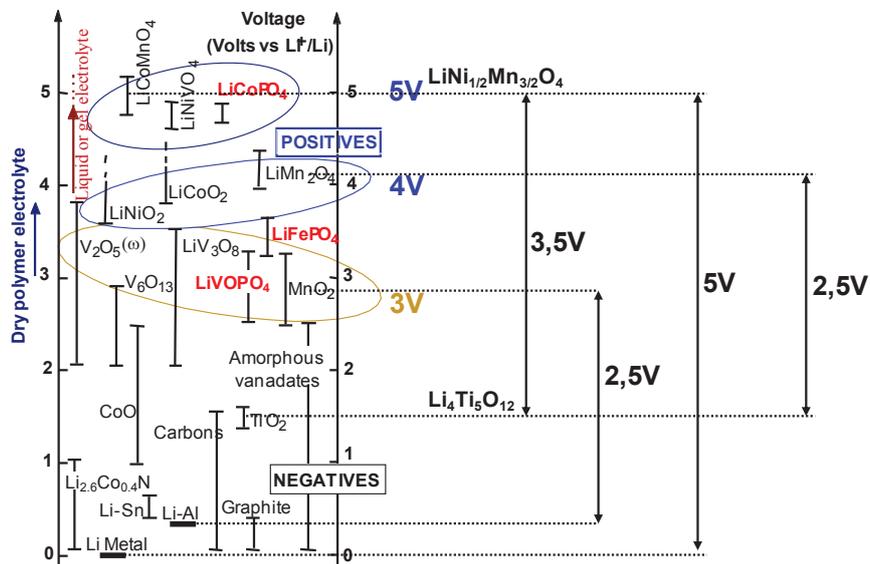


Figure I.6 : Tension nominale d'une cellule en fonction des matériaux d'électrode [25]

La tension d'une batterie est la somme des tensions nominales des cellules la composant quant celles-ci sont montées en série.

I.4.2 La capacité nominale

La capacité d'une cellule représente le nombre d'électrons transférés ou d'ions intercalés et donc la quantité d'électricité récupérée lors des réactions électrochimique. Elle est exprimée en Coulomb ou en Ampère-heure (1 Ah = 3600 C).

$$Q_e = \int_0^{t_f} I(t) \cdot dt = x \cdot \frac{m}{M} \cdot F \quad \text{Eq.I.1}$$

Avec I : Intensité du courant mis en jeu (A)

t : Durée du passage du courant (s)

x : Nombre d'électrons échangés ou d'ions intercalés

m : Masse du matériau actif

M : Masse molaire du matériau actif

F : Constante de Faraday = $9.65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Généralement, la capacité est exprimée par rapport à la masse totale du matériau actif. Elle correspond à la capacité spécifique (mAh/g) :

$$Q = x \cdot \frac{F}{3600} \cdot \frac{1000}{M} \quad \text{Eq. I.2}$$

I.4.3 L'énergie

L'énergie d'une batterie correspond au produit de la tension et de la capacité. Elle est exprimée en Wh.

$$E = Q \cdot U \quad \text{Eq. I.3}$$

Elle peut également être exprimée en $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ lorsque l'on prend en compte la masse de la cellule. On parle alors d'énergie spécifique massique ou de densité d'énergie massique.

Elle peut également être rapportée par unité de volume ($\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$) appelée densité d'énergie volumique.

I.4.4 La puissance

La puissance traduit l'aptitude du générateur à fournir rapidement de l'énergie. Elle dépend de la cinétique de la réaction d'insertion, donc de la mobilité des ions Li^+ dans le matériau et de la conductivité électrique. C'est la vitesse à laquelle la batterie peut convertir l'énergie chimique en énergie électrique.

Elle est exprimée en W et correspond au rapport de l'énergie sur le temps d'utilisation de la batterie.

$$P = \frac{dE}{dt} \quad \text{Eq. I.4}$$

Elle peut également être rapportée par unité de masse ($W.kg^{-1}$) ou de volume ($W.L^{-1}$).

I.4.5 Le régime charge/décharge

Le régime, noté C/n , correspond à l'intensité imposée à la batterie pour la charger ou la décharger, c'est-à-dire atteindre la capacité théorique Q , en n heures. En d'autres termes, elle caractérise la vitesse de charge ou décharge de la batterie. La Figure I.7 illustre l'impact du régime de décharge sur les performances électrochimiques de la batterie.

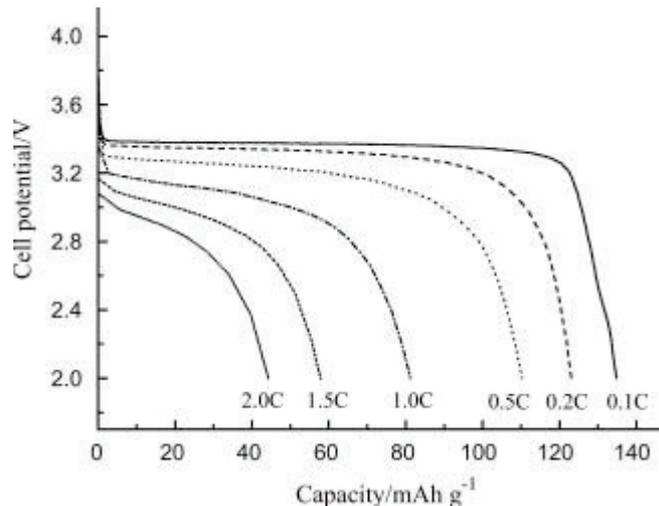


Figure I.7 : Effet du régime de décharge sur les performances de la batterie [26]

I.4.6 La cyclabilité et l'autodécharge

La cyclabilité d'une batterie caractérise sa durée de vie. Elle représente le nombre de cycles charge-décharge que peut subir la batterie avant d'atteindre un critère de fin de vie, généralement spécifique à une application.

Dans le cas des applications portable (téléphone, ordinateur,...), le principal critère de fin de vie est le niveau de capacité restituée qui doit être au minimum de 80 % de la capacité nominale. On utilise également le terme de vieillissement qui est dû à plusieurs éléments tels que la température d'utilisation, les réactions parasites consommant irréversiblement du lithium et la dissolution partielle ou la passivation de matière active [27].

L'autodécharge caractérise la baisse d'énergie stockée au cours du temps. Contrairement au vieillissement, c'est un phénomène réversible.

II. La cathode

Au sein de la cathode, le matériau actif n'est pas le seul constituant. D'autres éléments bien définis assurent également des rôles très importants, autre que celui de générateur d'ion Li^+ . En effet, il est très important de rappeler que seul le transfert d'électron libéré lors des réactions d'oxydo-réduction est à l'origine de l'électricité fournie par la batterie. Une fois libéré de la matière active, l'électron doit traverser la cathode pour arriver aux connecteurs et enfin terminer à l'anode pour se recombinaison avec l'ion Li^+ lors de la charge et inversement pendant la décharge de batterie. La cathode doit donc être électriquement conductrice. Le transfert d'électrons doit être le plus optimum en termes de temps et de quantité. La matière active ne peut assurer à elle seule ce transfert surtout dans le cas du LiFePO_4 . Il faut donc ajouter à la composition de la cathode un agent conducteur.

La cohésion de la matière active et de l'agent conducteur est assurée par un polymère dit liant. Un autre composant de la cathode intervient dans la conductivité électrique, il s'agit du substrat collecteur de courant.

Il a pour rôle de récupérer les électrons du système Matière Active (MA) - agent Conducteur (C) – Liant (L) et de les délivrer aux connecteurs extérieurs pendant la charge et inversement pendant la décharge. Le liant assure également l'adhésion au substrat.

La Figure I.8 illustre de manière schématique la composition d'une cathode.

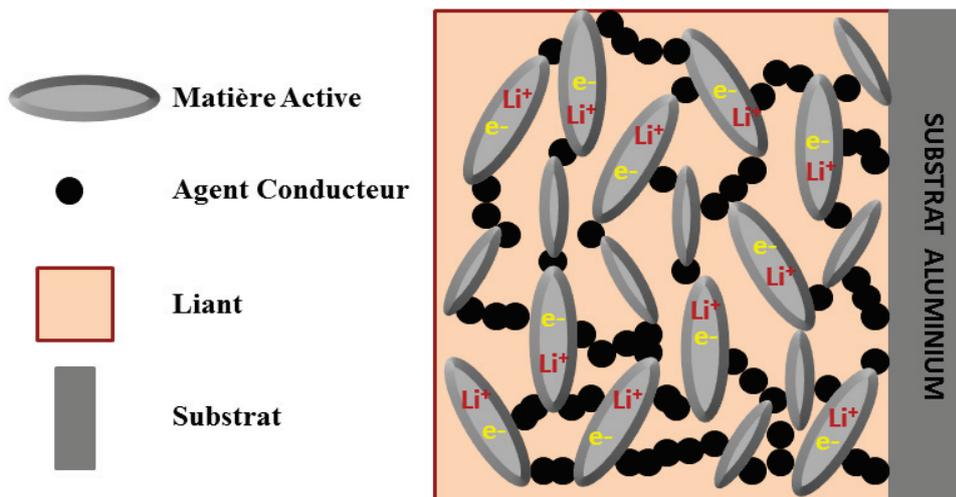


Figure I.8 : Description schématique de la cathode

II.1 L'agent conducteur

Généralement en carbone (du noir de carbone (CB) obtenu par décomposition exothermique de l'acétylène ou du graphite), il assure le déplacement des électrons au sein de l'électrode (de la matière active au substrat collecteur).

Sa concentration doit être optimale. Une trop faible quantité entraîne une faible conductivité électrique du système et donc une baisse de performance de la batterie. Au contraire, une trop forte quantité de carbone entraîne une augmentation de la surface d'échange entre l'électrode et l'électrolyte et donc une augmentation de la quantité de réactions parasites consommant du Li, diminuant ainsi la durée de vie de la batterie.

II.1.1 La percolation électrique

De manière générale, le carbone est la charge type permettant d'augmenter la conductivité électrique d'une matrice polymère.

A partir d'un taux critique en charge appelé « seuil de percolation électrique » le composite passe de l'état isolant à l'état conducteur électrique dû à la formation d'un réseau charge-charge conducteur au sein de la matrice polymère isolante [28]. Le seuil de percolation est étroitement lié au facteur de forme de la charge. Par exemple, Sohi et al [29] ont montré que le seuil de percolation électrique pour une matrice d'éthylène d'acétate de vinyle (EVA) et une charge de noir de carbone, de fibre de carbone et de nanotube de carbone était respectivement de 14 %v, 7 %v et 3 %v de charges (Figure I.9a). La Figure I.9b montre l'impact de la conductivité électrique sur la capacité spécifique de la batterie.

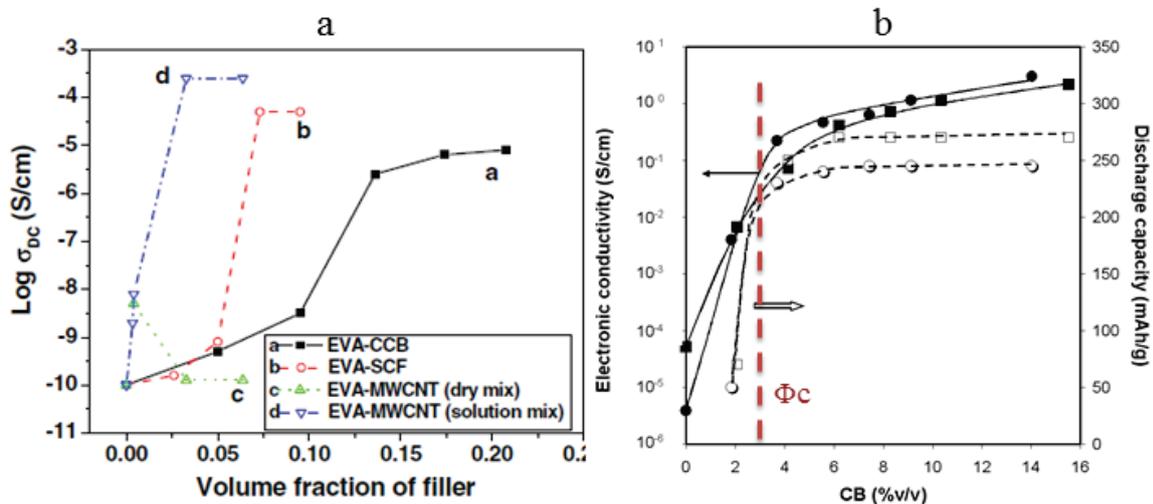


Figure I.9 : (a) Evolution de la conductivité électrique selon le type de charge [29], (b) Evolution de la capacité spécifique en décharge selon la conductivité électrique de la cathode [30]

Le seuil de percolation électrique peut être déterminé par une loi puissance [31-37] :

$$\sigma (\Phi) \propto (\Phi - \Phi_c)^t \quad \text{Eq. 5}$$

- Avec σ : Conductivité électrique (S/m)
 Φ : Fraction volumique de charge
 Φ_c : Seuil de percolation électrique
 t : Exposant critique

Pour une même matrice et une charge conductrice de même nature, par exemple le noir de carbone, le seuil de percolation ainsi que l'exposant t peuvent varier énormément. En effet, ils dépendent fortement de la structure de la charge. Plus sa structure est grande (surface spécifique élevée) plus le seuil de percolation est faible et l'exposant t est petit [32, 38].

II.1.2 Le mélange de charges conductrices

Le mélange de deux types de charge peut améliorer les propriétés électriques du composite (Figure I.10). En effet, l'une jouera le rôle d'agent percolant, généralement celle qui a la surface spécifique la plus élevée, diminuant ainsi le seuil de percolation et l'autre jouera le rôle d'agent conducteur et augmentera la conductivité électrique après la percolation [39-41].

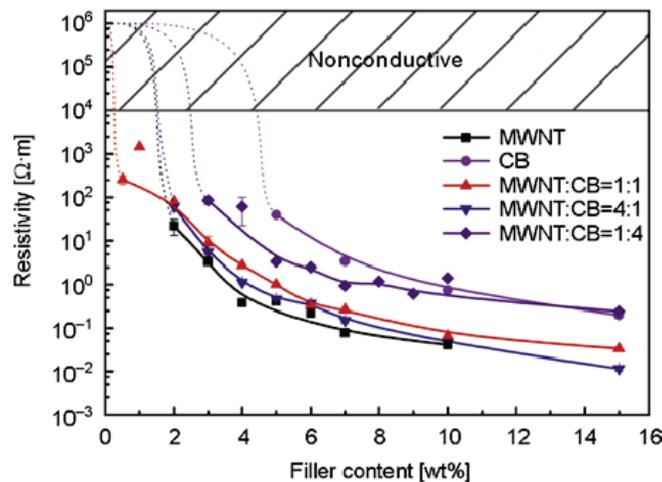


Figure I.10 : Effet du mélange CB-NTC sur la conductivité du composite à matrice PP [42]

Ce principe s'applique également dans le cas de la cathode de batteries lithium. En effet, celle-ci doit être électriquement conductrice avec un taux d'agent conducteur le plus faible possible afin de conserver un taux en matière active élevé.

Ainsi il est coutume d'ajouter soit du graphite (G), soit des fibres de carbone (FC) soit des nanotubes de carbone (NTC) soit un mélange de ces différentes charges aux noir de carbone. L'amélioration des performances de l'électrode se mesure par l'augmentation de la capacité spécifique de la batterie (Figure I.11).

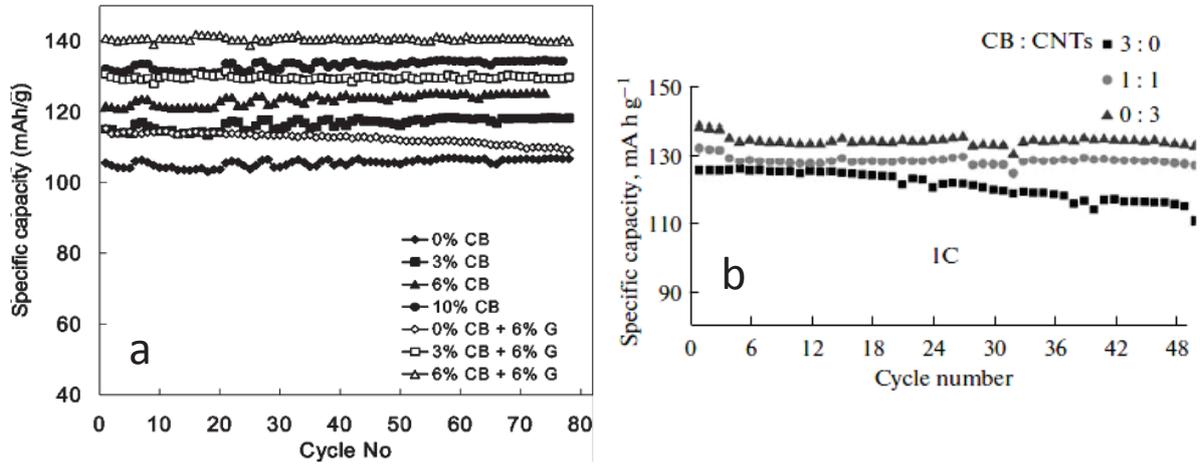


Figure I.11 : Effet du mélange CB-Graphite (a) [43] et CB-CNT (b) [44] sur la capacité spécifique

Généralement les nanotubes de carbone sont ceux qui confèrent les meilleures propriétés, sans nécessiter un mélange. Mais pour des raisons de coût de revient de la batterie et de sécurité de mise en œuvre de l'électrode, cette voie est peu exploitée industriellement.

Un autre candidat commence à voir le jour, le graphène (GN) [9, 45-48]. De part sa morphologie, celui-ci augmenterait les points de contact avec le matériau actif favorisant ainsi le transfert d'électrons avec un taux relativement faible et augmenterait alors la capacité (Figure I.12). Malheureusement son coût est encore très élevé.

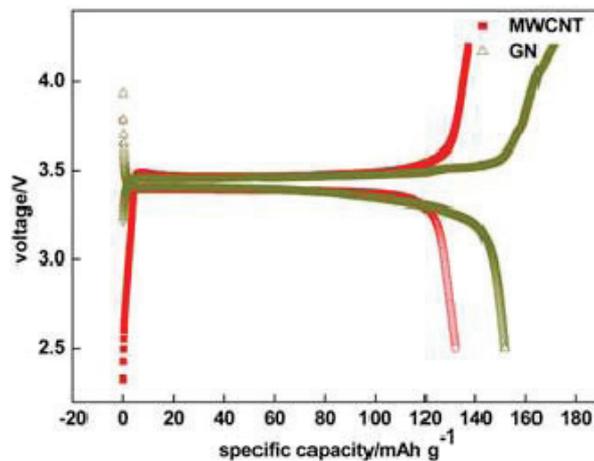


Figure I.12 : Comparaison des performances électrochimiques entre LiFePO₄-CNT et LiFePO₄-GN [45]

II.1.3 La nature du noir de carbone

Le type de noir de carbone et plus précisément la taille des grains, la surface spécifique et la pureté jouent également un rôle important dans les performances de la batterie [49-51]. Ces caractéristiques dépendent fortement du fabricant. La Figure I.13 montre les performances des noirs de carbone les plus utilisés dans le marché des batteries Li-ion.

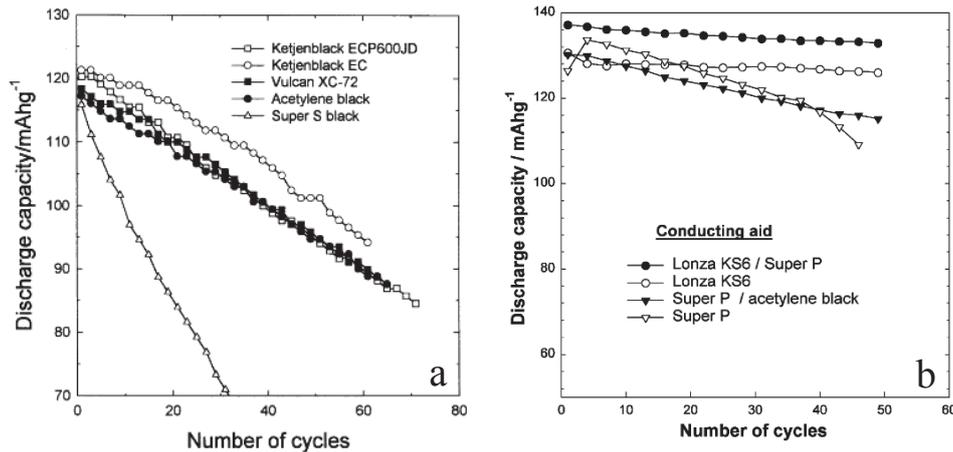


Figure I.13 : Performances de la batterie en fonction du type d'agent conducteur : (a) cathode $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-C-PTFE}$ (ratio massique 7.2 : 2 : 8) [50], (b) cathode $\text{LiCoO}_2\text{-C-PVDF}$ (ratio massique 8 : 1 : 1) en C/2 [49]

Les impuretés métalliques (Fe, Al,...), ioniques (halogénure, sulfate, nitrate et phosphate) et minérales présentes au sein de la charge peuvent conduire à la formation de réactions parasites avec l'électrolyte entraînant la baisse de performances de la batterie (réduction de la durée de vie, ...)[52].

Toutefois, la principale caractéristique de l'agent conducteur est sa surface spécifique. Celle-ci définit les points de contacts avec la matière active. Plus la surface de contact est grande meilleur sera le transfert d'électrons ce qui est également lié à la dispersion de l'agent conducteur au sein de l'électrode [53]. En effet, dans le cas d'une dispersion hétérogène, la matière active sera uniformément recouverte de l'agent conducteur créant ainsi une hétérogénéité sur la distribution du courant et donc une surcharge ou une sur-décharge locale dégradant alors la matière active. Ceci conduit alors à une perte progressive de la capacité Q de batterie [54]. Afin que l'insertion au sein de la matière active se produise sans polarisation excessive, l'ion Li^+ et l'électron e^- doivent être disponibles au même point (Figure I.14a).

Si une partie de la matière active n'est pas en contact avec l'agent conducteur lorsque l'ion Li^+ arrive, le transfert d'électrons jusqu'au site se fera difficilement, entraînant ainsi une polarisation supplémentaire et donc une baisse de la réversibilité de la capacité (Figure I.14b) [55, 56].

Ce phénomène s'amplifie lorsque la taille des particules d'agent conducteur se rapproche de celle de la matière active. C'est pour ces raisons que dans le cas de nanotubes de carbone, les performances de la batterie sont meilleures.

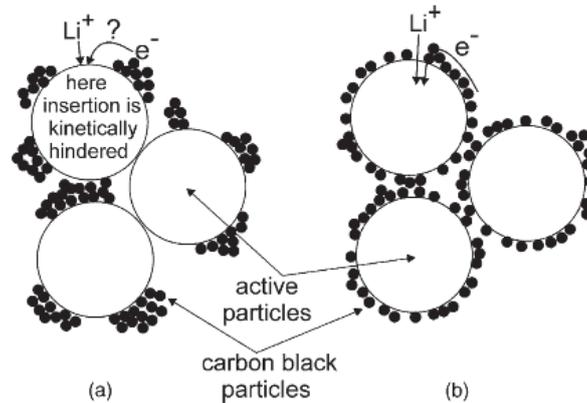


Figure I.14 : Schéma de l'impact de la dispersion de l'agent conducteur sur la cinétique d'insertion Li^+/e^- au sein de la matière active [55]

Dominko *et al* ont réalisé une étude montrant l'impact d'une distribution contrôlée de l'agent conducteur sur les performances de la batterie en termes de capacité spécifique (Figure I.15). A l'aide d'un revêtement de la matière active par de la gélatine, ils ont pu assurer de façon optimum le contact avec l'agent conducteur sur toute la surface [55].

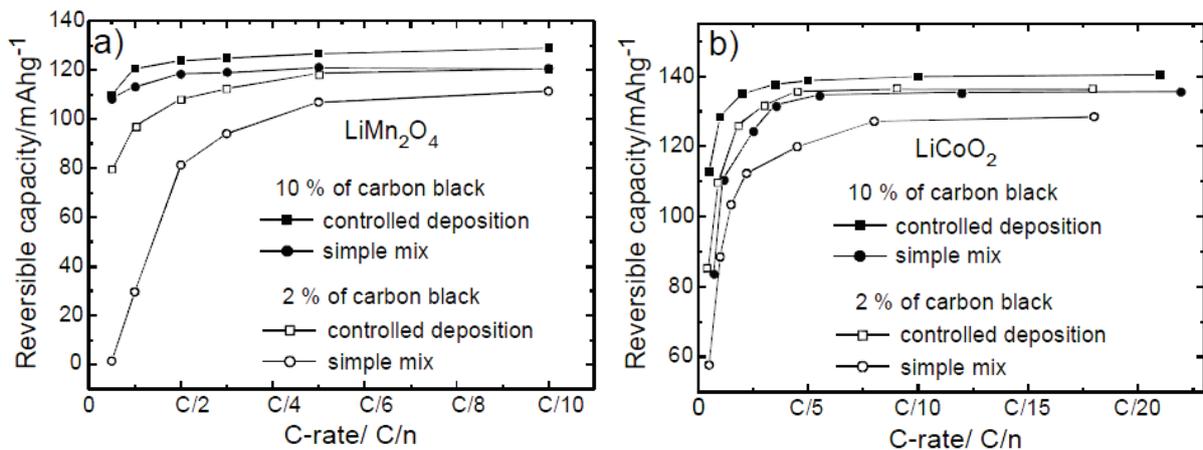


Figure I.15: Effet de la dispersion contrôlée de l'agent conducteur sur les performances de la batterie dans le cas de deux matières actives différentes (a) LiMn_2O_4 (b) LiCoO_2 [55]

Quelque soit la nature de la matière active, la dispersion contrôlée de l'agent conducteur augmente la capacité spécifique de la batterie. Son impact est d'autant plus marquant que le taux d'agent conducteur est faible.

II.2 Le liant

Le liant est un mélange de polymères et d'additifs organiques. Il a pour but d'assurer une bonne cohésion entre la matière active et l'agent conducteur et une bonne adhésion avec le substrat collecteur de courant.

Celui ci doit répondre à plusieurs critères :

- La conductivité ionique et électrique: Les ions Li^+ et les électrons doivent pouvoir circuler au sein de l'électrode avec une résistance la plus faible possible.
- La résistance à la traction : Le liant doit assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode et lui permettre une bonne flexibilité.
- La capacité d'absorption d'eau : Le lithium pur réagit vivement en présence d'eau. Ainsi, le taux en eau au sein de la batterie doit être le plus faible possible.
- Les propriétés d'adhérence : L'une des fonctions principales du liant est d'assurer l'adhésion de la matière active et de l'agent conducteur au substrat aluminium collecteur de courant.
- Le gonflement et la stabilité à l'électrolyte : En contact permanent avec l'électrolyte, le liant doit d'une part être stable électrochimiquement, c'est-à-dire ne pas s'oxyder ou se réduire dans la gamme de potentiel de fonctionnement de la batterie et d'autre part être stable chimiquement c'est-à-dire ne pas réagir avec l'électrolyte ou se dissoudre dans celui-ci. Il doit également avoir un gonflement à l'électrolyte le plus faible afin d'éviter la perte de cohésion, la dépercolation des charges conductrice, le décollement au substrat collecteur,...
- La température de fusion et la cristallinité : Le liant doit résister aux surchauffes de la batterie et conserver ses propriétés à température élevée. Ainsi, sa température de fusion doit être élevée. De plus, la conductivité ionique est assurée par la phase amorphe du polymère nécessitant alors une température de fonctionnement limitant la phase cristalline.

En effet comme pour l'électrolyte polymère, les chaînes de polymère doivent être assez mobiles pour que les ions Li^+ puissent se déplacer librement.

- La pureté : La présence d'impuretés organiques ou non organiques peut entraîner des réactions parasites réduisant ainsi les performances de la batterie à court ou à long terme.

Ainsi, les polymères répondant à toutes ces caractéristiques sont le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [7, 57-60] présent actuellement dans la plupart des batteries lithium-ion. Afin d'augmenter la conductivité ionique, le PVDF est souvent copolymérisé avec l'hexafluoropropylène (HFP) [61]. Ce copolymère contient un domaine amorphe capable de piéger une plus grande quantité d'électrolyte et un domaine cristallin qui assure la cohésion mécanique. L'ajout d'agents présents dans l'électrolyte liquide tels qu'un sel de lithium et/ou des carbonates (carbonate d'éthylène EC, carbonate de propylène PC) améliore également les propriétés du liant et donc les propriétés électriques et électrochimiques de la batterie [62]. La Figure I.16 présente les performances électrochimiques de ces différents liants.

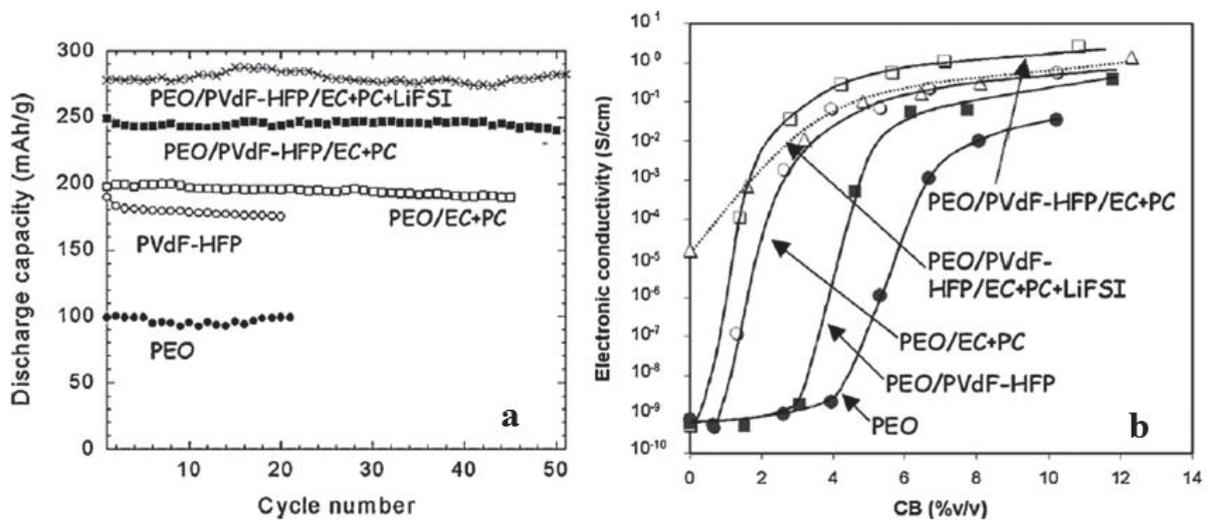


Figure I.16 : (a) Performance de la batterie en décharge selon le type de liant, (b) Evolution de la conductivité électrique du composite liant-CB selon le type de liant [62, 63]

D'autres polymères peuvent être employés mais ceux-ci sont moins répandus tels que le poly(méthylmétacrylate) (PMMA) [64, 65], poly(acrylonitrile-methyl methacrylate) [66], les polyimides aromatiques [67], l'acide polyacrilique (PAA) [68] ainsi que les polymères intrinsèquement conducteurs tels que le polypyrrole (PPy) [69] ou le polyaniline (PANI) [70].

Sa concentration au sein de l'électrode doit être la plus faible possible. En effet, ses propriétés d'isolant électrique augmentent la polarisation de l'électrode et diminuent la densité d'énergie de la batterie comme le montre la Figure I.17.

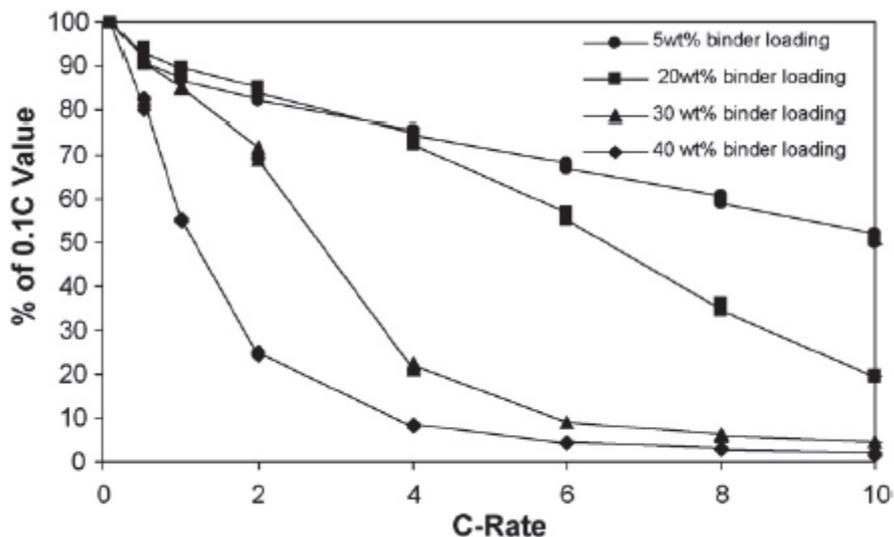


Figure I.17: Effet du taux de liant sur la capacité en décharge de la batterie (normalisée par rapport à la valeur expérimentale C/10) [58]

II.2.1 La conductivité électrique

Le transport des électrons est principalement assuré par l'agent conducteur. La matière active contribue également, mais de façon moindre, à ce transport.

Quant au liant, il est de nature isolant. Ainsi, dans le cas d'un mauvais contact entre deux charges conductrices, l'interface serait alors comblée par un isolant introduisant alors une résistance électrique interparticulaire. Cependant, si la distance interparticules est inférieure ou égale à 1 nm, l'électron peut passer d'une charge à l'autre avec une résistance extrêmement faible, par effet tunnel [71-75]. Ainsi, la résistance de transfert d'électrons d'une particule à l'autre peut être assimilée à des résistances en série : R_p pour la résistance des particules et R_t pour la résistance d'effet tunnel.

Ainsi, mises à part les propriétés viscoélastiques du liant qui vont influencer la dispersion des charges, un paramètre important est à prendre en compte lors de la sélection de celui-ci : sa permittivité diélectrique. En effet, pour une même distance interparticulaire, la résistance d'effet tunnel est fortement liée à cette propriété du polymère.

La conduction électrique d'un matériau dépend de la mobilité des électrons (ou des ions) qu'il contient dans le champ électrique extérieur imposé. Cette mobilité dépend de la structure électronique et donc de la nature des atomes constituant le matériau. Comme seuls les électrons dont l'énergie est supérieure au niveau de Fermi peuvent participer à la conduction, celle-ci est forte pour les matériaux métalliques, faible ou inexistante pour les matériaux organiques et minéraux.

Un matériau sans électrons de conduction (diélectrique, à résistivité élevée) contient néanmoins des charges électriques localisées (électrons, protons ou ions) susceptibles de se déplacer à courte distance sous l'effet d'un champ électrique extérieur E , provoquant ainsi une polarisation du matériau. La permittivité électrique ϵ (F/m) caractérise cette polarisabilité. Ainsi, plus la permittivité diélectrique du liant est élevée plus la résistance d'effet tunnel est faible [76].

L'effet de la résistance de contact interparticules est d'autant plus prononcé que les chaînes du polymère sont adsorbées sur la charge. En effet, lors de l'élaboration de la cathode, les chaînes de polymère peuvent interagir avec les fonctions actives présentes à la surface de la charge, s'adsorber et créer une « pellicule » électriquement isolante réduisant ainsi la conductivité électrique du système (Figure I.18) selon l'Eq.I.6.

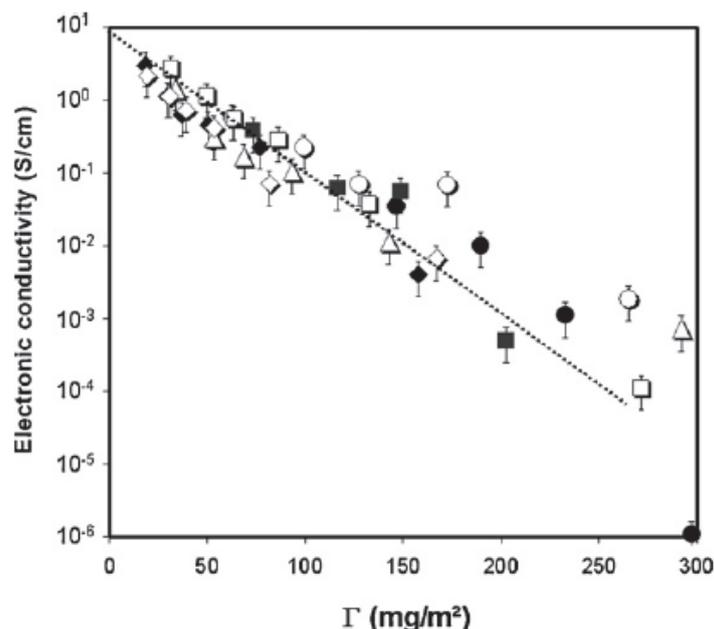


Figure I.18 : Effet du taux de liant adsorbé à la charge conductrice sur la conductivité électrique [30]

$$\log \sigma = \log \sigma_{CB} - a\Gamma \quad \text{Eq. I.6}$$

Avec σ : Conductivité électrique du système noir de carbone-liant (S/m)

σ_{CB} : Conductivité électrique du noir de carbone (S/m)

Γ : Rapport de la masse de polymère adsorbé sur la surface de la charge (mg/m^2)

a : Coefficient de proportionnalité

Enfin, la température a un impact non négligeable sur la conductivité électrique d'un composite matrice-charge conductrices, de façon générale. En effet, sous l'effet de la chaleur, les polymères, ainsi que la plupart des matériaux, ont tendance à se dilater, à s'expanser. Le volume du matériau va alors augmenter entraînant un élargissement de la distance interparticulaire. Le réseau conducteur charge-charge se détruit et la conductivité électrique du composite va alors diminuer. On parle dans ce cas de dépercolation thermique. [48, 77-81].

Pour définir ce phénomène, on utilise généralement le terme de PTC (Positive Temperature Coefficient) et de NTC (Negative Temperature Coefficient) liés à la température de fusion de la matrice. Dans la zone PTC, la conductivité électrique du système va diminuer avec la température jusqu'à atteindre une valeur minimum aux alentours de la température de fusion de la matrice. Ensuite, elle va augmenter brusquement dû à un réarrangement de l'agent conducteur de part la faible viscosité du système. Il s'agit alors de la zone NTC. La Figure I.19 illustre parfaitement ce phénomène.

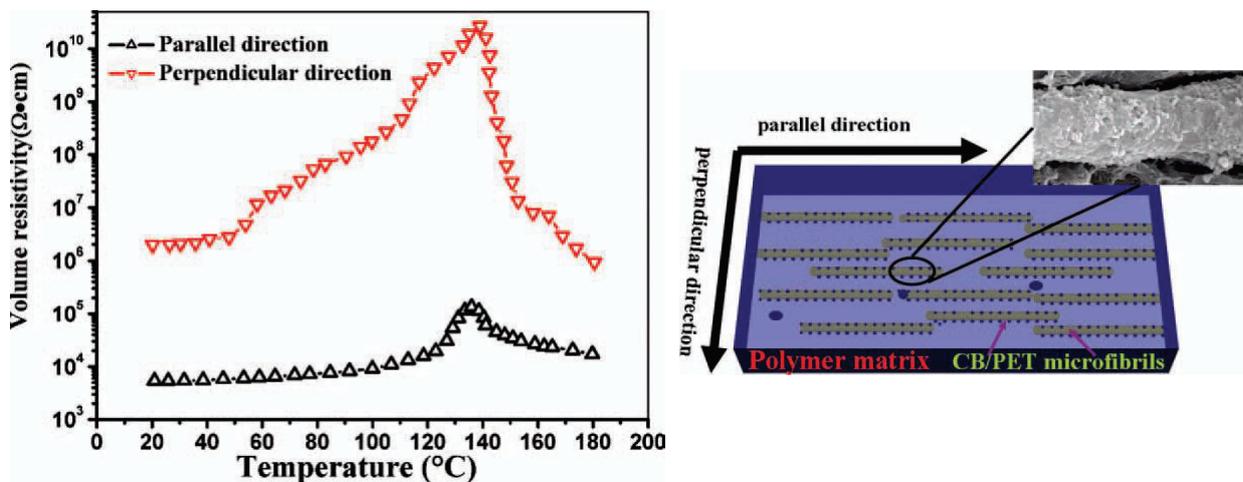


Figure I.19 : Effet de la température sur la conductivité électrique d'un composite matrice-charge conductrice [82]

La zone PTC est celle qui présente le plus d'intérêts. Dans le cas d'une matrice semi-cristalline, telle que le PVDF qui est le liant usuel des cathodes de batteries Li-ion, le PTC dépendra fortement du taux de cristallinité et donc de l'historique thermique de la matrice [83].

En effet, la charge conductrice va généralement être localisée dans la zone amorphe du polymère. Dans le cas d'un refroidissement rapide de celui-ci lors de son élaboration, le taux de cristallinité va être réduit augmentant alors la zone amorphe. Ceci induit donc une augmentation du seuil de percolation électrique [84].

En d'autres termes, pour une concentration en charges conductrices identique, plus le taux de cristallinité de la matrice diminue, plus la conductivité électrique du composite diminue. Dans le cas d'un refroidissement lent, le taux de cristallinité et la taille des cristaux vont augmenter, entraînant une augmentation de la température de cristallisation. Ceci induit alors un élargissement de la zone PTC vers les hautes températures comme le montre la Figure I.20.

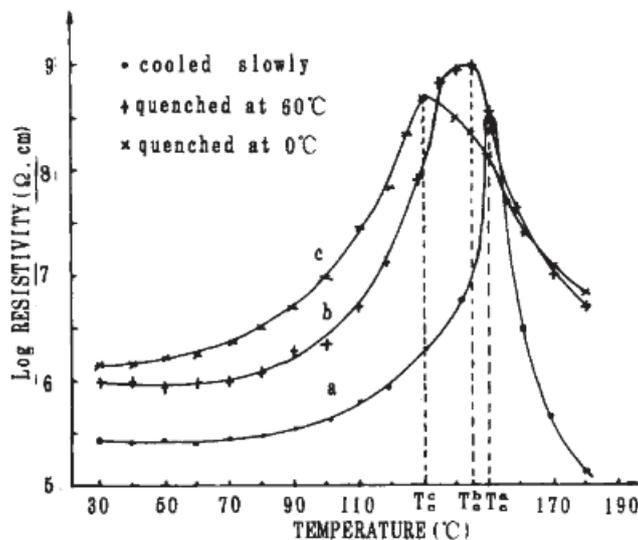


Figure I.20 : Influence du taux de cristallinité du PVDF sur la zone PTC (composite PVDF-CB) [83]

Il est donc important de connaître, au préalable, les conditions thermiques de fonctionnement de la batterie avant de sélectionner le liant. Dans le cas d'une surchauffe, la dépercolation des charges conductrices entraînera un dysfonctionnement de la batterie.

II.2.2 La conductivité ionique

Une des propriétés les plus importantes du liant est sa capacité à conduire rapidement et avec le moins de résistance possible les ions Li^+ de la matière active à l'électrolyte lors de la charge de la batterie et inversement lors de la décharge.

Cette propriété est définie par sa conductivité ionique. Elle a un impact direct sur les performances de la batterie (capacité spécifique de la batterie, cyclabilité,...).

Généralement, la conductivité ionique au sein d'un système se fait selon deux mécanismes : le mécanisme lacunaire qui correspond au déplacement d'un ion vers une zone vide (lacune) et au comblement de celle-ci et le mécanisme interstitiel qui correspond au déplacement d'ions, généralement petit, dans un site interstitiel. Or, dans un solide parfait, un polymère cristallin parfait, il n'y a pas de lacune (pas d'atomes manquants) et les sites interstitiels sont complètement vides. La conductivité ionique est donc impossible. Il faut donc induire une désorganisation des chaînes au sein de sa structure ce qui correspond à une structure amorphe.

La conductivité ionique d'un polymère aura donc lieu dans sa zone amorphe. Elle dépendra donc de son taux de cristallinité, de sa température de transition vitreuse et des conditions thermiques d'utilisation de la batterie [76, 85].

Contrairement à la conductivité électrique, la chaleur a un effet bénéfique sur la conductivité ionique du polymère. En effet, plus la température augmente plus la mobilité des chaînes de polymère augmente facilitant ainsi le transport des ions.

L'équation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), qui est une déviation du modèle d'Arrhenius, permet de mettre en évidence cette dépendance :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \frac{1}{(T - T_g)} \right] \quad \text{Eq. I.7}$$

Avec σ : Conductivité ionique (S/m)

E_a : Energie d'activation (kJ/mol)

T : Température (K)

T_g : Température de transition vitreuse du polymère (K)

L'énergie d'activation E_a est la barrière énergétique que doit surmonter l'ion pour se déplacer. C'est le facteur le plus important dans la conductivité ionique [86].

La Figure I.21 montre l'évolution de la conductivité ionique du système PVDF-HFP/PEG/PEGDMA avec la température.

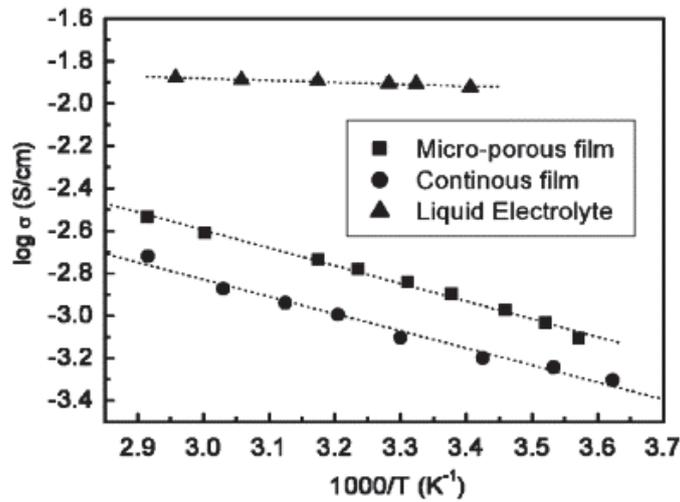


Figure I.21 : Conductivité ionique du système PVDF-HFP/PEG/PEGDMA – électrolyte en fonction de la température (symbole = valeurs expérimentales, ligne discontinue = modèle d'Arrhenius) [87]

Les recherches actuelles s'orientent donc vers des matériaux totalement amorphes tels que le PMMA ou semi-cristallins à faible taux de cristallinité et à faible température de transition vitreuse. Par exemple, afin de diminuer le taux de cristallinité du liant, le PVDF n'est plus utilisé tel quel mais sous sa forme copolymérisé avec le HFP capable de piéger ainsi une plus grande quantité d'électrolyte [88]. Sivakumar et al ont mis en évidence que l'ajout de PMMA (40 %) à une matrice PVA (60 %) permettait d'augmenter la conductivité ionique de 5 décades par rapport à une matrice PVA seule [89]. Ou encore, dans le cas du PEO, afin de diminuer la température de transition vitreuse, le diméthysiloxane (DMS) peut être ajouté [23] ou alors du PEG afin d'augmenter la zone amorphe (Figure I.22) [90].

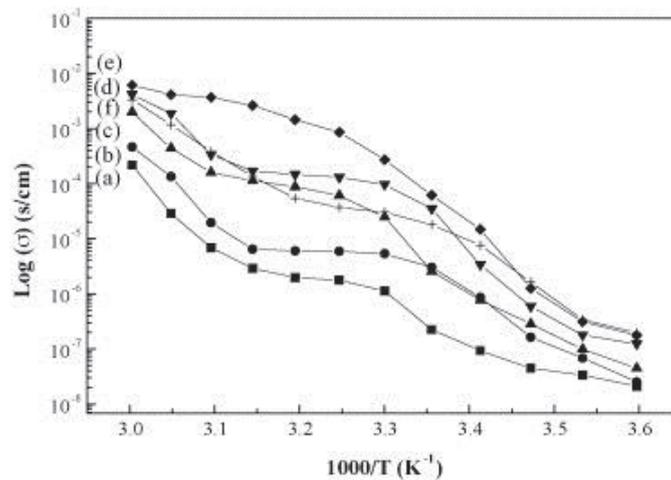


Figure I.22 : Conductivité ionique en fonction de la température de $(\text{PEO})_{25}\text{-NaClO}_4 + 10 \text{ \%m LaMnO}_3 + x \text{ \%m PEG}$ (a) pur PEO, (b) $x=0$, (c) $x=10$, (d) $x=20$, (e) $x=30$, (f) $x=40$ [90]

Ainsi, un liant polaire amorphe avec une faible température de transition vitreuse offrira la meilleure conductivité ionique. Kaneko *et al* ont mis en évidence ceci en comparant les performances du PVDF avec deux autres liants totalement amorphes, l'un polaire (2-ethylhexyl acrylate-acrylonitrile (2EHA-AN)) et l'autre apolaire (Styrène Butadiène Rubber (SBR)) [91]. Les résultats sont présentés dans la Figure I.23.

Les conclusions restent inchangés : Plus la zone amorphe est importante, plus la quantité d'électrolyte piégée est grande et plus la mobilité des ions Li^+ est importante. Et donc pour un temps t donné, plus la quantité d'ion Li^+ échangée est grande plus la capacité charge-décharge de la batterie est élevée.

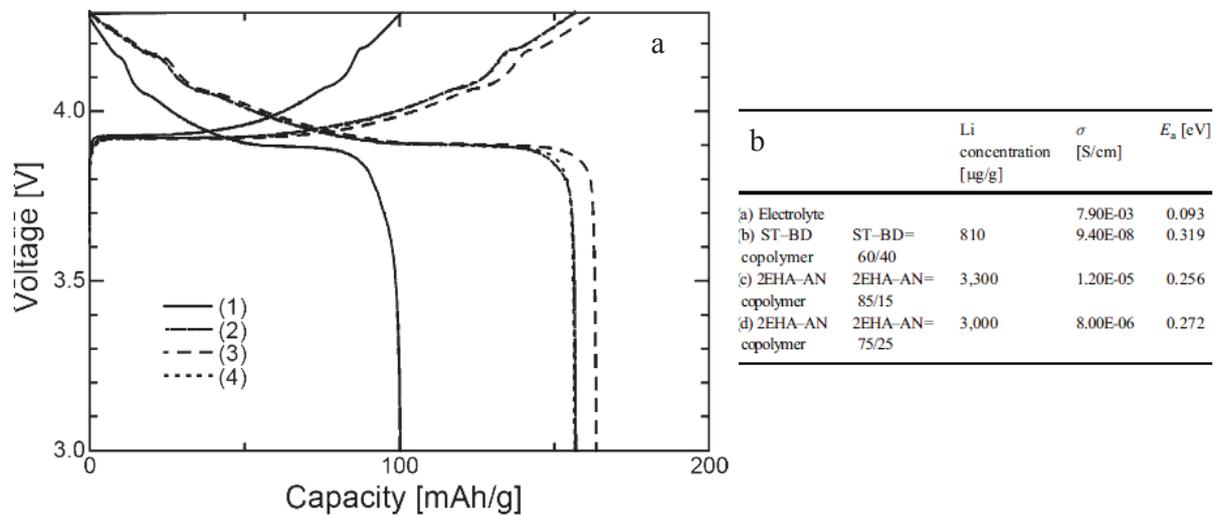


Figure I.23 : (a) Performance de la batterie en fonction de la nature du liant de cathode : 1) SBR, 2) 2EHA-AN 85/15, 3) 2EHA-AN 75/25, 4) PVDF ; (b) Conductivité ionique des liants à 30°C [91]

La conductivité ionique d'un polymère est également liée à sa polarité. Plus elle est élevée meilleure sera la conduction ionique. C'est également pour cette raison que le PVDF est le liant de référence. Un autre moyen d'augmenter la conductivité ionique du liant est donc d'y introduire des sous unités polaire telles que l'acrylamide, l'acrylonitrile, l'anhydride maléique ou des carbonates le long des chaînes du polymère [40, 92].

Enfin, la conductivité ionique va également dépendre du contact interfacial du liant avec l'électrolyte, de la mouillabilité et de la porosité. Plus la surface de mouillage de l'électrolyte sur le liant est grande plus il y aura d'échange d'ion Li^+ . Beaucoup d'études ont mis en évidence ceci dans le cas de l'anode [93, 94].

Généralement, c'est la composition de l'électrolyte qui est adapté au liant afin d'optimiser leur affinité en terme de mouillabilité.

En effet, c'est la viscosité et la tension de surface de l'électrolyte, dépendant de sa composition, qui vont définir la mouillabilité avec l'électrode. Plus elles sont faibles, plus la mouillabilité de l'électrolyte sur l'électrode est bonne [95]. Par exemple, le taux d'éthylène carbonate et le taux de sel de lithium augmentent respectivement la tension de surface et la viscosité de l'électrolyte.

Une autre propriété du liant, dont il faut se préoccuper en premier point, est sa stabilité chimique et électrochimique. En effet, le liant dans sa globalité (additifs,...) ne doit pas avoir d'activité électrochimique (de type redox) dans la gamme de potentiels de la batterie Li-ion.

II.2.3 La stabilité électrochimique

La stabilité du liant est cruciale au maintien des performances de la batterie sur une longue durée. La durée de vie de la batterie est principalement liée au vieillissement du liant. Il doit pouvoir assurer ses fonctions (adhésion, cohésion, conduction ionique,...) le plus longtemps possible. Hors, celui-ci est continuellement soumis à un environnement réactif de type électrochimique. Il doit donc être stable dans une gamme de potentiel bien définie. Cette gamme, dépendant de la nature de la matière active, est de l'ordre de 0-4.5 V vs Li/Li⁺.

Le potentiel d'oxydation et de réduction d'un polymère peuvent être déterminés, avec une relativement bonne précision, à partir des niveaux énergétiques HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) respectivement [96-98]. La Figure I.24 indique les valeurs HOMO et LUMO de quelques polymères.

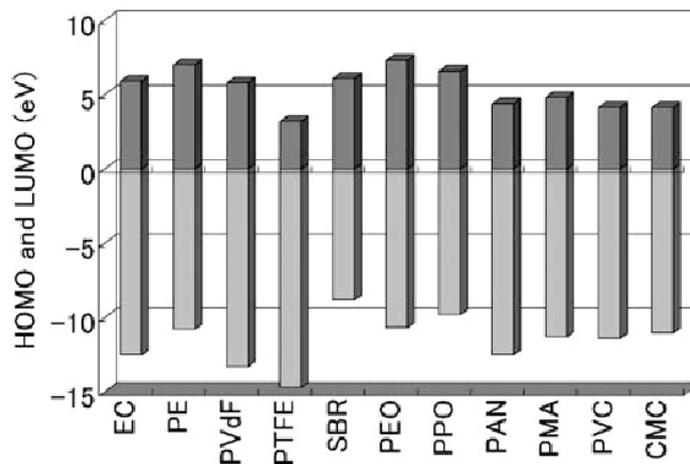


Figure I.24 : Energie HOMO et LUMO de quelques polymères [99]

Les polymères avec une faible valeur HOMO, tels que le PVDF, PTFE et le PAN, auront plus de difficultés à donner un électron.

Ils seront donc plus stables dans un environnement cathodique. C'est principalement pour cette raison qu'ils sont les liants usuels de la cathode. Ceux qui ont une valeur LUMO élevée seront quant à eux stables dans un environnement anodique. Le PVDF peut donc également être un liant d'anode tout comme le SBR.

III. Les procédés d'élaboration de la cathode

S'agissant d'une technologie industrielle en perpétuelle évolution, chaque fabricant maintient secrètement les détails de la conception de leur électrode en termes de matériel utilisé et de concentration des différents constituants. Cependant, le principe d'élaboration usuel reste assez commun. Il s'agit d'un procédé d'enduction. Il est dit usuel car un autre procédé d'élaboration commence à voir le jour ; un procédé par voie sèche. Celui-ci semble n'être toujours pas exploité industriellement mais fait l'objet de plusieurs brevets industriels.

III.1 Le procédé usuel : la voie solvant

III.1.1 Le principe

Dans un premier temps, la matière active et l'agent conducteur sont mélangés au sein d'un mélangeur à hélice afin d'optimiser la dispersion de l'agent conducteur autour de la matière active (cf. Figure I.14) selon les proportions voulues. En parallèle, une solution de liant, généralement le PVDF dissous dans la N-Méthyl-Pyrrolidone (NMP) est également préparée. Le mélange sec de poudre ainsi que la solution de liant sont ensuite introduits au sein d'un mélangeur-broyeur à billes afin d'obtenir une solution homogène, appelée « encre », de matière active, agent conducteur et de liant. Les conditions de mélange, c'est-à-dire le type de pales, leur vitesse de rotation, le temps et la température du mélange influencent fortement sur les performances finales de la batterie. Les concentrations de chaque constituant sont très rarement dévoilées et diffèrent d'un fabricant à l'autre mais l'approche finale reste la même : le taux de matière active doit être le plus élevé possible afin d'obtenir la capacité la plus élevée. Le taux d'agent conducteur doit être seulement suffisant pour assurer une bonne conductivité des électrons. En effet, plus le taux de noir de carbone augmente plus la surface spécifique de l'électrode en contact avec l'électrolyte augmente.

Or, les réactions parasites réduisant la durée de vie de la batterie ont généralement lieu à l'interface électrode-électrolyte. Il est donc important de réduire cette surface.

Enfin, le taux de liant doit être seulement suffisant pour assurer la cohésion et l'adhésion des charges au substrat collecteur. En effet, plus son taux augmente plus les performances électrochimiques de la batterie diminuent (cf. Figure I.17). Ainsi, la composition 96-2-2%_m en Matière active-agent Conducteur-Liant (MCL) est très souvent mentionnée.

Cette encre, de viscosité comprise entre 10 et 20 Pa.s [100], est ensuite enduite sur un substrat d'aluminium (faisant office de collecteur de courant) à l'aide d'une filière à fente, de rouleaux en rotation inversée (Reverse Roll Coating) ou d'un « doctor blade ». Le substrat a une épaisseur d'environ 20 µm. Selon l'application visée, le revêtement peut être réalisé sur les deux faces du substrat.

L'électrode est ensuite séchée afin d'évaporer le solvant NMP. Enfin, elle est comprimée entre deux rouleaux (calandrage) afin de fixer l'épaisseur finale de l'électrode, sa densité et sa porosité.

La Figure I.25 présente, de manière schématique et générale, les différentes étapes du procédé d'élaboration de la cathode par voie solvant.

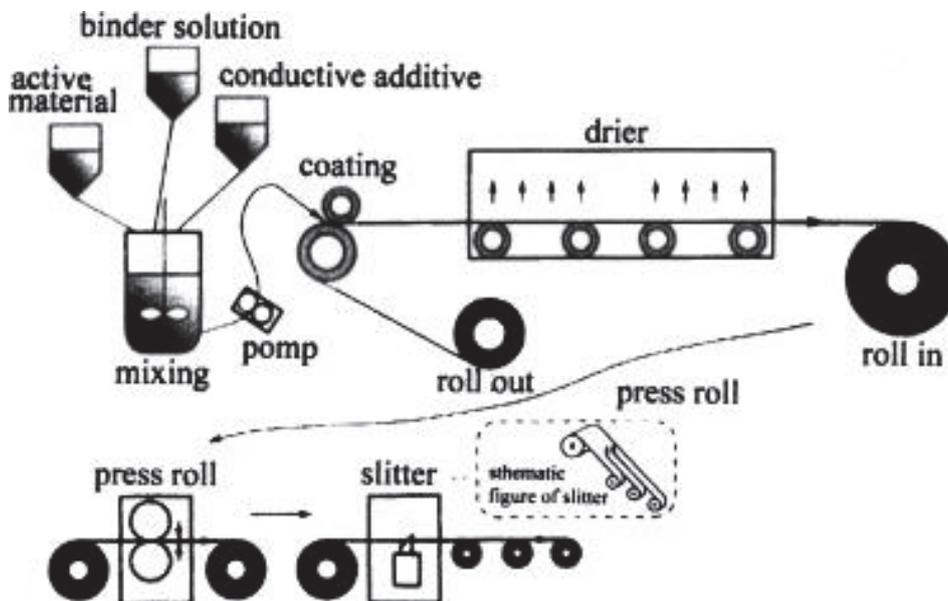


Figure I.25: Schéma du procédé d'élaboration de la cathode par voie solvant (procédé usuel)[101]

La dernière étape est la plus cruciale car, en fixant la densité et la porosité, cette étape va définir les propriétés finales de l'électrode et donc les performances électrochimiques de la batterie.

III.1.2 La densité de l'électrode

La densité de l'électrode doit être dans tout les cas la plus élevée possible car elle va définir la capacité de la batterie. Bien évidemment, elle va dépendre du taux de matière active (plus le taux de MA est élevé plus la densité est élevée) mais également de l'épaisseur de l'électrode. Ainsi, pour un taux de constituants identiques, en compressant l'électrode, sa densité est augmentée entraînant une augmentation de la capacité spécifique (Figure I.26).

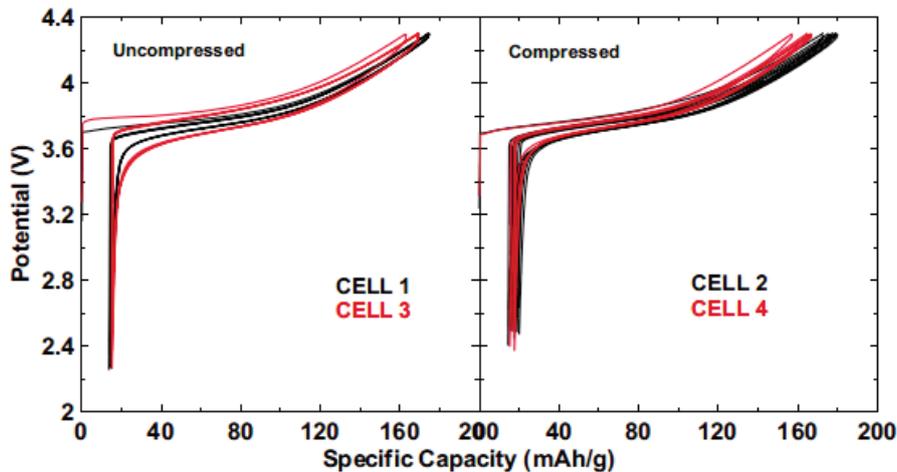


Figure I.26 : Effet de la compression de l'électrode sur la capacité spécifique de la batterie (Cell 1 et 2 de composition MA-C-L=87-7-6 %m non compressé et compressée respectivement ; Cell 3 et 4 de composition MA-C-L=96-2-2 %m non compressé et compressée respectivement [60])

Cependant, on parle généralement de grammage de l'électrode qui correspond au taux de matière active par unité de surface. Ce dernier ainsi que l'épaisseur vont dépendre de l'application visée et principalement du type de batterie : la batterie dite de puissance et la batterie dite d'énergie.

En effet, la batterie de puissance sera employée dans le cas d'un système électronique nécessitant une forte énergie en un temps relativement court (transport urbain, automobile, aviation,...). Quant à la batterie d'énergie, elle sera employée dans le cas d'un temps stockage et de décharge relativement long.

Ainsi, l'épaisseur de l'électrode doit être plus faible dans le cas d'une batterie de puissance et sa surface plus grande. Dans ce cas là, la porosité de l'électrode doit également être plus élevée, augmentant la surface de contact avec l'électrolyte et favorisant ainsi le transfert d'ion Li^+ en des temps relativement court.

Cette dernière propriété est relativement subtile et cruciale pour le bon fonctionnement de la batterie.

La Figure I.27 montre l'impact de l'épaisseur et de la densité de la cathode sur les performances de la batterie, notamment sur la cyclabilité.

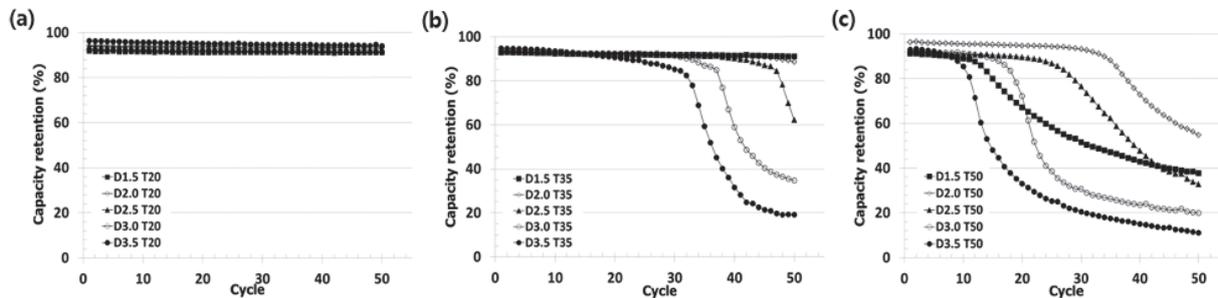


Figure I.27 : Performance d'une cathode LiCoO₂ selon la densité D (g/cm³) et l'épaisseur T (µm) [102]

III.1.3 La porosité de l'électrode

Afin que le transfert d'ion Li⁺ soit optimum, la surface totale de contact électrolyte-matière active doit être la plus grande possible. L'électrolyte doit donc pouvoir accéder à la cathode dans toute son épaisseur. Cette dernière doit alors être poreuse.

La Figure I.28 illustre de manière schématique la structure d'une cathode.

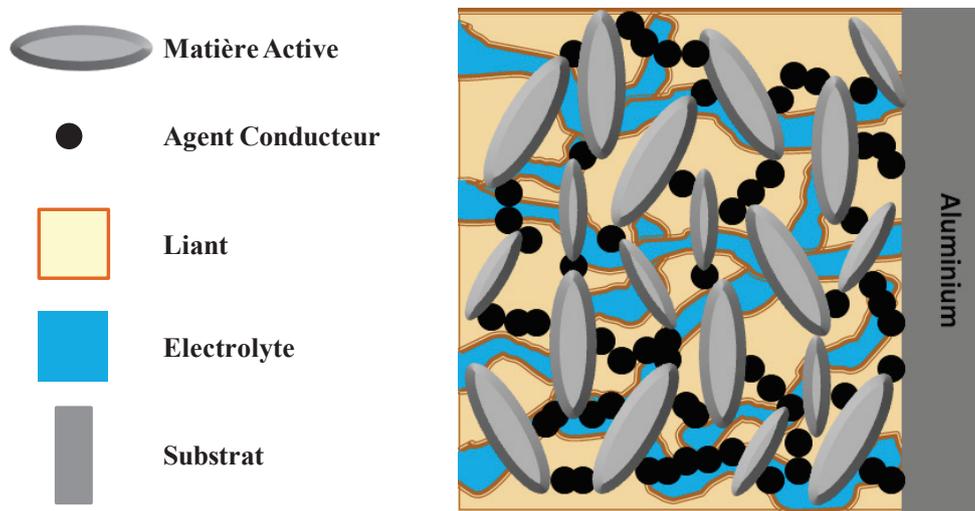


Figure I.28: Schéma de la structure d'une cathode poreuse

La porosité est générée lors de l'évaporation du solvant et fixée par l'étape finale de calandrage. Cependant, le type de pores est assez mal connu et est peu étudié.

Son taux, noté P et exprimé en %, correspond à la différence entre le volume réel observé de l'électrode et son volume théorique déterminé à partir de sa composition.

$$P = \frac{V_{\text{réel}} - V_{\text{théorique}}}{V_{\text{réel}}} \times 100 \quad \text{Eq. I.8}$$

Une porosité trop faible entraîne une baisse de la conductivité ionique de l'électrode. En effet, une partie de la matière active peut se retrouver isolée et piégée dans une zone non accessible par l'électrolyte. Les ions Li^+ diffuseront alors difficilement jusqu'à l'électrolyte. A l'opposé, une porosité trop élevée entraîne une baisse de la conductivité électrique (Figure I.29). Ceci est dû à une rupture du réseau conducteur charge-charge.

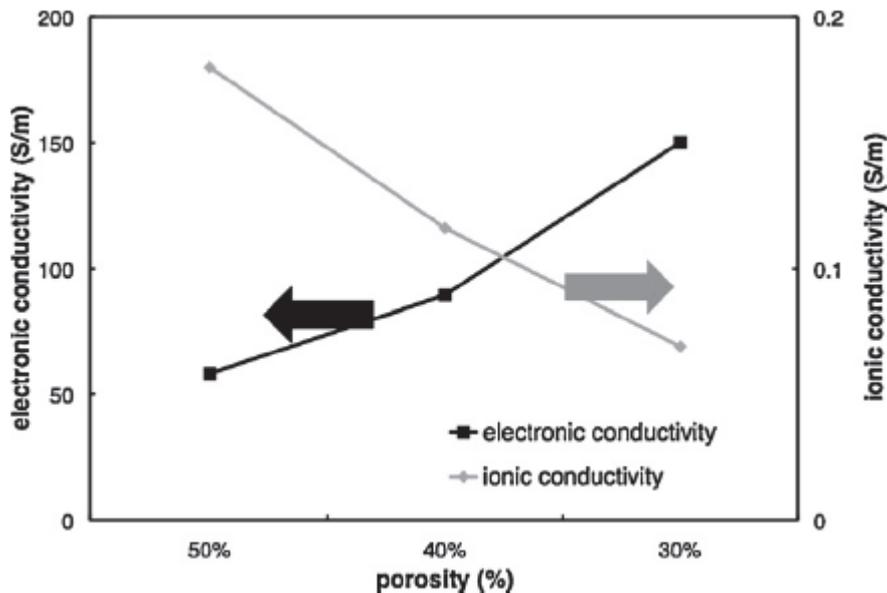


Figure I.29 : Effet de la porosité sur la conductivité ionique et électrique de la cathode (simulation)[103]

Dans les deux cas, les performances électrochimiques de la batterie vont être réduites. Mais là encore, le taux optimal va dépendre de l'application visée. Pour les batteries d'énergie, c'est-à-dire dans le cas d'une charge-décharge lente ($C/10$, $C/20$,...), la vitesse de diffusion des ions Li^+ ne sera pas contraignante. Ainsi, augmenter la conductivité électrique en diminuant le taux de porosité augmentera les performances de la batterie. A l'opposé, dans le cas des batteries de puissance nécessitant un régime charge-décharge rapide ($2C$, $5C$, $10C$,...), la vitesse de diffusion des ions Li^+ devient non négligeable. Une porosité trop faible limitera alors les performances de la batterie (Figure I.30).

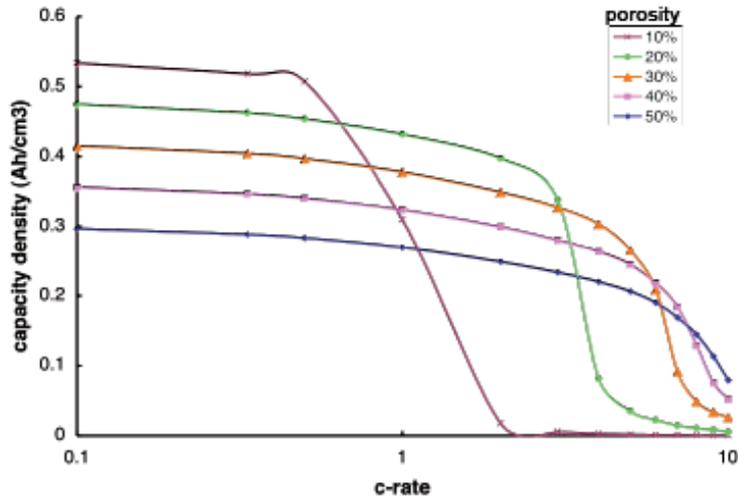


Figure I.30: Effet de la porosité sur la capacité de la batterie en fonction du régime charge-décharge [104]

La composition de l'électrode est donc loin d'être le seul paramètre à fixer les performances de la cathode. Ceux-ci sont régis par un grand nombre de caractéristiques (épaisseur, densité, porosité,...). Il est donc important de mettre en avant la complexité du système. Chacune des étapes du procédé d'élaboration joue alors un rôle extrêmement important. C'est pour cette raison que le procédé usuel par voie solvant a subsisté plus d'une décennie car il a pu faire ses preuves dans le monde industriel. Cependant, aujourd'hui, au vu de la forte croissance du marché des batteries Li-ion, il apparaît essentiel de trouver un procédé ne nécessitant pas de solvant de part son impact sur l'homme et sur l'environnement malgré les systèmes de piégeage et de retraitement. En effet, la NMP est classé CMR, c'est-à-dire Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique. Elle présente principalement un fort risque d'effets néfastes pour l'enfant durant la grossesse et provoque rapidement une irritation des yeux, des voies respiratoires et de la peau. Le Tableau I.4 présente, la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle (VLEP) d'après l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)[105].

VLEP	Moyenne pondérée sur 8 heures		Court terme	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Union Européenne	10	40	20	80
Allemagne	20	82		

Tableau I.4 : Valeur limite d'exposition professionnelle à la NMP [105]

De nombreux acteurs industriels concernés par cette problématique conduisent alors leurs recherches vers un procédé de mise en œuvre d'électrodes propres nécessitant aucun solvant, dit par voie sèche.

III.2 Le procédé innovant : la voie sèche

III.2.1 Le principe

Le principe consiste à utiliser la température pour diminuer la viscosité du mélange à la place du solvant. Le procédé de mise en œuvre par voie sèche ainsi retenu est l'extrusion (Figure I.31).

Un mélange sec de matière active, d'agent conducteur et de liant est introduit dans l'extrudeuse par la zone d'alimentation (trémie de chargement). Le mélange sec est ensuite transporté vers la section chauffée de la filière. Une vis sans fin placée dans le fourreau fixe va transformer la matière solide en un flux homogène de matière fondu et va entraîner ce mélange jusqu'à la filière de sortie. Une grande partie de la chaleur est générée par le cisaillement mécanique du polymère (phénomène de dissipation visqueuse). Cependant, la température peut être contrôlée à l'aide d'éléments de chauffage et de refroidissement fixés le long du fourreau. En fin de filière, la température est généralement plus basse qu'au cœur afin de commencer à refroidir le mélange. Pour fabriquer des films d'électrodes, la tête de filière doit être plate.

En sortie d'extrudeuse, un film homogène fondu de matière active, d'agent conducteur et de liant est obtenu.

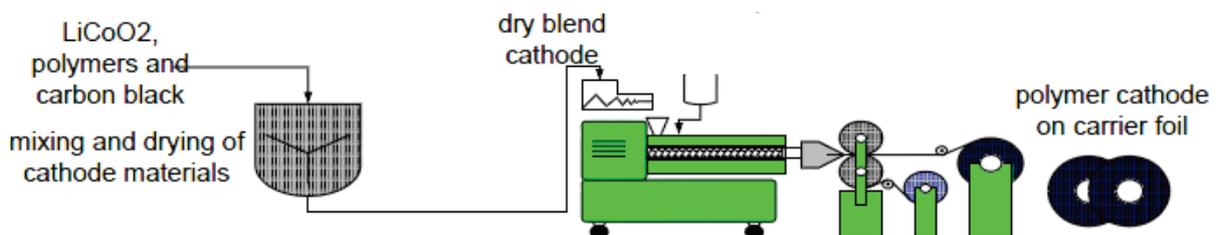


Figure I.31 : Schéma de principe d'élaboration de la cathode par voie sèche (brevet GAIA)[106]

L'avantage est qu'il s'agit d'un procédé propre, continu avec une grande reproductibilité et un rendement de production élevé.

Ce procédé comporte néanmoins une limite principale qui est le taux de charge (matière active et agent conducteur). Plus le taux de charge est élevé plus la viscosité du système est élevée. A un certain taux, l'écoulement du mélange, assuré seulement par le liant, ne peut plus s'opérer. La mise en œuvre n'est alors plus possible.

Einstein fut le premier à étudier le comportement visqueux d'une suspension de particules dans un liquide newtonien [107]. Cependant, son modèle n'est valable que pour des concentrations inférieures à 0,3%. Pour des concentrations plus élevées, le modèle de Krieger-Dougherty est plus adapté (Eq. I.9) [108, 109]. En effet, de manière générale, à partir d'un taux de charge noté Φ_m (« maximum packing »), la viscosité newtonienne du composite tend vers l'infini. L'écoulement n'est alors possible que sous l'application d'une contrainte supérieure à une contrainte critique appelée « contrainte seuil ». Celle-ci peut être déterminée à partir du modèle de Carreau-Yasuda [110, 111]. On parle également de percolation rhéologique. A partir de ce taux de charges, la mise en œuvre devient délicate et nécessite des conditions d'élaboration extrêmes (température élevée, fort contrainte de cisaillement,...).

$$\eta_c = \eta_m \left[1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right]^{-[\eta]\Phi_m} \quad \text{Eq. I.9}$$

La Figure I.32 montre l'application du modèle de Krieger-Dougherty dans le cas d'une étude réalisée en parallèle de mon sujet de thèse. Celle-ci portait sur l'étude du comportement électrique et rhéologique d'un composite à matrice EVA et à charge de charbon de bambou.

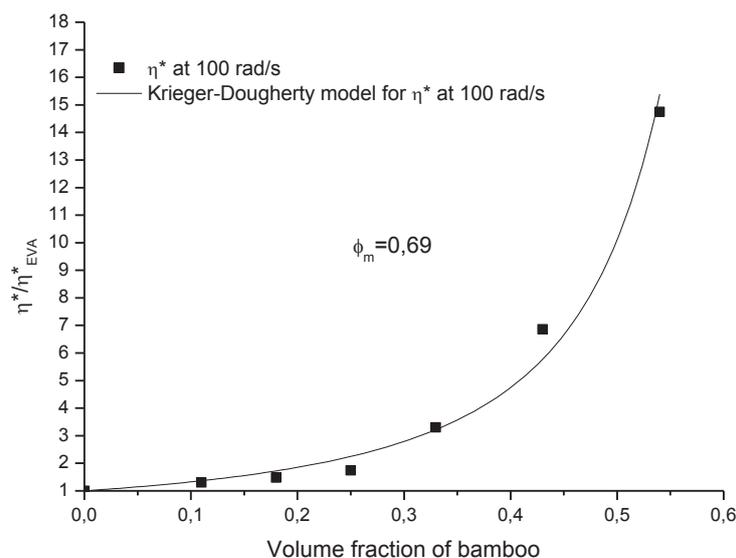


Figure I.32 : Variation de la viscosité relative η_c/η_m en fonction de la concentration volumique en particules (composite EVA-Bambou) (Ligne continue = Modèle de Krieger-Dougherty)[110]

Dans le cas de particules sphériques, Φ_m est égale à 63%v et peut atteindre 71 %v à très fort taux de cisaillement [112]. Dans le cas de charges non sphériques et comportant alors un facteur de forme, la valeur de Φ_m est plus faible. Plus le facteur de forme est grand, plus Φ_m diminue [113]. De plus, les particules interagissent généralement les unes avec les autres pour s'agglomérer. L'agrégat ou l'agglomérat formé possède alors une taille et un facteur de forme différent de la particule initiale. Ceci contribue également à la baisse du « maximum packing » [114]. Ceci étant dit, il est possible d'augmenter le « maximum packing » en mélangeant des charges de tailles différentes. Plus le rapport des tailles est grand, plus Φ_m est grand [115]. Ainsi dans notre cas, il semble très difficile de mettre en œuvre par voie sèche une électrode contenant 60 %v de charge globale (matière active et agent conducteur) étant donné le facteur de forme des charges de LiFePO_4 et l'agglomération des charges de l'agent conducteur. Néanmoins, le rapport des tailles des charges semble être avantageux.

Afin de diminuer la viscosité au sein de l'extrudeuse et augmenter le taux de charge finale de la cathode, certains industriels vont introduire des agents jouant le rôle de plastifiant. Ceux-ci sont généralement des solvants de l'électrolyte (EC, PC,...) et sont donc de nature liquide. On ne peut toutefois pas dans ce cas là parler d'élaboration par voie sèche totale. Une autre technique consiste quant à elle à introduire des plastifiants polymères. Ceux-ci sont également des constituants de l'électrolyte mais dans ce cas là, un électrolyte polymère. On parle alors d'une co-extrusion cathode - électrolyte polymère. Ce procédé d'élaboration est entièrement par voie sèche mais se limite à une application à électrolyte polymère, très peu répandue.

III.2.1 Quelques brevets industriels

III.2.1.1 W.R. Grace & Co.

Il y a déjà plus d'une décennie que cette problématique a été étudiée. En 1997, W.R. Grace & Co ont mis au point, par un procédé d'extrusion, une élaboration de la cathode sans solvant NMP, en le substituant par des composés de l'électrolyte liquide (EC et PC) [116].

Le Tableau I.5 présente un exemple de formulation.

Composant	% Massique
Matière active	63
Noir de carbone	7,4
Sel de lithium	2,5
Liant polymère	4
EC	11
PC	11
Additif	1,2

Tableau I.5 : Exemple de formulation d'une électrode élaborée par extrusion par W.R. Grace & Co.

III.2.1.2 3M Innovative Properties Company

En 2002, 3M Innovative Properties Company a quant à elle opté pour une élaboration en co-extrusion cathode-électrolyte polymère [117]. Le liant polymère est donc un mélange entre le liant de la cathode et le polymère électrolyte. La Figure I.33 illustre leurs différentes configurations d'élaboration. Le Tableau I.6 présente un exemple de formulation.

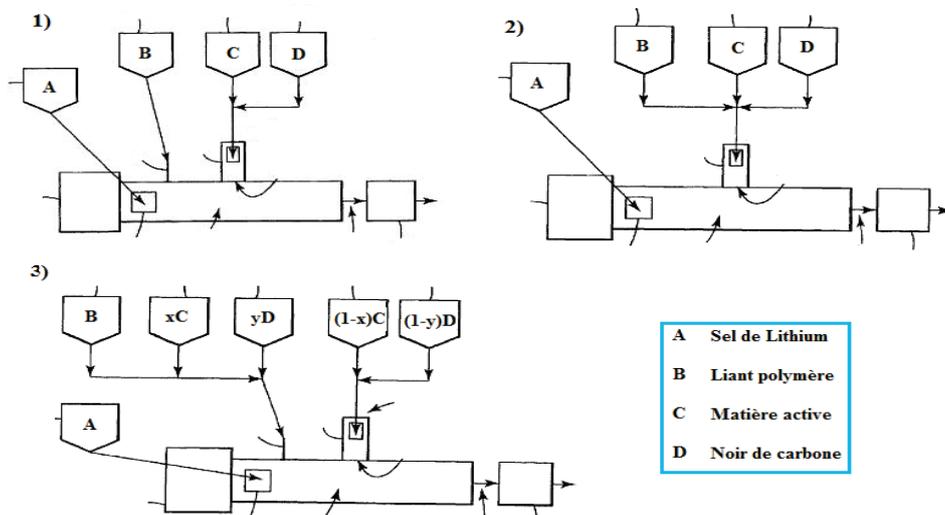


Figure I.33 : Principe d'élaboration de la cathode par extrusion (Brevet 3M Innovative Properties Company)

Composant	Masse (kg)
Matière active	4,617
Noir de carbone	0,243
Sel de lithium	?
Liant polymère ethylene oxide/propylene oxide/allyl glycidyl ether copolymer	4,555
Antioxydant	0,0273

Tableau I.6 : Exemple de formulation d'une électrode élaborée par extrusion par 3M Innovative Properties Company

III.2.1.3 BATHIUM Canada Inc

Bathium Canada Inc. a mis au point en 2004 un procédé d'élaboration de cathode par co-extrusion cathode-électrolyte polymère. Elle innove en réalisant des électrodes double-face [118].

La Figure I.34 présente le principe d'élaboration.

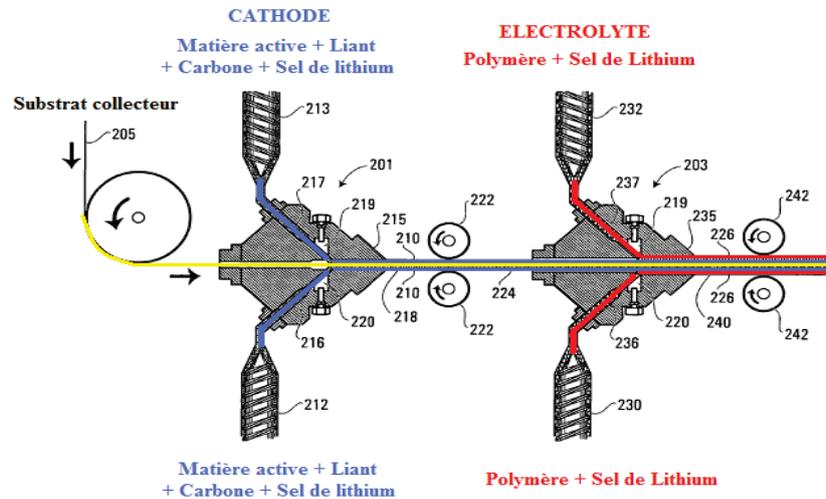


Figure I.34 : Principe d'élaboration d'une cathode double face par extrusion (Brevet BATHIUM)

III.2.1.4 GAIA

En 2005, la société GAIA a eu l'idée de diminuer la viscosité du mélange au sein de l'extrudeuse en y introduisant de l'eau. En effet, le liant (TFE-HFP-PVDF) se trouve sous forme d'une dispersion aqueuse [119]. La Figure I.35 illustre leurs différentes configurations d'élaboration. Le Tableau I.7 présente un exemple de formulation.

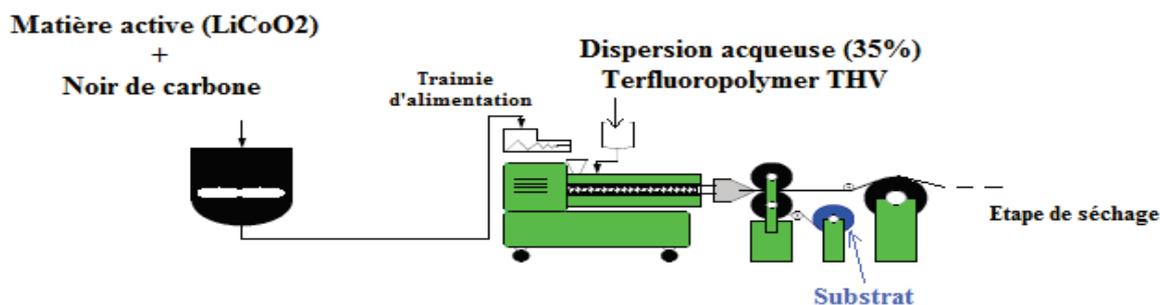


Figure I.35 : Principe d'élaboration de la cathode par extrusion (Brevet GAIA)

Afin d'obtenir une électrode poreuse, un monomère d'isocyanate y est introduit au mélange.

Composant	% Massique
Matière active	58,4
Noir de carbone	6,7
Dispersion aqueuse (35%) THV	33,7
Isocyanate	11,2

Tableau I.7 : Exemple de formulation d'une électrode élaborée par extrusion par GAIA

III.2.1.5 BATSCAP

Egalement en 2005, la société BATSCAP a breveté un procédé d'élaboration de supercondensateur [120].

Elle met au point deux méthodes d'élaboration : l'une avec des plastifiants liquide (EC, PC,...) et l'autre avec des plastifiants solides solubles dans l'eau (POE). Dans le dernier cas, une étape de dissolution dans un bain d'eau à 60°C est ajoutée au procédé. Elle introduit ainsi le principe de polymère sacrificiel par extraction sélective. Le Tableau I.8 présente un exemple de formulation.

Composant	% Massique
Charbon actif	49
POE 200M	16
POE 8M	13
Liant PVDF	22

Tableau I.8 : Exemple de formulation d'une électrode pour supercondensateur élaborée par extrusion par BATSCAP

En 2007, elle dépose un brevet pour un procédé d'élaboration de cathode de batterie Li-ion à électrolyte polymère [121]. Le Tableau I.9 présente un exemple de formulation.

POE	LiV3O8	Carbone	Irganox	PVDF/HFP	LiTFSI
% massique					
20,8	54	14	0,2	3	8
20,58	53,43	13,85	0,2	2,97	8,98
20,22	52,49	13,61	0,19	2,92	10,57
18,5	48,03	12,45	0,18	2,67	18,18

Tableau I.9 : Exemple de formulation d'une électrode élaborée par extrusion par BATSCAP

Le Tableau I.10 présente un récapitulatif des différents brevets cités. Cette liste de brevets est bien évidemment non exhaustive mais illustre les principaux acteurs du marché et les principales voies d'innovation.

BREVETS	% massique de matière active
W.R. Grace & Co.-Conn.,N.Y.	63 % (extrudé avec électrolyte solide)
3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY	64.5 % (extrudé avec électrolyte solide)
GAIA	58.5 % (75 % après évaporation eau)
BATSCAP 2005 cas N°1 (Supercondensateur)	30 % (90 % après évaporation plastifiant liquide)
BATSCAP 2005 cas N°2 (Supercondensateur)	49 % (70 % après dissolution du plastifiant POE dans l'eau)
BATSCAP 2007	54 % (extrudé avec électrolyte solide)
BATHIUM	???? (électrolyte solide)

Tableau I.10 : Récapitulatif des brevets principaux d'élaboration de cathode par extrusion

Une étude plus approfondie nous a permis de dire, avec une quasi-certitude, qu'il n'existe aujourd'hui aucun brevet d'élaboration de cathode par voie totalement sèche permettant d'obtenir des taux de matière active élevés (supérieur à 70 %m) pour des batteries à électrolyte liquide.

IV. Conclusion

Une cathode de batterie Li-ion doit comporter un certain nombre de propriétés. Chacun de ses éléments doit se trouver en proportion optimale. Le liant doit être en quantité suffisante afin d'assurer la cohésion des charges et l'adhésion au substrat collecteur. L'agent conducteur doit être en quantité suffisante pour assurer la conductivité des électrons au sein de l'électrode. Quant au taux de matière active, il doit être le plus élevé possible.

De plus, afin d'assurer l'échange d'ions Li^+ avec l'extérieur de la cathode, celle-ci doit être suffisamment poreuse. Le taux de porosité doit donc également être optimum afin d'assurer une bonne conductivité ionique sans pour autant diminuer la conductivité électrique.

Enfin, dépendant de l'application visée, l'épaisseur de la cathode doit pouvoir être de l'ordre de 100 μm tout en conservant une bonne tenue mécanique (flexibilité, cohésion des charges, adhésion au substrat collecteur,...) malgré les taux de charge élevés.

La plupart de ses propriétés sont obtenues durant la mise en œuvre de la cathode. La porosité, par exemple, est obtenue par l'évaporation du solvant de mise en œuvre. Ainsi, une modification du procédé d'élaboration ne doit en aucun cas nuire à ces différentes propriétés. Ceci prouve la complexité de notre problématique qui est de substituer la voie d'élaboration dite solvant par une voie dite sèche plus respectueuse de l'environnement et des opérateurs.

Le solvant joue principalement deux rôles dans l'élaboration de la cathode. Le premier est de diminuer la viscosité du mélange et faciliter ainsi la mise en œuvre. Le second est de créer la porosité lors de son évaporation. Le type de porosité est très mal connu et très peu d'études portent sur le sujet, cependant, un taux de porosité de 30 à 40 % semble être optimum. Ces deux fonctions feront donc l'objet de nos principaux travaux afin d'élaborer, sans solvant, une électrode hautement chargée (supérieur à 70 %v soit environ 90 %m) avec un taux de porosité contrôlé.

Ceci prouve, là encore, la rupture technologique qu'un tel procédé apporterait puisqu'il permettrait de mettre en œuvre un matériau composite, de manière générale, très fortement chargé et à porosité contrôlée, par extrusion sèche (voie fondue).

Bibliographie

1. Song, Y. and Q. Zheng. *Polymer* 2011; 52: 593-596.
2. Tarascan, J.M. and M. Armand. *Nature* 2001; 414: 359-367.
3. Dahn, J.R. *Physical Review B* 1991; 44: 9170-9177.
4. Whittingham, M.S. *Progress in Solide State Chemistry* 1978; 12: 41-99.
5. Mizushima, K., P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. *Materials Research Bulletin* 1980; 15: 783-789.
6. Delmas, C. *Materials Science and Engineering: B* 1989; 3: 97-101.
7. Guyomard, D. and J.-M. Tarascon. *Advanced Materials* 1994; 6: 408-412.
8. Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and G.B. Goodenough. *Journal of the Electrochemical Society* 1997; 144: 1188-1194.
9. Huang, S., Z. Liu, C. Yin, Y. Wang, Y. Gao, C. Chen, and M. Yang. *Macromolecular Materials and Engineering* 2012; 297: 51-59.
10. Wang, B., *New Lithium-Ion Phosphate Battery*, HiPower.
11. Chung, S.-Y., J.T. Bloking, and Y.-M. Chiang. *Nat Mater* 2002; 1: 123-128.
12. Wang, G., H. Liu, J. Liu, S. Qiao, G.M. Lu, P. Munroe, and H. Ahn. *Advanced Materials* 2010; 22: 4944-4948.
13. Dominko, R., M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, and J. Jamnik. *Journal of The Electrochemical Society* 2005; 152: A607-A610.
14. Huang, H., S.C. Yin, and L.F. Nazar. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001; 4: A170-A172.
15. Goktepe, H., H. Sahan, F. Kilic, and S. Patat. *Ionics* 2010; 16: 203-208.
16. Saravanan, K., M.V. Reddy, P. Balaya, H. Gong, B.V.R. Chowdari, and J.J. Vittal. *Journal of Materials Chemistry* 2009; 19: 605-610.
17. Tripathi, R., T.N. Ramesh, B.L. Ellis, and L.F. Nazar. *Angewandte Chemie International Edition* 2010; 49: 8738-8742.
18. Fergus, J.W. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 939-954.
19. Génès, S. 1998, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
20. Dias, F.B., L. Plomp, and J.B.J. Veldhuis. *Journal of Power Sources* 2000; 88: 169-191.
21. Anderman, M. *Solid State Ionics* 1994; 69: 336-342.
22. Armand, M.B., J.M. Chabagno, and M.J. Duclos. Elsevier North Holland 1979: 131-136.
23. Meyer, W.H. *Advanced Materials* 1998; 10: 439-448.
24. Manuel Stephan, A. *European Polymer Journal* 2006; 42: 21-42.
25. Guyomard, D., *Cours chapitre 4: Electrodes et batteries Li-ion*. 2010.
26. Chai, M., Y. Jin, S. Fang, L. Yang, S.-i. Hirano, and K. Tachibana. *Electrochimica Acta* 2012; 66: 67-74.
27. PELISSIER, R., *Introduction au vieillissement des batteries Lithium-ion et aux protocoles expérimentaux de test de durée de vie*, IFSTTAR – Laboratoire Transport et Environnement.
28. strümpfer, R. and J. Glatz-Reichenbach. *Journal of Electroceramics* 1999; 3: 329-346.
29. Sohi, N.J.S., S. Bhadra, and D. Khastgir. *Carbon* (2011); 49: 1349-1361.
30. Guy, D., B. Lestriez, R. Bouchet, and D. Guyomard. *Journal of The Electrochemical Society* 2006; 153: A679-A688.
31. Mierczynska, A., M. Mayne-L'Hermite, G. Boiteux, and J.K. Jeszka. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 105: 158-168.
32. Balberg, I. *Carbon* (2002); 40: 139-143.

33. Stauffer, D. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* 1979; 54: 1-74.
34. Bauhofer, W. and J.Z. Kovacs. *Composites Science and Technology* (2009); 69: 1486-1498.
35. Bose, S., A.R. Bhattacharyya, A.R. Kulkarni, and P. Poetschke. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 365-372.
36. Dang, Z.-M., K. Shehzad, J.-W. Zha, A. Mujahid, T. Hussain, J. Nie, and C.-Y. Shi. *Composites Science and Technology* 2011; 72: 28-35.
37. Levchenko, V., Y. Mamunya, G. Boiteux, M. Lebovka, P. Alcouffe, G. Seytre, and E. Lebedev. *European Polymer Journal* 2011; 47: 1351-1360.
38. Balberg, I. *Physical Review Letters* (1987); 59: 1305-1308.
39. Zhang, Q., G. Peng, G. Wang, M. Qu, and Z.L. Yu. *Solid State Ionics* 2009; 180: 698-702.
40. Di, W., G. Zhang, J. Xu, Y. Peng, X. Wang, and Z. Xie. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2003; 41: 3094-3101.
41. Bokobza, L., M. Rahmani, C. Belin, J.-L. Bruneel, and N.-E. El Bounia. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2008; 46: 1939-1951.
42. Zhang, S.M., L. Lin, H. Deng, X. Gao, E. Bilotti, T. Peijs, Q. Zhang, and Q. Fu. *Express Polymer Letters* 2012; 6: 159-168.
43. Zaghbi, K., J. Shim, A. Guerfi, P. Charest, and K.A. Striebel. *Electrochemical and Solid State Letters* 2005; 8: A207-A210.
44. Huang, W.Q., Q. Cheng, and X. Qin. *Russian Journal of Electrochemistry* 2010; 46: 175-179.
45. Su, F.-Y., C. You, Y.-B. He, W. Lv, W. Cui, F. Jin, B. Li, Q.-H. Yang, and F. Kang. *Journal of Materials Chemistry* 2010; 20: 9644-9650.
46. Lung-Hao Hu, B., F.-Y. Wu, C.-T. Lin, A.N. Khlobystov, and L.-J. Li. *Nat Commun* 2013; 4: 1687.
47. Venkateswara Rao, C., A. Leela Mohana Reddy, Y. Ishikawa, and P.M. Ajayan. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011; 3: 2966-2972.
48. Zhang, R., Y. Bin, R. Chen, and M. Matsuo. *Polym J* 2013.
49. Zhang, Y.-C., K. Dai, H. Pang, Q.-J. Luo, Z.-M. Li, and W.-Q. Zhang. *Journal of Applied Polymer Science* 2011; 124: 1808-1814.
50. Jang, D.H. and S. Oh. *Electrochimica Acta* 1998; 43: 1023-1029.
51. Spahr, M.E., D. Goers, A. Leone, S. Stallone, and E. Grivei. *Journal of Power Sources* 2011; 196: 3404-3413.
52. Yoshio, M., R.J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. Science and Technologies, ed. Electrochemistry. 2009: Springer.
53. Cheon, S.E., C.W. Kwon, D.B. Kim, S.J. Hong, H.T. Kim, and S.W. Kim. *Electrochimica Acta* 2000; 46: 599-605.
54. Wang, X. and G. Zhang. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2008; 19: 1105-1108.
55. Dominko, R., M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, and J. Jamnik. *Journal of Power Sources* 2003; 119: 770-773.
56. Gaberscek, M., R. Dominko, and J. Jamnik. *Electrochemistry Communications* 2007; 9: 2778-2783.
57. Despotopoulou, M. and M.T. Burchill. *Progress in Organic Coatings* 2002; 45: 119-126.
58. Babinec, S., H. Tang, A. Talik, S. Hughes, and G. Meyers. *Journal of Power Sources* 2007; 174: 508-514.
59. Tsuchida, E., H. Ohno, and K. Tsunemi. *Electrochimica Acta* 1983; 28: 591-595.

60. Marks, T., S. Trussler, A.J. Smith, D.J. Xiong, and J.R. Dahn. *Journal of the Electrochemical Society* 2011; 158: A51-A57.
61. Tarascon, J.M., A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P.C. Warren. *Solid State Ionics* 1996; 86: 49-54.
62. Guy, D., B. Lestriez, and D. Guyomard. *Advanced Materials* 2004; 16: 553-557.
63. Lestriez, B. *Comptes Rendus Chimie* 2010; 13: 1341-1350.
64. Boisard, A., A. Filippi, B. Lestriez, P. Soudan, and D. Guyomard. *Ionics* 2008; 14: 433-440.
65. Choi, N.-S., Y.-G. Lee, and J.-K. Park. *Journal of Power Sources* 2002; 112: 61-66.
66. Zhang, S.S. and T.R. Jow. *Journal of Power Sources* 2002; 109: 422-426.
67. Ohta, N., T. Sogabe, and K. Kuroda. *Carbon* 2001; 39: 1434-1436.
68. Cai, Z.P., Y. Liang, W.S. Li, L.D. Xing, and Y.H. Liao. *Journal of Power Sources* 2009; 189: 547-551.
69. Huang, Y.-H., K.-S. Park, and J.B. Goodenough. *Journal of The Electrochemical Society* 2006; 153: A2282-A2286.
70. Huang, Y.-H. and J.B. Goodenough. *Chemistry of Materials* 2008; 20: 7237-7241.
71. Ruschau, G.R., S. Yoshikawa, and R.E. Newnham. *Journal of Applied Physics* 1992; 72: 953-959.
72. Sherman, R.D., L.M. Middleman, and S.M. Jacobs. *Polymer Engineering and Science* 1983; 23: 36-46.
73. Sheng, P. *Physical Review B* 1980; 21: 2180-2195.
74. Sheng, P., E.K. Sichel, and J.I. Gittleman. *Physical Review Letters* 1978; 40: 1197-1200.
75. Holm, R. *Journal of Applied Physics* 1951; 22: 569-572.
76. Jong Hyeok, P., O.O. Park, Y. Jae-Woong, K. Jai Kyeong, and K. Young Chul. *Applied Physics Letters* 2004; 84: 1783-1785.
77. Narkis, M., A. Ram, and F. Flashner. *Polymer Engineering & Science* 1978; 18: 649-653.
78. Meyer, J. *Polymer Engineering & Science* 1973; 13: 462-468.
79. Meyer, J. *Polymer Engineering & Science* 1974; 14: 706-716.
80. Feng, J. and C.M. Chan. *Polymer* 2000; 41: 4559-4565.
81. Zhang, C., C.-A. Ma, P. Wang, and M. Sumita. *Carbon* 2005; 43: 2544-2553.
82. Toprakci, O., H.A.K. Toprakci, L. Ji, and X. Zhang. *ChemInform* 2011; 42: no.
83. Zhang, M., W. Jia, and X. Chen. *Journal of Applied Polymer Science* 1996; 62: 743-747.
84. Tang, H., J. Piao, X. Chen, Y. Luo, and S. Li. *Journal of Applied Polymer Science* 1993; 48: 1795-1800.
85. Gadjourova, Z., Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, and P.G. Bruce. *Nature* 2001; 412: 520-523.
86. Kumar, P.P. and S. Yashonath. *Journal of Chemical Sciences* 2006; 118: 135-154.
87. Wei, T.C., C.C. Wan, and Y.Y. Wang. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007; 91: 1892-1897.
88. Pu, W., X. He, L. Wang, C. Jiang, and C. Wan. *Journal of Membrane Science* 2006; 272: 11-14.
89. Sivakumar, M., R. Subadevi, S. Rajendran, N.L. Wu, and J.Y. Lee. *Materials Chemistry and Physics* 2006; 97: 330-336.
90. Kuila, T., H. Acharya, S.K. Srivastava, B.K. Samantaray, and S. Kureti. *Materials Science and Engineering: B* 2007; 137: 217-224.
91. Kaneko, M., M. Nakayama, and M. Wakihara. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2007; 11: 1071-1076.

92. Forsyth, M., A.L. Tipton, D.F. Shriver, M.A. Ratner, and D.R. MacFarlane. *Solid State Ionics* 1997; 99: 257-261.
93. Manev, V., I. Naidenov, B. Puresheva, P. Zlatilova, and G. Pistoia. *Journal of Power Sources* 1995; 55: 211-215.
94. Novák, P., W. Scheifele, M. Winter, and O. Haas. *Journal of Power Sources* 1997; 68: 267-270.
95. Wu, M.-S., T.-L. Liao, Y.-Y. Wang, and C.-C. Wan. *Journal of Applied Electrochemistry* 2004; 34: 797-805.
96. Koch, V.R., L.A. Dominey, C. Nanjundiah, and M.J. Ondrechen. *Journal of The Electrochemical Society* 1996; 143: 798-803.
97. Buijs, W., G.J. Witkamp, and M.C. Kroon. *International Journal of Electrochemistry* 2012; 2012: 6.
98. D'Andrade, B.W., S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, and M.E. Thompson. *Organic Electronics* 2005; 6: 11-20.
99. Yoshio, M., R. Brodd, A. Kozawa, and A. Nagai, *Applications of Polyvinylidene Fluoride-related materials for Lithium-Ion Batteries*, in *Lithium-Ion Batteries*. 2009, Springer New York. p. 155-161.
100. Yoshio, M., R. Brodd, A. Kozawa, K. Tagawa, and R. Brodd, *Production Processes for Fabrication of Lithium-Ion Batteries*, in *Lithium-Ion Batteries*. 2009, Springer New York. p. 181-194.
101. Wakihara, M. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2001; 33: 109-134.
102. Choi, J., B. Son, M.H. Ryou, S.H. Kim, J.M. Ko, and Y.M. Lee. *Electrochemical Science and Technology* 2013; 4: 27-33.
103. Poetschke, P., M. Abdel-Goad, S. Pegel, D. Jehnichen, J.E. Mark, D. Zhou, and G. Heinrich. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry* 2010; 47: 12-19.
104. Sastry, A.M. and C.W. wang, *Modeling-Scale-Bridging Simulations Active Materials in Li-Ion Batteries, An Validation in BATT Electrodes*, in *Advanced Materials Systems Laborator*. 2008: Bethesda North Marriott.
105. INRS, *Fiche Toxicologique du N-Méthyl-2-pyrrolidone*. 2010.
106. Schafer, T., *GAIA Li-Ion Batteries: Evolution or Revolution?* 2005, GAIA Europe: Plymouth Meeting, USA.
107. Einstein, A. *Annalen der Physik* 1906; 324: 289-306.
108. Krieger, I.M. *Advances in Colloid and Interface Science* 1972; 3: 111-136.
109. Krieger, I.M. and T.G. Dougherty. *Transactions of The Society of Rheology* 1959; 3: 137-152.
110. Belaïd, S., G. Boiteux, and P. Cassagnau. *Rheologica Acta* 2013; 52: 75-84.
111. Carreau, P.J. *Transactions of the Society of Rheology* 1972; 16: 99-&.
112. Bicerano, J., J.F. Douglas, and D.A. Brune. *Journal of Macromolecular Science, Part C* 1999; 39: 561-642.
113. Cassagnau, P. *Polymer* 2008; 49: 2183-2196.
114. Cassagnau, P. *Polymer* 2013; 54: 4762-4775.
115. Pishvaei, M., C. Graillat, P. Cassagnau, and T.F. McKenna. *Chemical Engineering Science* 2006; 61: 5768-5780.
116. SONG-HSING, C.T., K.D. GERALD, and M.K. ORVILLE, *Continuous Process To Produce Lithium-Polymer Batteries And Battery Components Formed Thereby*, G.W.R. CO, Editor. 1997: US.
117. Missling, J.J., B.C. Eastin, T.B. Hollobaugh, and K.A. Graham, *Method For Making Electrode*, M.I.P. Company, Editor. 2002: US.

118. Lavoie, P.A., R. Laliberté, J. Dubé, and Y. Gagnon, *Co-extrusion manufacturing process of thin film electrochemical cell for lithium polymer batteries and apparatus therefor*, B.C. Inc., Editor. 2004: Canada.
119. Naarmann, H., F. Kruger, and S. Theuerkauf, *Battery electrodes with enlarged surfaces and method for production thereof*, G.A. Gmbh, Editor. 2005: Germany.
120. Drevet, H., I. Rey, M. Peillet, and F. Abribat, *Electrode de supercondensateur à taux de charge élevé et procédé d'obtention par extrusion*, BATSCAP, Editor. 2005: France.
121. Deschamps, M., *Method for developing an electrochemical device*, Batscap, Editor. 2007: US.

Chapitre II

Formulation de la cathode par voie sèche

Chapitre II

Formulation de la cathode par voie sèche

I. Le choix du liant	58
<i>I.1 La stabilité chimique à l'électrolyte du liant</i>	59
I.1.1 Matériels et méthodes.....	59
I.1.2 Résultats et discussion.....	62
<i>I.2 La stabilité électrochimique à l'électrolyte du liant</i>	64
I.2.1 Matériels et méthodes.....	64
I.2.2 Résultats et discussion.....	65
<i>I.3 Elaboration par voie sèche de l'électrode</i>	66
<i>I.4 Conclusion</i>	70
II. Le choix de l'agent conducteur	71
<i>II.1 Matériels et méthodes</i>	71
II.1.1 Les matériaux	71
II.1.2 L'élaboration des composites	72
<i>II.2 Résultats et discussion</i>	75
<i>II.3 Conclusion</i>	77
III. Caractérisation des électrodes	78
<i>III.1 La conductivité électrique</i>	78
III.1.1 L'électrode.....	78
III.1.2 Le substrat collecteur de courant	80
<i>III.2 Les performances électrochimiques</i>	86
III.2.1 Matériels et méthodes.....	86
III.2.2 Résultats et discussion.....	87
IV. Conclusion	91

I. Le choix du liant

Le liant a pour but d'assurer une bonne cohésion et une bonne adhésion entre la matière active, l'agent conducteur et le substrat collecteur de courant. Il doit avoir une très bonne stabilité électrochimique dans la gamme de potentiel de la batterie et être inerte à l'électrolyte. Il doit avoir une résistivité volumique la plus faible possible afin de « conduire » au maximum les charges ioniques et de résister au minimum au transfert des électrons. Dans la même optique et comme expliqué dans le chapitre I partie II.2.2, une structure amorphe favoriserait la conductivité ionique. Il doit offrir une très bonne flexibilité à l'électrode malgré des taux de charges très élevées (80 à 90 %m). Enfin, il doit avoir une très bonne résistance thermique.

Tous ces critères nous ont amené à la famille des élastomères et plus précisément aux élastomères nitriles pour les propriétés suivantes :

- ✓ Bonne résistance thermique (-40 °C à 125 °C)
- ✓ Bonne résistance à la déformation (élongation 150 à 450 %)
- ✓ Très bonne flexibilité
- ✓ Excellente adhésion aux métaux
- ✓ Excellente résistance aux solvants
- ✓ Bonne résistance à l'absorption d'eau
- ✓ Mauvais isolant
- ✓ Bonne résistance à l'oxydation électrochimique

Notre première étude s'est donc basée sur la recherche du meilleur candidat parmi les HNBR (Hydrogenated acryloNitrile Butadiene Rubber) et les XNBR (carboXylated acryloNitrile Butadiene Rubber) avec des taux d'acrylonitrile différents.

La Figure II.1 présente les formules chimiques de ces deux élastomères.

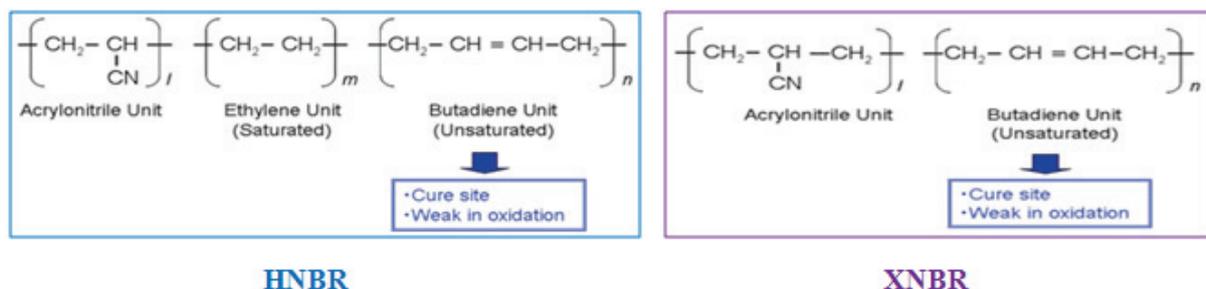


Figure II.1: Formule chimique du HNBR et du XNBR

I.1 La stabilité chimique à l'électrolyte du liant

Avant toute chose, le liant doit être inerte chimiquement à l'électrolyte. C'est-à-dire qu'il ne doit aucunement réagir avec celui-ci ou se solubiliser. Il doit pouvoir conserver sa structure et assurer ses fonctions tout au long de la vie de la batterie également en cas de surchauffe. De plus il doit avoir un taux de gonflement à l'électrolyte très limité, mais suffisamment pour favoriser la conductivité ionique. Un gonflement trop important entraînerait une dépercolation des charges au sein de l'électrode et un décollement du substrat collecteur.

I.1.1 Matériels et méthodes

Une mesure du taux d'insoluble et du taux de gonflement des différents liants, immergés dans une solution d'électrolyte a été réalisée. Cette technique d'analyse est usuelle, simple et efficace pour étudier la stabilité d'un système à un soluté. L'équilibre thermodynamique de gonflement et la cinétique de solubilisation dépendent fortement de la température. Le temps pour atteindre cet équilibre peut être de quelques heures à plusieurs jours en fonction des conditions d'essai.

Le Tableau II.1 présente les quatre polymères étudiés.

	HNBR		XNBR	
Nom commercial	Therban 3467	Therban 4307	Perbunan-N-Latex 2890	Perbunan-N-Latex X1200
Etat	Solide	Solide	Dispersion aqueuse 41 %	Dispersion aqueuse 45 %
Taux d'acrylonitrile ACN (%)	34	43	28	Non communiqué
Densité	0,95	0,98	1	1

Tableau II.1 : Caractéristiques des liants étudiés

Afin d'améliorer la stabilité chimique et thermique d'un polymère, il est coutume de le réticuler, c'est-à-dire de créer des ponts covalents entre les chaînes polymères afin d'obtenir un réseau tridimensionnel de fait non miscible dans un bon solvant. Pour un élastomère, nous parlons de « vulcanisation ».

Ainsi, dans le cas du HNBR, l'effet de la réticulation sur la stabilité chimique à l'électrolyte a été étudié. L'agent réticulant employé est le DicumylPeroxide (DCP). La réticulation est dans ce cas là de type radicalaire. La Figure II.2 montre le mécanisme de réticulation.

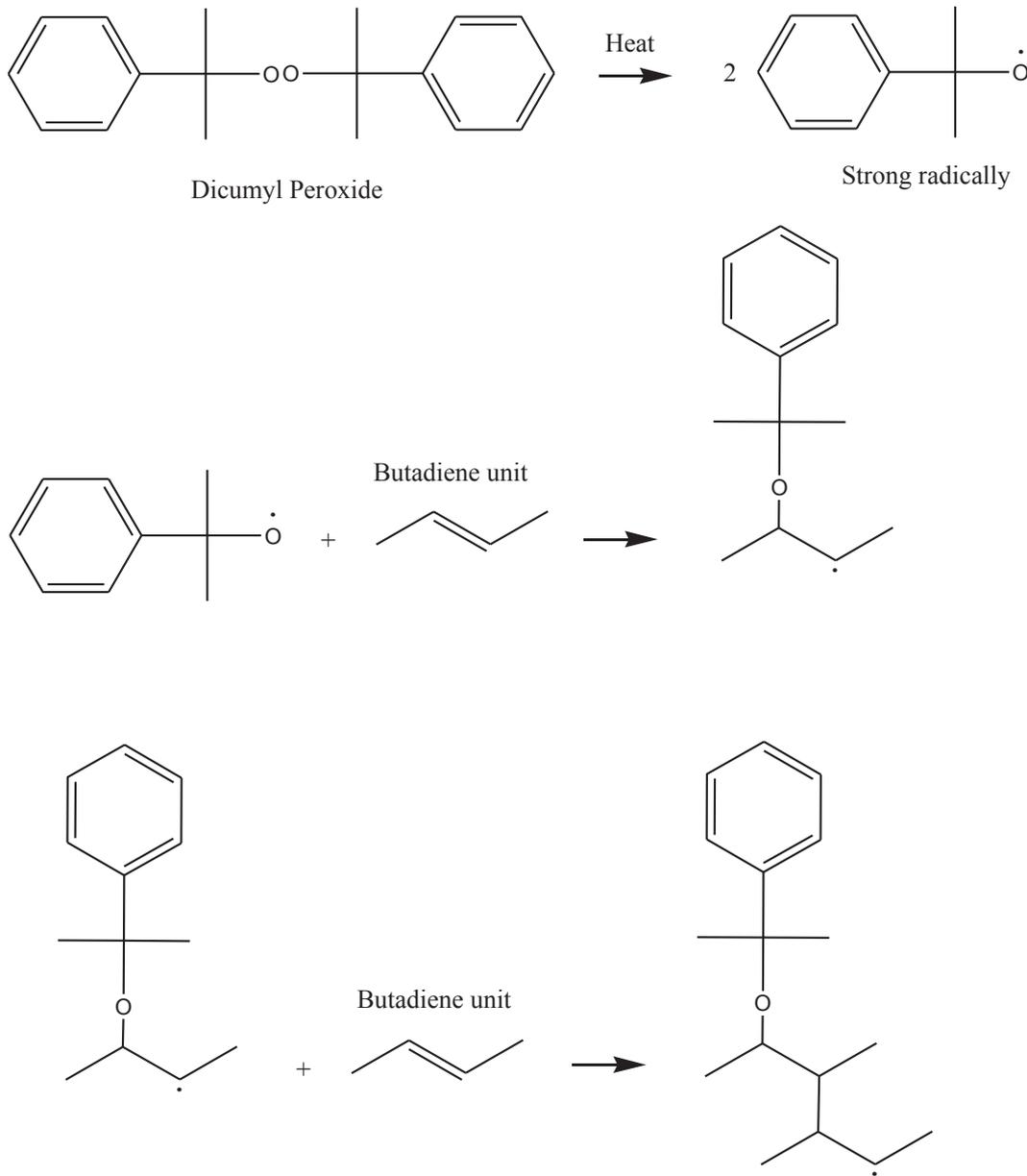


Figure II.2: Processus de réticulation thermique par DCP

Quant aux solutions de latex (Perbunan), elles contiennent in situ l'agent réticulant. Seul le polymère réticulé a donc été étudié.

Les échantillons ont été élaborés selon le protocole suivant :

HNBR non réticulé :

- ✓ Pressage à 170°C sous 90 bars du HNBR 3467 et 4307 → Film de 500 µm d'épaisseur
- ✓ Pastille de 8 mm de diamètre à l'aide d'un emporte pièces

HNBR réticulé :

- ✓ Mélange HNBR + Peroxyde DCP (3phr) + Triallylcyanurate TAC (1.7phr) en mini-extrudeuse (capacité 7 cm³ et vitesse de rotation 50tr/min) à 130 °C
- ✓ Pressage à 170°C sous 90 bars du mélange → Film réticulé d'environ 500 µm d'épaisseur
- ✓ Pastille de 8 mm de diamètre à l'aide d'un emporte pièces

XNBR :

- ✓ Précipitation du XNBR présent en solution (suspension colloïdale) dans le méthanol
- ✓ Séchage à 80°C pendant 30 minutes
- ✓ Pressage à 170°C sous 90 bars → Film réticulé d'environ 500 µm d'épaisseur
- ✓ Pastille de 8 mm de diamètre à l'aide d'un emporte pièces

Chaque échantillon, de masse M_{tot} , a ensuite été immergé dans une solution d'électrolyte, composée de carbonates et de sel $LiPF_6$, durant une semaine à température ambiante et à 70 °C. L'échantillon gonflé est ensuite pesé le plus rapidement possible ; puis toutes les 30 secondes de façon à obtenir la masse du polymère gonflé (M_g) en traçant la droite Masse échantillon = f (temps) et en extrapolant à $t = 0$. L'échantillon est ensuite séché dans une étuve sous vide jusqu'à obtenir un polymère sec dit : l'insoluble, de masse M_{ins} . Le taux d'insoluble (I) exprimés en %, et le taux de gonflement (G), sont alors déterminés à partir des relations suivantes :

$$I = \frac{M_{ins}}{M_{tot}} \times 100 \quad \text{Eq. II.1}$$

$$G = \frac{\frac{M_g - M_{ins}}{\rho_{solvant}} + \frac{M_{ins}}{\rho_{polymère}}}{\frac{M_{ins}}{\rho_{polymère}}} \quad \text{Eq. II.2}$$

I.1.2 Résultats et discussion

Les valeurs des taux de gonflement et d'insoluble des différents candidats sont regroupées dans le Tableau II.2 (NR = Non Réticulé, R = Réticulé et S = Solubilisé).

Il est à noter qu'après séchage de l'élastomère à 70°C, des cristaux blancs apparaissent à la surface du polymère. Ces cristaux proviennent de la décomposition de l'électrolyte à base de LiPF₆ en présence d'humidité. En effet, celui-ci se décompose en HF, PF₅, POF₃ à l'état de gaz et en LiF à l'état solide [1]. C'est pour cette raison que certains taux d'insoluble peuvent être mesurés comme étant supérieurs à 100 %.

Afin que ces cristaux LiF faussent le moins possible nos résultats, les échantillons ont été immergés dans l'eau à 70°C durant 24h. La masse finale prise en compte pour le calcul du taux d'insoluble correspond donc à la masse de l'échantillon sec après immersion dans l'eau chaude.

Polymère	Taux de gonflement				Taux d'insoluble %			
	Température ambiante		Température = 70 °C		Température ambiante		Température = 70 °C	
	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
HNBR Therban 3467	1,7	1,7	3,8	1,8	100	100	100	100
HNBR Therban 4307	20,0	3,0	S	3,6	91,4	100	S	93,9
XNBR Perbunan X1200	-	2,0	-	4,2	-	100	-	94,3
XNBR Perbunan 2890	-	2,4	-	2,9	-	94,4	-	95,6

Tableau II.2 : Taux de gonflement et d'insoluble à l'électrolyte des liants candidats

La première observation est que le taux d'acrylonitrile contenu dans le HNBR influence considérablement les interactions élastomère-électrolyte (traduit par le taux de gonflement) d'une part et la stabilité chimique à l'électrolyte (traduit par le taux d'insoluble) d'autre part. En passant de seulement 34 % d'ACN à 43 % d'ACN, le taux de gonflement à l'électrolyte est multiplié par 10 à température ambiante. A 70°C, le HNBR 4307 est complètement solubilisé. Ceci est dû aux variations des paramètres de solubilité (Tableau II.3). Ce paramètre caractérise la force des interactions intramoléculaires et intermoléculaires polaires, de Van der Waals, et hydrogène qui assure la cohésion du système. Le paramètre de solubilité est donc décomposé en contribution polaire δ_p , dispersive δ_d et hydrogène δ_h [2, 3].

	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})
HNBR Therban 3467	18,9	6,3	5,3	20,5
HNBR Therban 4307	19,3	7,4	5,9	21,5
Electrolyte (EC : PC = 1 : 1)	19,8	19,9	4,6	28,4

Tableau II.3 : Paramètre de solubilité des liants et de l'électrolyte

De manière générale, un solvant et un polymère ont une très bonne affinité lorsque leurs paramètres de solubilité sont proches. Dans ce cas là, le polymère se solubilise.

La contribution δ_p de l'électrolyte montre bien que celle-ci est polaire. Concernant le HNBR, c'est le groupement nitrile qui contribue à sa polarité. Ainsi, en augmentant son taux, le paramètre de solubilité du HNBR augmente pour s'approcher de celui de l'électrolyte. Leur affinité est alors améliorée. C'est la raison pour laquelle, le HNBR 4307 résiste moins à l'électrolyte que le HNBR 3467.

Dans un deuxième temps, l'amélioration de cette stabilité chimique par la réticulation est très bien observée. Egalement dans le cas du HNBR 4307, le taux de gonflement diminue de 20 à 3 à température ambiante lorsqu'il est réticulé et d'un état solubilisé à 3.6 à 70 °C.

Dans le cas des XNBR, la masse molaire, caractérisée ici très qualitativement par le grade, n'apporte pas de différence notable.

La conclusion principale est que le HNBR 3467 semble être le meilleur candidat. Son taux de gonflement à l'électrolyte de 1.7 est relativement faible et reste raisonnable même à 70 °C. Ce léger gonflement est avantageux puisqu'il contribuera à une meilleure conductivité ionique de l'électrode. De plus et pas des moindre, il est totalement insoluble dans l'électrolyte, également à 70 °C. Enfin, ces résultats montrent qu'une étape de réticulation n'est pas forcément indispensable à l'utilisation de cet élastomère comme liant. Ceci simplifiera la mise en œuvre de l'électrode.

Cette première étude nous a permis de sélectionner notre liant, le HNBR Therban 3467, sur ces propriétés de stabilité chimique à l'électrolyte. Cependant, celui-ci doit également être stable électrochimiquement.

I.2 La stabilité électrochimique à l'électrolyte du liant

Le liant des électrodes doit être stable dans la plage d'électroactivité du solvant, c'est-à-dire avoir aucune activité électrochimique, dans une gamme de potentiels la plus large possible, malgré le milieu très réactif.

I.2.1 Matériels et méthodes

Le test de stabilité électrochimique a été réalisé par la société SAFT, partenaire du projet.

Un film du liant HNBR Therban 3467, d'une centaine de micromètre, est placé au sein d'un système dit « pile bouton », en présence d'électrolyte (Figure II.3). Le liant constitue l'électrode positive tandis qu'une électrode de lithium métallique constitue l'électrode négative. Un balayage de potentiel, de 0,5 à 4,5V / $E_{Li^+/Li}^{\circ}$ est ensuite appliqué entre les deux bornes de la pile (positive et négative). Le courant circulant à travers ces deux électrodes est alors mesuré. Il s'agit d'une mesure voltamétrique.



Figure II.3 : Constituant de la pile bouton

En l'absence de réactions, seul un courant résiduel très faible (capacitif) est observé. Si une activité rédox a lieu : oxydation ou réduction du liant, un courant dit faradique est observable sous forme d'un pic. La température favorisant ce type de réaction, le liant doit également être électrochimiquement stable en cas de surchauffe de la batterie. Les tests ont alors été réalisés à 60 °C.

I.2.2 Résultats et discussion

La Figure II.4 correspond au diagramme voltammétrique $I = f(V)$ du liant HNBR T3467 ainsi que du substrat Al collecteur de courant usuellement employé. Ce dernier sert de référence. La réponse électrochimique du liant et du substrat collecteur sont quasi-identique dans la gamme de potentiel 0,5 – 4,5 V / $E_{Li^+/Li}^{\circ}$. Les pics d'oxydo-réduction observés ont une intensité extrêmement faible et sont considérés comme négligeables. En effet, l'aluminium est le collecteur de choix utilisé comme substrat de cathode depuis les débuts de la batterie Li-ion.

Le liant HNBR T3467 peut donc être considéré comme électrochimiquement stable à l'électrolyte jusqu'à 4,5 V. Ce qui est largement suffisant puisque les potentiels d'un certain nombre de matériaux actifs de la cathode restent inférieurs à 4 V comme le montre le Tableau II.4.

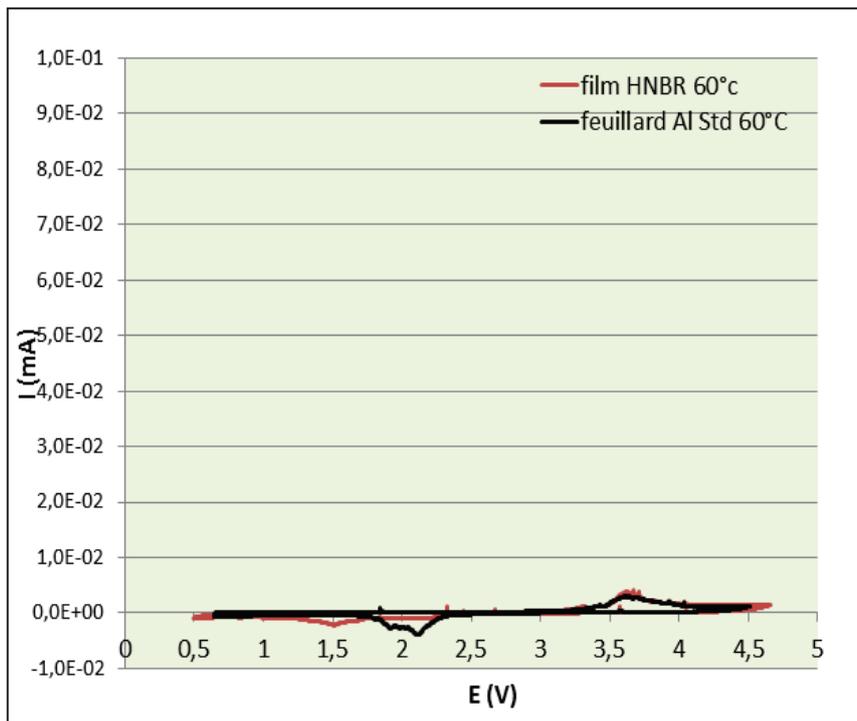


Figure II.4 : Diagramme voltammétrique $I=f(V)$ du liant HNBR 3467

Matériaux	Potentiel moyen (V)
LiFePO ₄	3.5
LiNiO ₂	3.8
LiCoO ₂	3.9
LiMn ₂ O ₄	4.1

Tableau II.4 : Potentiel moyen des matériaux actifs de cathode usuels

I.3 Elaboration par voie sèche de l'électrode

Les premières formulations ont été réalisées à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600 (Figure II.5(a)). Ce mélangeur a une capacité de 60 cm³. Il est constitué de 2 pales ou communément appelées « rotor » ayant un profil bien défini. L'introduction des éléments se fait par la cheminée « C ». Le taux de remplissage est de 80-85%. La vitesse de rotation des pales est parfaitement contrôlée. Pour améliorer la qualité du mélange, les éléments sont introduits en « sandwich » (polymère-charges-polymère-charges-polymère) en commençant et terminant par le polymère.

Ce dispositif est chauffé électriquement dans un domaine de température allant de 30°C à 400°C et peut être refroidi par air comprimé. Différents thermocouples permettent de connaître les températures régnant dans le mélangeur dont un, émergeant au centre de la chambre de mélange entre les deux pales, est destiné à la mesure de la température de la matière. Muni du logiciel d'acquisition Polylab V4-1, cet appareil permet la mesure du couple induit par la matière qui traduit le comportement rhéologique du polymère ou du mélange présent dans la chambre. Le taux de cisaillement dépend fortement de la géométrie des rotors.

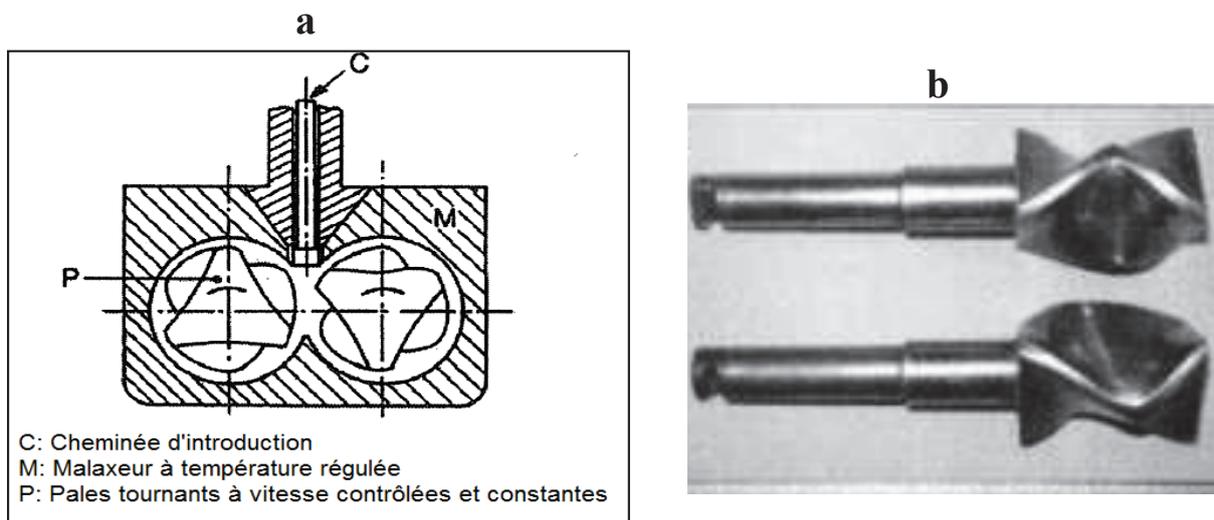


Figure II.5 : (a) Illustration du mélangeur interne Haake, (b) Rotor type « Roller »

Plusieurs travaux portant sur le lien entre la géométrie des rotors et la qualité du mélange ont été réalisés [4-8]. Dans notre cas, les rotors employés sont de type Roller (Figure II.5(b)).

La cathode est alors élaborée selon le protocole suivant (Figure II.7):

- 1) La matière active LiFePO_4 , l'agent conducteur et le liant HNBR Therban 3467 sont introduit dans le mélangeur interne selon la composition détaillée dans le Tableau II.5. Le taux de remplissage est de 80-85%. La vitesse de rotation des pales est fixée à 50 tr/min. La température de consigne du mélange est de 140 °C. Cependant un auto-échauffement par dissipation visqueuse dû au fort taux de charge entraîne une température de mélange pouvant atteindre 200°C. Cet auto-échauffement est problématique car il est difficilement contrôlable si ce n'est en modifiant la vitesse de rotation des pales au cours du mélange. Ceci n'est pas envisageable industriellement. Il doit donc être pris en compte au préalable, avec une certaine marge de sécurité. En effet, dans le cas d'une température de mélange trop élevée, le liant est susceptible de se dégrader, dégradation conduisant à sa réticulation voire le grillage.
- 2) Le mélange MCL est ensuite calandré à 50 °C afin d'obtenir un film d'épaisseur d'environ 250 μm .
- 3) Le film est enfin adhérent au substrat collecteur par pressage à 150 °C sous 50 bars durant 120 s.

Lorsque l'on refroidit la cathode à T° ambiante, une certaine pression doit être exercée sur celle-ci afin de la maintenir parfaitement plane.

En effet, lorsque le liant HNBR passe d'une température élevée (150°C dans notre cas) à la température ambiante, il se produit un phénomène physique de retrait. Or, le substrat d'aluminium n'est pas sujet à ce phénomène. Il ne pourra donc pas suivre cette rétractation et la cathode va alors se courber (Figure II.6).



Figure II.6 : Schéma de la courbure de la cathode due au retrait du polymère

De plus, le coefficient de dilatation de l'aluminium est largement inférieur à celui de l'élastomère. Il y a donc un risque de « craquage » de l'aluminium durant la presse à chaud. La pression et le temps de presse doivent donc être optimums pour éviter ce phénomène.

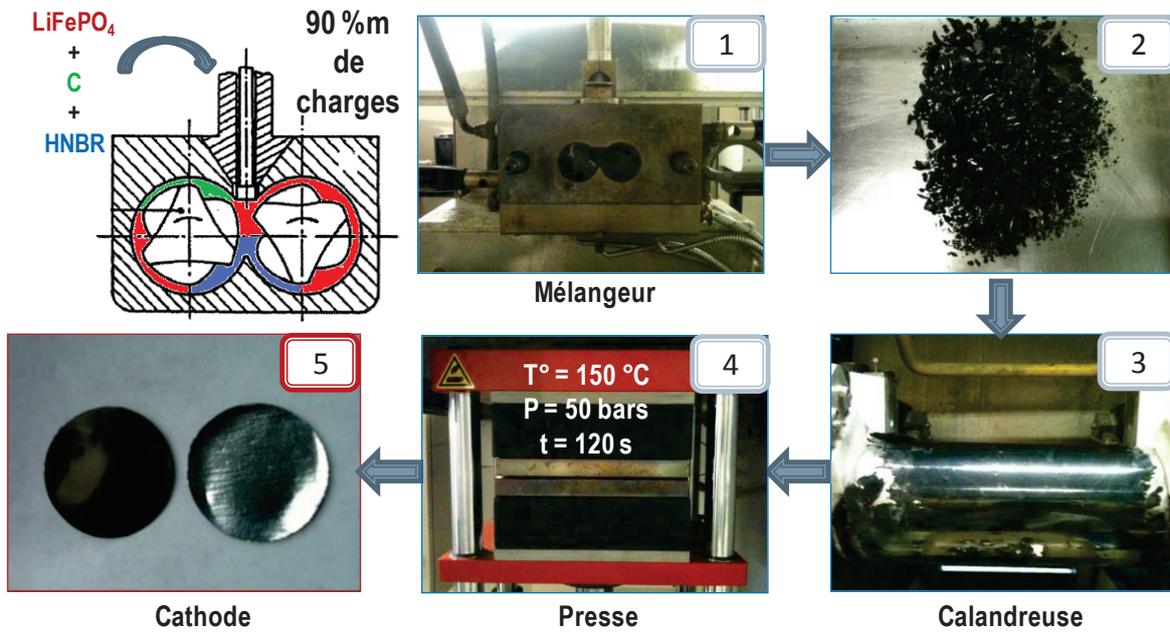


Figure II.7 : Procédé d'élaboration de la cathode par voie sèche

CATHODE						
LiFePO₄ (d= 3,57 g/cm³) : CB (d= 1,9 g/cm³) : HNBR (d= 0,95 g/cm³)						
%massique			%volumique			%v de charges
LiFePO ₄	CB	HNBR	LiFePO ₄	CB	HNBR	charges
87	3	10	66,8	4,3	28,9	71,1
82	8	10	60,9	11,2	27,9	72,1

Tableau II.5 : Composition des cathodes réalisées par voie sèche

La composition des électrodes élaborées est choisie arbitrairement, respectant cependant l'objectif principal fixé qui est d'élaborer une électrode dont le taux de matière active est supérieur à 80 % massique.

A titre indicatif, selon la quantité massique d'agent conducteur, une électrode usuelle réalisée par voie solvant contient plus de 80 % volumique de charge. Ce taux justifie principalement la complexité du challenge.

La composition des deux électrodes réalisées (électrode MCL 1 : 87-3-10, électrode MCL 2 : 82-8-10) est vérifiée par analyse thermogravimétrique sous air (Figure II.8). La température varie de l'ambiante à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

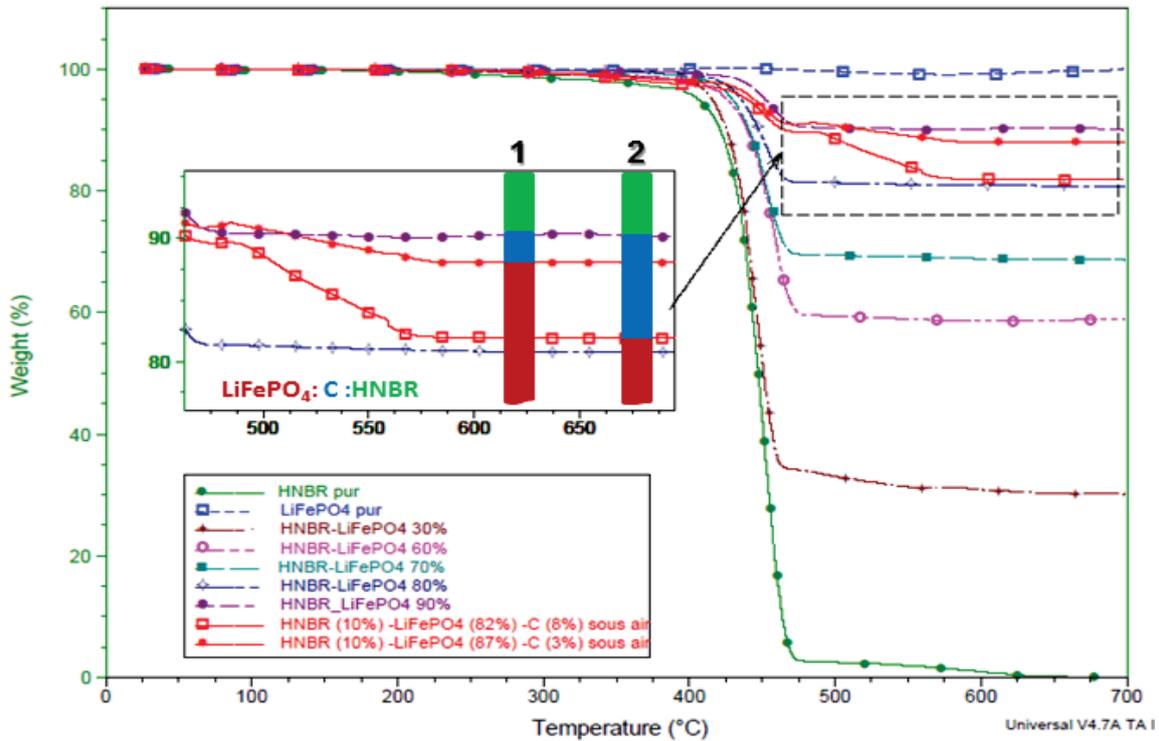


Figure II.8 : ATG des électrodes réalisées (MCL1 87-3-10 et MCL2 82-8-10)

La première dégradation, aux alentours de 450 °C, est celle du liant. Ensuite, une deuxième variation de masse apparaît aux alentours de 550 °C qui correspond à la dégradation du CB. Enfin, le plateau final correspond au taux massique de matière active LiFePO₄ contenu dans l'électrode.

I.4 Conclusion

La stabilité chimique du liant a été vérifiée par le test de gonflement et d'insoluble dans l'électrolyte. Ce dernier a permis de valider la compatibilité chimique du HNBR Therban 3467 avec un électrolyte de référence composée de carbonate (EC, PC et DMC) et d'un sel de lithium (LiPF_6).

En effet, ce polymère est insoluble dans l'électrolyte à température ambiante et également à 70 °C. Il présente un léger gonflement de 1,7, une étape supplémentaire de réticulation n'est donc pas indispensable. Ce gonflement paraît suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de risque de dépercolation des charges lorsqu'il sera employé en tant que liant, en présence de la matière active et de l'agent conducteur. Cependant ce taux de gonflement est assez élevé pour favoriser la conduction ionique au sein de l'électrode.

La stabilité électrochimique de ce liant à quant à elle a été étudiée par voltammétrie en pile bouton, en présence du même électrolyte de référence. Cette étude a montré qu'aucune réaction de type oxydo-réduction n'avait lieu au sein du HNBR Therban 3467 dans une gamme de potentiel de 0,5 à 4,5V / $E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}}$. Ceci prouve donc sa stabilité électrochimique à l'électrolyte dans cette gamme. Ces propriétés font de ce polymère le liant de référence de notre étude.

Une fois le liant sélectionné, des électrodes de compositions massiques $\text{LiFePO}_4\text{-CB-HNBR}$ 83-7-10 et 82-8-10 ont été réalisées entièrement par voie sèche, d'une épaisseur d'environ 250 μm . Ces premiers essais sont très prometteurs puisqu'ils prouvent la faisabilité du projet du moins en termes de concentration des charges. En effet, le taux volumique de charges de nos électrodes (70 % volumique) est très largement supérieur aux taux atteints par les différents concurrents industriels.

Une des propriétés principales d'une cathode est sa conductivité électrique. La seconde étape consiste donc à sélectionner l'agent conducteur nous permettant de répondre aux attentes du cahier des charges.

II. Le choix de l'agent conducteur

L'agent conducteur assure le déplacement des électrons au sein de l'électrode, de la matière active au substrat collecteur lors de la charge de la batterie et inversement lors de la décharge. Les électrons doivent pouvoir circuler librement, avec la résistance la plus faible possible. Cette propriété de l'électrode doit être obtenue avec une concentration en agent conducteur minimisée au maximum. En effet, seule la matière active contribue à l'apport d'énergie. Sa concentration dans l'électrode doit donc être la plus élevée possible.

De plus, une trop forte quantité en agent conducteur contribuerait à une augmentation des réactions parasites et donc à une baisse de la durée de vie de la batterie en cas d'impuretés présentes dans l'agent (cf. chap. I part. II.1).

II.1 Matériels et méthodes

Le choix de l'agent conducteur repose sur deux propriétés :

- Le seuil de percolation : Il définit la concentration en charge à partir de laquelle le composite devient électriquement conducteur. Il dépend principalement du facteur de forme de la charge. Dans notre cas, ce seuil de percolation doit donc être le plus faible possible.
- La conductivité électrique du composite après la percolation : Cette propriété va dépendre principalement de la qualité de l'agent conducteur (nature, pureté,...)

Comme expliqué dans le chapitre I partie II.1, pour des raisons de coût et de sécurité, l'agent conducteur est principalement le noir de carbone. En effet, les nanotubes de carbone ont prouvé leur efficacité dans le domaine des batteries Li-ion mais sont d'un coût relativement élevé et nécessitent pour les manipuler un dispositif de sécurité bien défini, qui peut s'avérer contraignant.

II.1.1 Les matériaux

Notre étude a porté sur trois types de noir de carbone (CB) et à titre comparatif sur un type de nanotubes de carbone (CNT). Le choix s'est axé sur des charges communément employées dans le domaine des batteries Li-ion. Les caractéristiques de ces différentes charges sont détaillées dans le Tableau II.6.

	CB Ensaco 250P	CB C-ENERGY C45	CB C-ENERGY C65	CNT Nanocyl -7000
Densité (g/cm³)	1.9	1.9	1.9	1.8
Surface spécifique (m²/g)	62	45.1	63.4	250-300
Pureté (%)	98	>99	>99	90

Tableau II.6: Propriétés des charges conductrices

II.1.2 L'élaboration des composites

Des composites de type Matrice-CB et Matrice-CNT ont alors été élaborés en variant le taux de CB et de CNT (Tableau II.7). La matrice correspond au polymère sélectionné comme liant, le HNBR Therban 3467. Les mélanges sont réalisés à l'aide d'un mélangeur interne de type Haake dans les mêmes conditions d'élaboration de la cathode.

HNBR-Charge conductrice			
CB		CNT	
%m	%v	%m	%v
10	5	2	1
15	8	3	1,5
20	11	4	2
30	18	6	3
50	33	8	4
		10	5

Tableau II.7: Concentration en charge des composites

Une fois le mélange réalisé, un film d'épaisseur 200-300 µm est obtenu par pressage à 170°C durant 2 min (30s à 15 bars puis 30s à 50 bars et enfin 90s à 100 bars). La composition des composites est vérifiée par analyse Thermogravimétrique (Figure II.9). Elle montre une incertitude de composition moyenne d'environ 1 % massique.

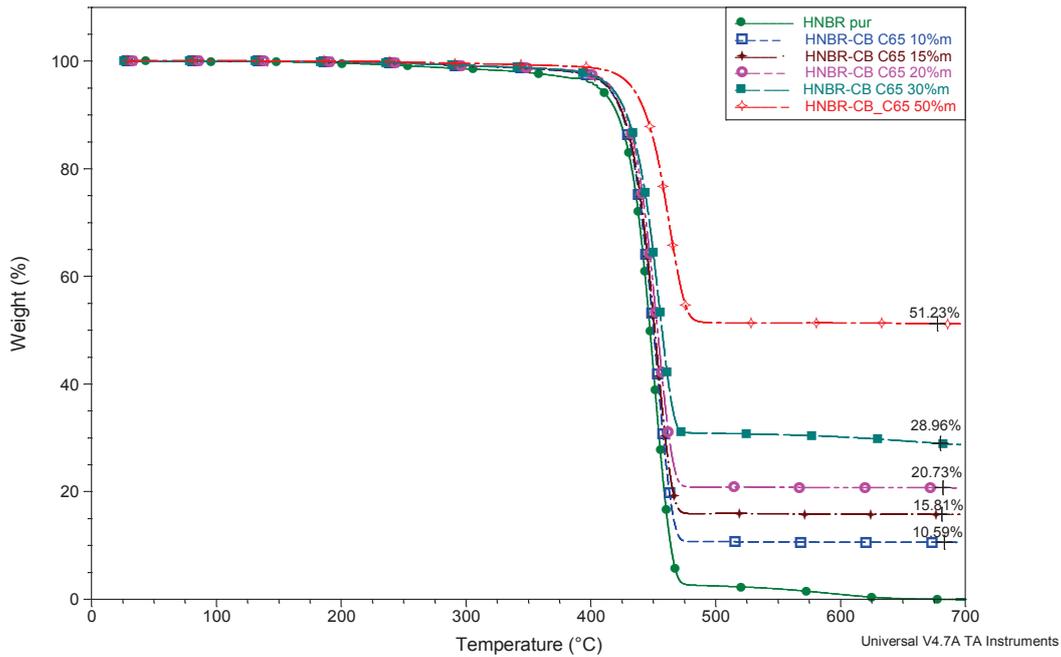


Figure II.9: Analyse Thermo-Gravimétrique du composite HNBR-CB C65

Les mesures de conductivité électrique sont réalisées par spectrométrie diélectrique (NOVOCONTROL) sur des échantillons de 22 mm de diamètre. L'échantillon est placé entre deux électrodes en laiton. Le principe de mesure, présenté dans la Figure II.10, consiste à appliquer une tension sinusoïdale d'amplitude 1 V entre ces deux électrodes et de mesurer le courant de sortie en fonction de la fréquence du signal.

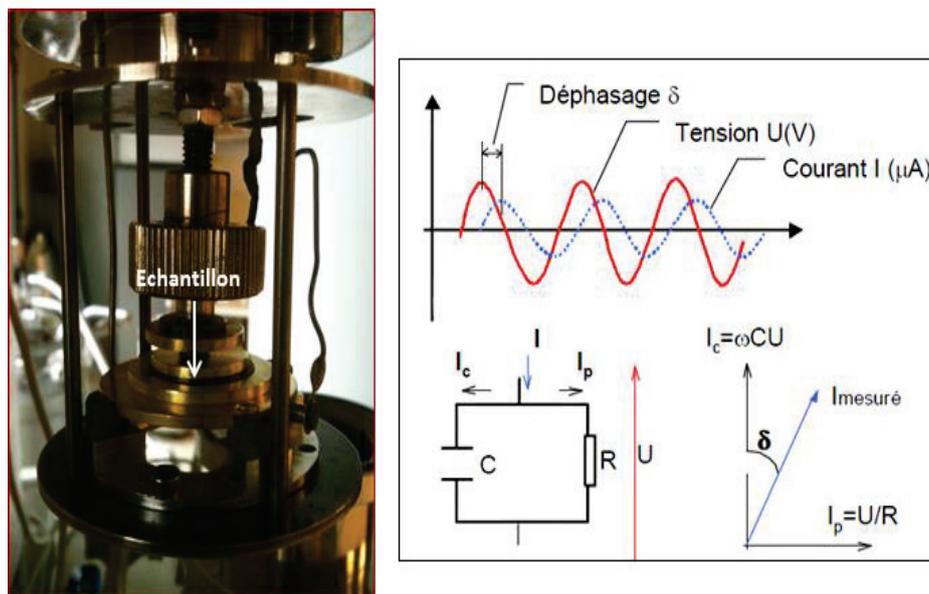


Figure II.10 : Principe du spectromètre diélectrique

La permittivité du film est déterminée à partir de sa capacité et de l'angle de déphasage entre le signal d'entrée et le signal de sortie :

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq. II.3}$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Eq. II.4}$$

Avec ε' : Partie réelle de la permittivité relative

ε'' : Partie imaginaire de la permittivité relative (facteur de perte)

C : Capacité du matériau (F)

C_0 : Capacité d'un condensateur plan à vide (F)

δ : Angle de perte

A partir du facteur de perte (ε''), de la fréquence du signal (f) et de la permittivité du vide (ε_0), la conductivité alternative σ_{ac} est déterminée par la relation suivante [9] :

$$\sigma_{ac} = \varepsilon'' \times \varepsilon_0 \times 2\pi f \quad \text{Eq. II.5}$$

Avec ε_0 : Permittivité du vide = $8,854.10^{-12}$ F.m⁻¹

Avant la percolation des charges conductrices, cette conductivité est faible et seulement liée aux variations de l'orientation des dipôles présents dans la matrice suivant la direction du champ électrique appliqué.

La percolation électrique est observée lorsque la conductivité alternative augmente brusquement et devient indépendante de la fréquence du signal. Dans ce cas là, la conductivité électrique correspond au transfert d'électrons entre les deux électrodes, à travers le réseau de charge conductrice formé. Cette conductivité est noté σ_{dc} et correspond à la conductivité électrique continue. Ceci peut être expliqué par la relation suivante [10-15] et le Tableau II.8 :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + 2\pi f \varepsilon'' \quad \text{Eq. II.6}$$

Avec σ_{dc} : Conductivité électrique continue (S/m)

II.2 Résultats et discussion

L'évolution de la conductivité σ_{ac} avec la fréquence du signal et le taux de charges est présentée dans la Figure II.11.

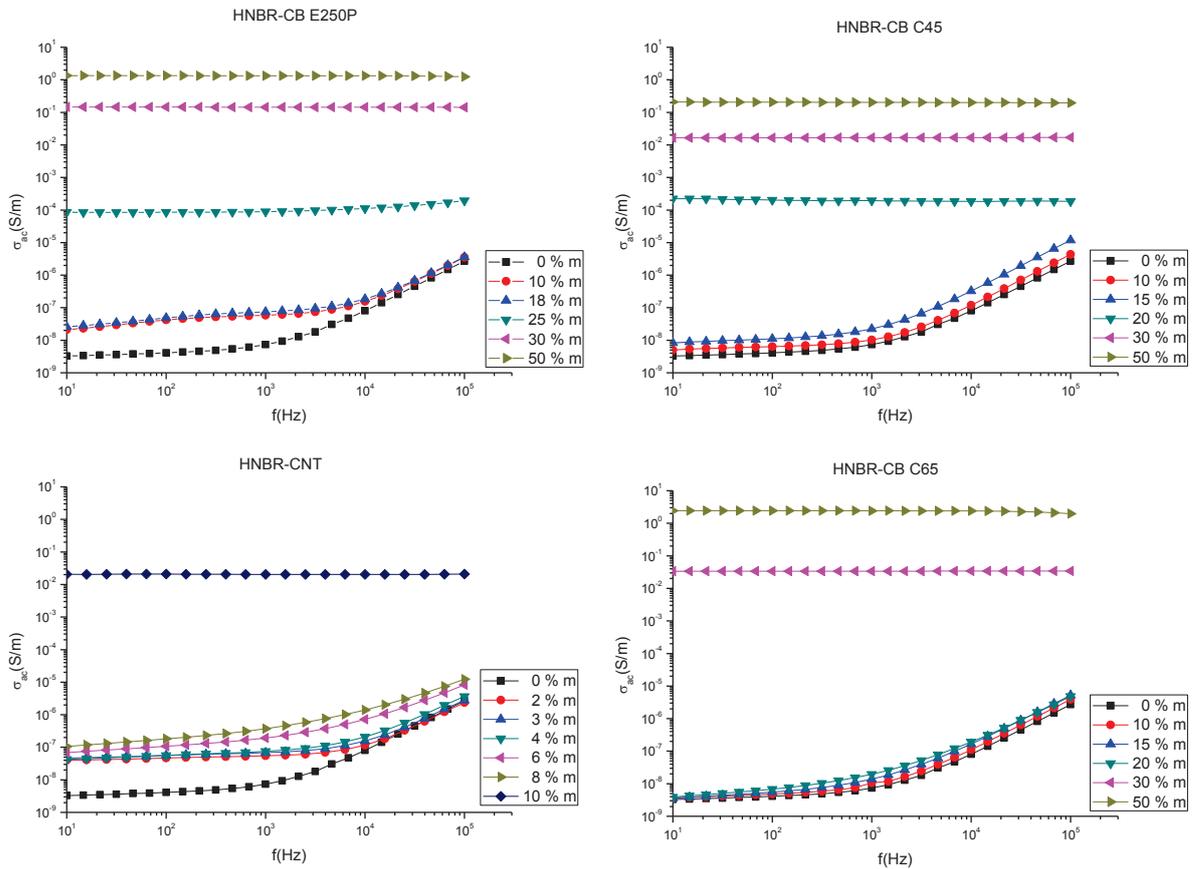


Figure II.11 : Evolution de la conductivité σ_{ac} avec la fréquence du signal et le taux de charges

Avant la percolation des charges	Après la percolation des charges
$\sigma_{ac} = \sigma_{dc}$ lorsque $f \rightarrow 0$ (très faible)	$\sigma_{ac} = \sigma_{dc}$

Tableau II.8 : Relation entre σ_{ac} et σ_{dc}

Ainsi, le seuil de percolation électrique est déterminé en traçant la variation de la conductivité σ_{dc} en fonction du taux de charge volumique (Figure II.12). Celui-ci correspond au taux à partir duquel la conductivité σ_{dc} augmente brusquement.

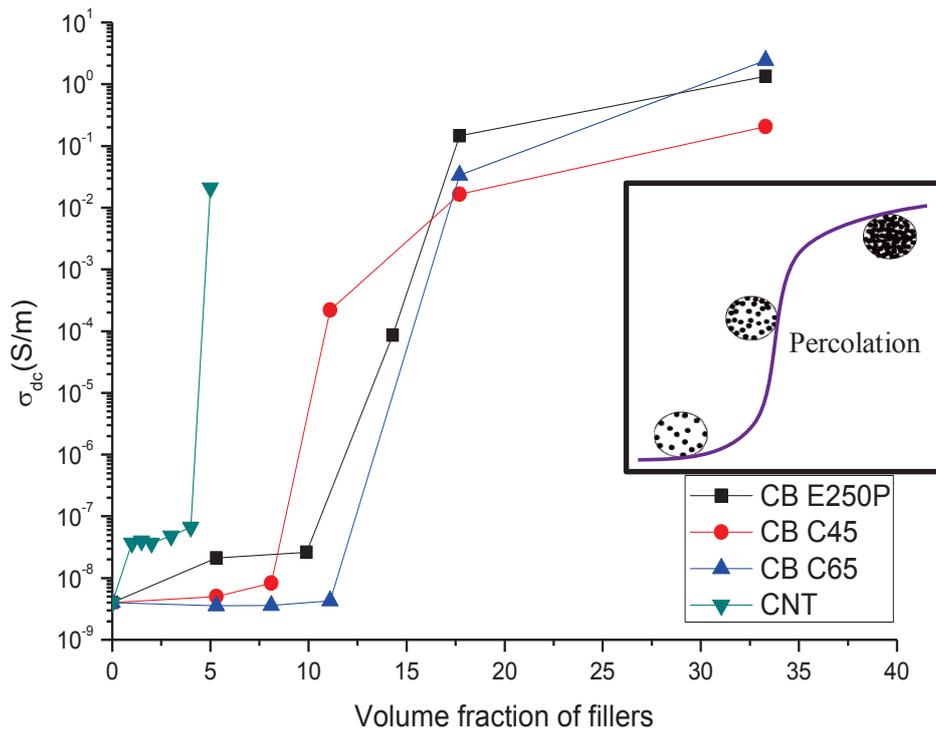


Figure II.12: Evolution de la conductivité électrique σ_{dc} en fonction du taux de charges des composite HNBR-Agent Conducteur.

Les valeurs des seuils de percolation et des conductivités σ_{dc} après percolation sont affichées dans le Tableau II.9.

	CB Ensaco 250P	CB C-ENERGY C45	CB C-ENERGY C65	NTC Nanocyl -7000
Seuil de percolation (%v)	14	10	14	5
Conductivité après percolation à 18%v (S/m)	0.145	0.017	0.035	Non mesurée

Tableau II.9: Propriétés électriques des composites en fonction de la charge conductrice

Parmi ces charges, en terme de conductivité électrique, le nanotube de carbone Nanocyl 7000 est celui qui confère à notre matrice les meilleures propriétés, comme attendu. Son seuil de percolation est très faible de part ça surface spécifique élevée et son facteur de forme.

Pour les CB, le seuil de percolation le plus bas est obtenu avec le C-ENERGY C45. Cependant, sa conductivité après percolation est beaucoup plus faible que l'Ensaco 250P et le C-ENERGY C65. Ces deux derniers semblent conférer les mêmes propriétés électriques à la matrice. Ceci étant dit, d'après Spahr *et al* [16], le C65 est plus adapté pour des applications électrochimiques de part son faible taux en fer et autres impuretés. En effet, à cause de ces impuretés, peuvent apparaître des réactions parasites de type oxydo-réduction réduisant les performances de la batterie.

Le choix final a donc porté sur le noir de carbone C-ENERGY 65. En effet, la différence de seuil de percolation avec le C45 est moins conséquente que la différence de conductivité après la percolation puisqu'au sein de la cathode, la matière active jouera également le rôle d'agent percolant. Effectivement, en présence des particules de matière active et du volume qu'elles occupent dans la formulation, les seuils de percolation seront plus faibles (principe de double percolation expliqué dans le chapitre I).

II.3 Conclusion

L'agent conducteur doit assurer le transfert d'électrons avec la plus faible résistance et ceci avec un taux, au sein de la cathode, relativement bas. Cette caractéristique est définie par le seuil de percolation électrique et la conductivité après percolation. Plusieurs matériaux ont donc été étudiés et comparés selon ces deux propriétés. De plus, l'agent conducteur doit contenir très peu d'impureté, ces dernières pouvant créer des réactions parasites réduisant les performances de la batterie.

Ainsi, en réalisant des composites HNBR-CB selon 3 types de CB, nous avons démontré que le CB C-ENERGY 45 permettait d'obtenir une percolation électrique au taux le plus faible. Cependant, il fournit une conductivité électrique après percolation relativement basse par rapport à ses concurrents. De plus, il possède le taux d'impureté le plus élevé. L'ENSACO 250P et le CB C-ENERGY 65 apportent, quant à eux, les mêmes performances électriques à la matrice. Le seuil de percolation et la conductivité électrique après percolation semblent similaires. Ceci étant dit, pour des raisons de pureté et de stabilité électrochimique, le CB C-ENERGY 65 conviendrait le mieux à nos attentes. Le choix final a donc porté sur ce dernier.

III. Caractérisation des électrodes

III.1 La conductivité électrique

III.1.1 L'électrode

Dans un premier temps, c'est la conductivité électrique des mélanges MCL sans substrat collecteur qui a été mesurée. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.10.

LiFePO ₄ -CB-HNBR		
Composition massique (%)	87-3-10	82-8-10
Conductivité électrique (S/m)	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,12
Résistance électrique (Ω)	$5 \cdot 10^5$	38
Résistance électrique : Unité SAFT ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$)	660	0,09

Tableau II.10 : Conductivité électrique des électrodes réalisées

D'après le partenaire du projet, la SAFT, une électrode usuelle réalisée par voie solvant doit avoir une résistance électrique comprise entre 0.3 et 0.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$. Il apparaît donc que 3 %m d'agent conducteur au sein de l'électrode ne suffisent pas à une bonne conduction des électrons. L'électrode de composition massique LiFePO₄-CB-HNBR 82-8-10 semble quant à elle parfaitement répondre au cahier des charges en terme de conductivité électrique. Cependant, en présence du substrat Al collecteur de courant, cette conductivité est beaucoup plus faible. Ceci a été mis en évidence en mesurant la résistance ohmique d'une électrode avec et sans substrat collecteur à l'aide d'une unité de source et de mesure Keithley 237. Le principe de la mesure consiste à placer l'échantillon entre deux électrodes, à faire varier la tension entre celles-ci de 1 à 5V et à mesurer l'intensité du courant traversant l'échantillon.



Figure II.13 : Etude de la variation de la conductivité du mélange MCL 82-8-10 en présence du substrat Al (1 : Cathode (MCL+Al), 2 : Mélange MCL)

Dans ce cas là, la conductivité électrique observée résulte uniquement du transfert d'électrons à travers l'échantillon contrairement à la mesure par spectrométrie diélectrique. La Figure II.14 montre l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Le Tableau II.11 présente les valeurs de conductivité des électrodes.

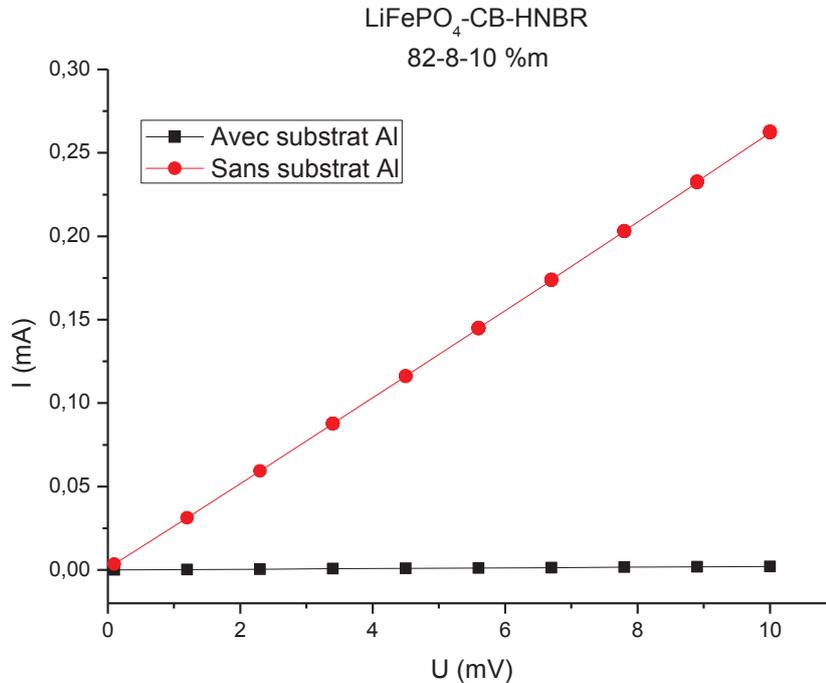


Figure II.14 : Evolution de la résistance ohmique de l'électrode avec le substrat collecteur Al

	MCL	MCL sur substrat Al
Résistance (Ω)	38	4100
Conductivité (S/m)	0,12	0,002

Tableau II.11 : Variation de la conductivité du mélange MCL en présence du substrat Al

Cette différence de conductivité entre le mélange seul et le mélange en présence du substrat Al, c'est-à-dire la cathode, est due soit à la démixtion/séparation de phase dans le liant soit à la migration de chaînes (masse molaire faible telle que des paraffines) vers une surface métallique chaude [17]. Elle apparaît donc dès l'étape de calandrage et est sûrement accentuée à l'étape d'adhésion du mélange MCL au substrat par pressage à chaud. Cette phase formerait alors une barrière isolante augmentant ainsi la résistance de contact. Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface du système MCL nous a permis de mettre en évidence la présence de cette phase telle un film isolant (Figure II.15).

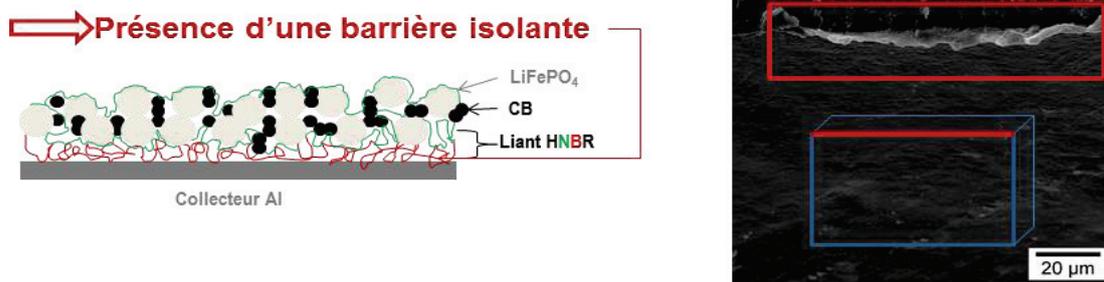


Figure II.15 : Analyse de la migration des chaînes du liant à la surface par MEB

Plus la quantité de liant dans la cathode est élevée, plus ce phénomène est accentué et moins bonne sera la conductivité électrique. Or, l'adhésion mélange-substrat et la flexibilité du système est améliorée avec le taux de liant. De plus, l'épaisseur de l'électrode atteinte dépend de la mobilité du système lors du pressage à chaud. Elle doit être d'environ 100 à 150 μm . Un taux de liant élevé est là encore favorable à cette dernière.

Il nous faut donc trouver la composition optimale nous permettant d'avoir une bonne conductivité électrique, une bonne adhésion, une bonne flexibilité et une bonne épaisseur.

Pour combattre l'effet de la couche isolante, dont la formation paraît difficile à prévenir, le taux d'agent conducteur semble donc devoir être vu à la hausse. Ceci revient donc à diminuer le taux de matière active qui doit être supérieur à 80 %m, taux que l'on s'est fixé de manière optimiste.

Fort heureusement, la résistance de contact MCL - substrat peut être fortement réduite en fonctionnalisant la surface du substrat. Dans le cadre du projet FUI, un de nos partenaires HEF était en charge de la fonctionnalisation des collecteurs aluminium.

III.1.2 Le substrat collecteur de courant

Pour rappel, le matériau de référence des substrats de cathode est l'aluminium. Il fait la liaison entre le mélange Matière active - agent Conducteur - Liant (MCL) et le système extérieur. Il assure la collecte des électrons provenant de la matière active lors de la charge et de l'anode lors de la décharge. Le substrat doit donc, tout comme le liant, être électrochimiquement stable. De plus, la nature de sa surface doit permettre une bonne adhésion et une faible résistance de contact avec le système MCL. Or il est connu que l'aluminium est un matériau qui s'oxyde extrêmement rapidement pour former à sa surface une couche d'alumine Al_2O_3 .

Cette couche protectrice est malheureusement électriquement isolante. Ainsi, le partenaire du projet HEF s'est proposé de revêtir l'aluminium par une couche de TiB₂.

Connu pour sa stabilité chimique à l'environnement et son excellente résistance mécanique [18], le composé TiB₂ est également un très bon conducteur électrique [19]. Après un décapage ionique de la surface d'aluminium afin d'éliminer l'alumine, le dépôt de TiB₂ est réalisé sous 5.10⁻³ mbar à 100 °C. Les échantillons varient selon le temps de décapage, la vitesse et le temps de dépôt.

Réf	Epaisseur TiB ₂ nm	R _□ Ω	Résistivité R _□ xEp μΩ.cm
GPH001	340	70	2380
GPH002	50	1700	8500
GPH002b	65	630	4095
GPH003	160	200	3200
GPH004	280	70	1960
GPH005	400	70	2800
GPH006	450	40	1800
GPH007	80	250	2000
GPH008	18	860	1548
GPH015	100	53	530
GPH016	100	53	530
GPH017	100	53	530

Tableau II.12 : Protocole du revêtement TiB₂ sur substrat d'aluminium (essai 1) (HEF)

Les premiers essais ont été réalisés avec le substrat de référence GPH006 sur une électrode de composition massique LiFePO₄-CB-HNBR 74-12-14 (Figure II.16). Comme expliqué, le taux d'agent conducteur a dû être revu à la hausse.

La première observation est la forte perte de conductivité électrique par l'étape de calandrage. Ceci est dû, comme expliqué, à la couche isolante formée à la surface des électrodes au contact d'une surface chaude. Cette baisse de conductivité est également très bien observée en présence du substrat collecteur Al classique. Malgré un taux d'agent conducteur de 12 %m, la conductivité reste inférieure à celle des électrodes usuelles réalisées par voie solvant. Effectivement, le phénomène de diffusion de chaînes de polymère à la surface est principalement lié aux contraintes de cisaillement lors de la mise en forme.

Il est donc quasiment absent lors d'une élaboration par voie solvant. Ainsi, la résistance de contact avec le substrat collecteur devient négligeable.

L'observation principale est la nette amélioration des propriétés électrique de l'électrode réalisée par voie sèche en présence du substrat collecteur Al fonctionnalisé TiB_2 . En effet, la conductivité électrique est multipliée par 10 par rapport à l'électrode sur substrat Al classique. La fonctionnalisation semble donc parfaitement jouer son rôle.

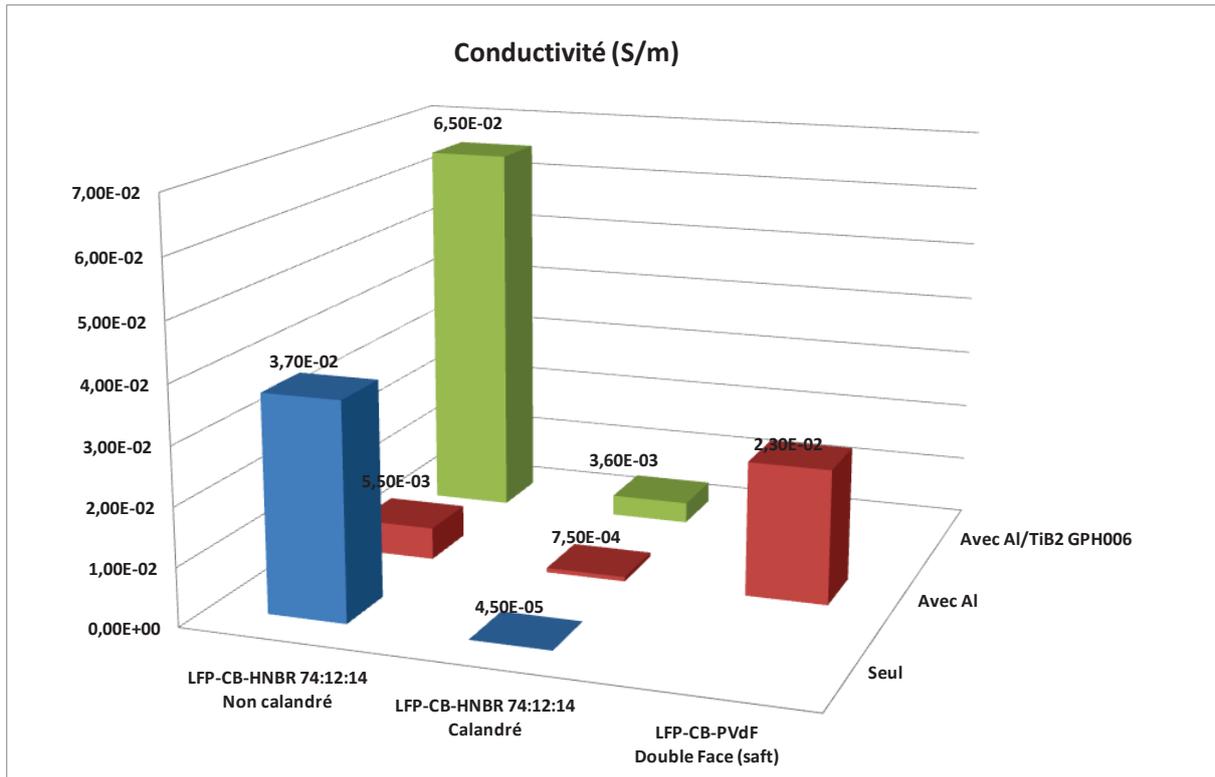


Figure II.16 : Comparaison des performances des substrats Al et Al fonctionnalisé TiB_2

Ainsi, les paramètres de dépôt de la couche de TiB_2 influençant considérablement les propriétés finales du substrat, une étude comparative des différents échantillons fournis a été réalisée. Cette étude consiste à mesurer la conductivité du composite HNBR-CB 20% sur substrat Al/ TiB_2 selon le protocole de fonctionnalisation. Les résultats sont présentés dans la Figure II.17.

Le premier constat est l'amélioration de la conductivité électrique du composite par le revêtement TiB_2 quelque soit le protocole de dépôt. Ensuite, le GPH015 semble être celui qui confère les meilleures propriétés électrique au composite. Ceci est cohérent puisque ce dernier possède la résistivité électrique la plus faible (Tableau II.12).

HEF a donc décidé de réaliser d'autres revêtements dont le protocole de dépôt se rapprocherait de ce dernier tout en espérant améliorer leurs propriétés en optimisant les conditions de fonctionnalisation (Tableau II.13).

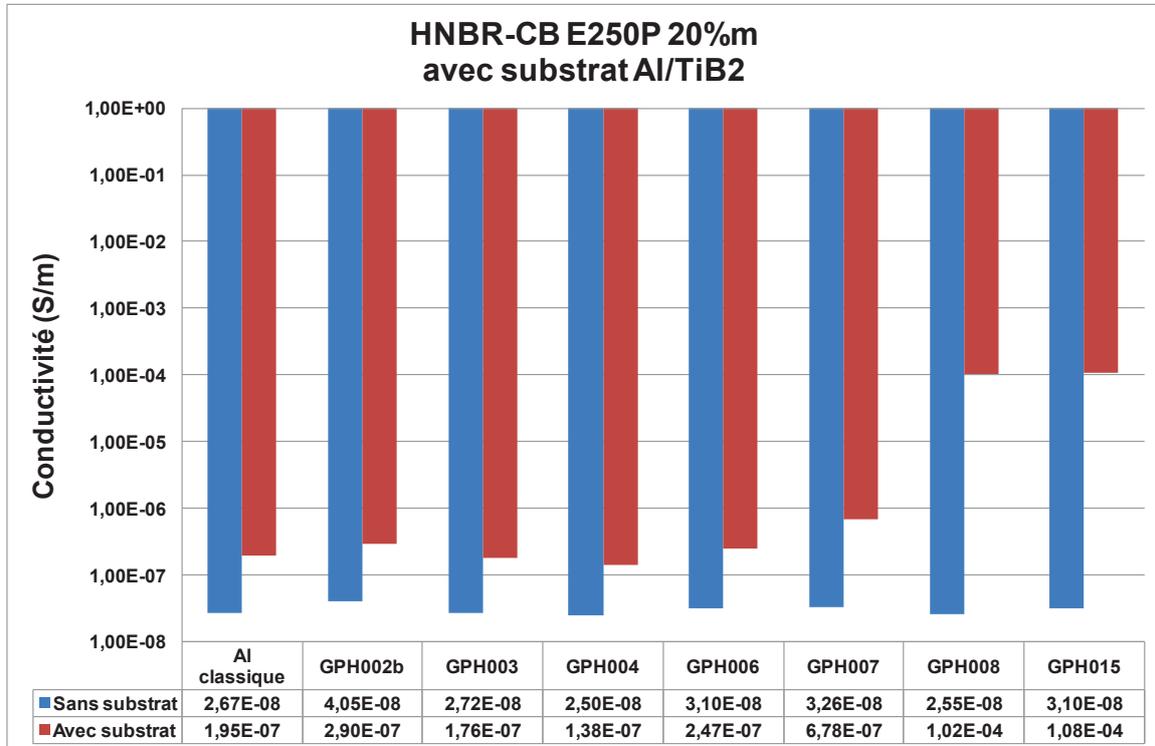


Figure II.17 : Effet du substrat Al/TiB2 sur la conductivité électrique du composite HNBR-CB 20%_m

Réf	Epaisseur TiB ₂ nm	R _□ Ω	Résistivité R _□ xEp μΩ.cm
GPH019	54	83	448
GPH020	54	83	448
GPH021	54	76	410
GPH022	54	80	432
GPH023	28	135	378
GPH024	28	128	358
GPH025	28	128	358

Tableau II.13 : Protocole du revêtement TiB₂ sur substrat d'aluminium (essai 2) (HEF)

De part leur résistivité, la gamme GPH023 à GPH025 semble être la plus séduisante. Ainsi, l'influence du substrat sur une électrode élaborée par voie sèche, de composition LFP-CB-HNBR 70-14-16 %_m, a été mis en évidence par spectrométrie diélectrique. Afin que l'électrode réponde aux objectifs en terme d'épaisseur, le taux de liant a été augmenté.

Cela nous a conduit, là encore, à diminuer le taux de matière active. La Figure II.18 compare les deux voies d'élaboration de la cathode.

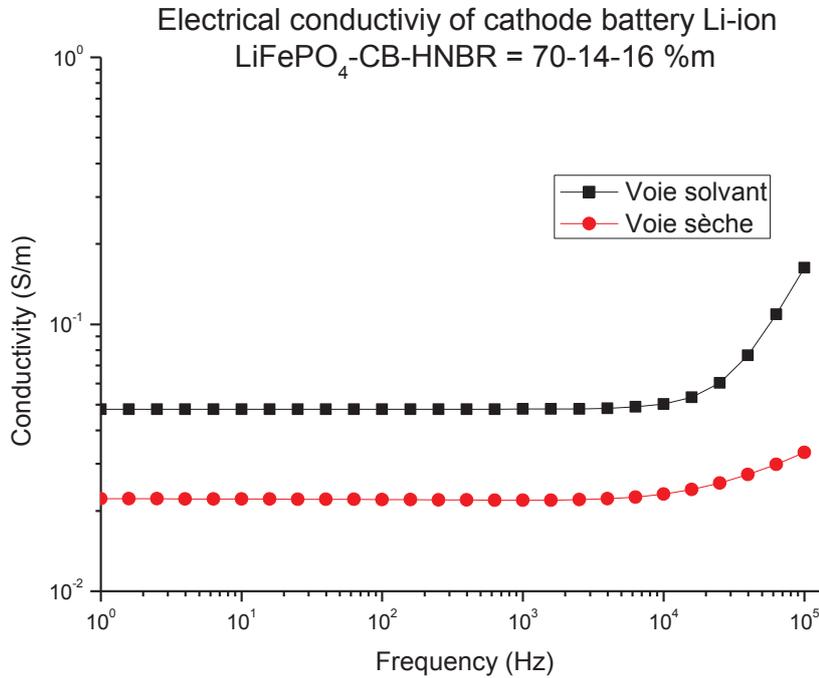


Figure II.18 : Conductivité électrique de la cathode (substrat Al coaté TiB₂)

Avec une composition identique, l'électrode élaborée par voie sèche semble désormais avoir une conductivité électrique proche de celle d'une électrode usuelle élaborée par voie solvant. Le Tableau II.14 compare les caractéristiques des électrodes selon le substrat (Al classique et Al fonctionnalisé TiB₂). La fonctionnalisation du substrat contribue à augmenter d'un rapport 10 la conductivité électrique de la cathode par rapport au substrat Al classique.

Electrode	Ancienne 82-8-10 substrat Al classique	Nouvelle 70-14-16 substrat Al/TiB ₂ GPH025
Epaisseur (µm)	250-300	150
Conductivité (S/m)	0.002	0.02
Résistance (Ω)	4100	22

Tableau II.14 : Comparaison des électrodes voie sèche selon le substrat (Al classique et Al fonctionnalisé TiB₂)

Nous avons donc pu élaborer une électrode entièrement par voie sèche (Figure II.19) et répondant à une des principales caractéristiques qui est la conductivité électrique. Cependant, afin de respecter l'épaisseur de consigne ($\approx 100 \mu\text{m}$), le taux de liant a dû être augmenté. Ainsi, afin de conserver la percolation électrique des charges, le taux d'agent conducteur a également dû être augmenté. Ceci a donc conduit à une baisse du taux de matière active à 70 %m contre un taux visé de 80 %m.

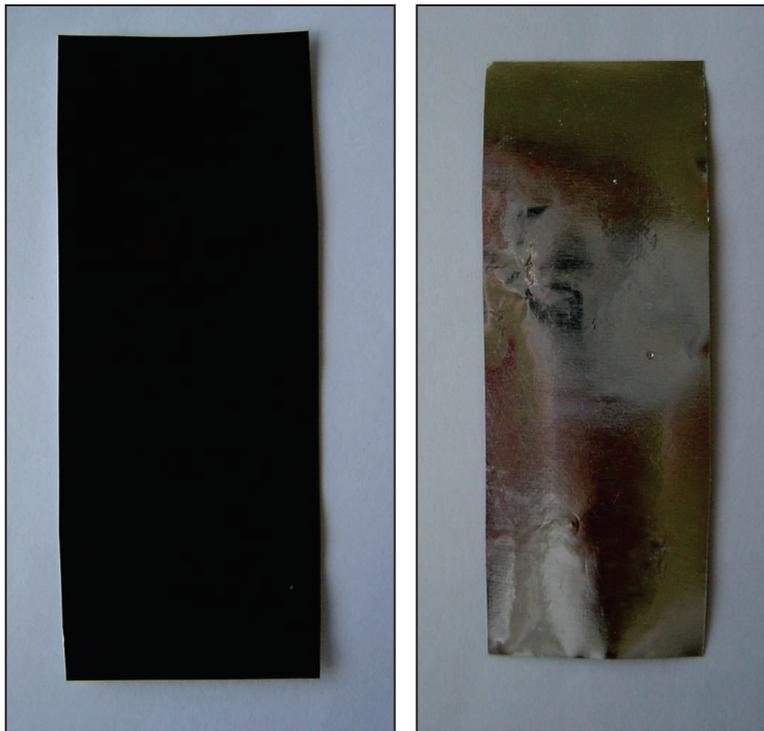


Figure II.19 : Cathode LFP-CB-HNBR (gauche coté mélange MCL et droite coté substrat Al)

L'étape suivante consiste à valider les performances électrochimiques de l'électrode en condition réelle.

III.2 Les performances électrochimiques

III.2.1 Matériels et méthodes

Tout comme la caractérisation du liant, les tests électrochimiques sont réalisés dans une cellule de laboratoire de type pile bouton CR2032 de 20 mm de diamètre et de 3,2 mm d'épaisseur (Figure II.3). Pour des raisons de stabilité chimique et électrochimique, le boîtier et la cale des cellules est en acier inoxydable. Le protocole de montage est le suivant :

- 1) Une feuille de lithium de 14 mm de diamètre est déposée sur une cale et un ressort. L'ensemble est placé dans le support anode.
- 2) Un film de séparateur, de 14 mm, en polypropylène microporeux imbibé d'électrolyte est déposé sur la feuille de lithium.
- 3) La cathode, également de 14 mm de diamètre est ensuite déposés sur le séparateur.
- 4) Enfin, une cale, un ressort et le support cathode viennent boucler le système

La Figure II.20 illustre l'intérieur d'une pile bouton une fois montée.

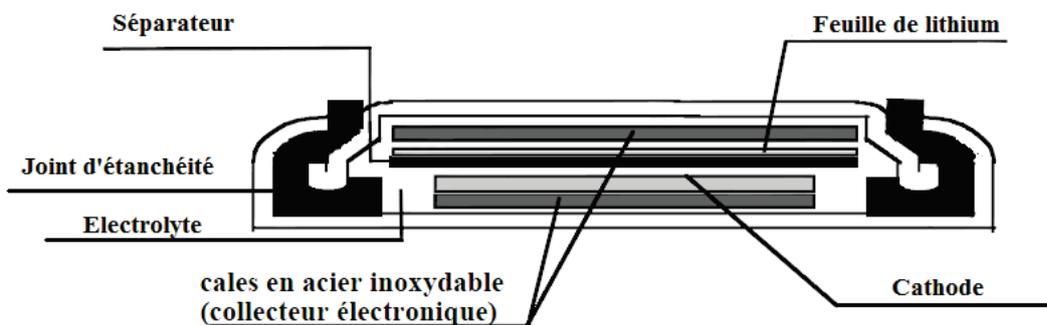


Figure II.20 : Schéma d'une pile bouton

La caractérisation électrochimique utilise généralement le potentiel et le courant comme grandeurs d'analyse. La technique employée est le cyclage galvanostatique. Cette technique consiste à charger et à décharger la batterie à un courant constant mais de sens opposé (selon la charge ou la décharge) et à suivre l'évolution de la tension en fonction du temps.

Le courant est calculé par rapport au régime de cyclage C/n , qui correspond au courant nécessaire pour l'échange d'un ion Li^+ en n heures. Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$I = \frac{Q_m \text{ théorique} \times m_{\text{matière active}}}{n} \quad \text{Eq. II.7}$$

Avec $Q_m \text{ théorique}$: Densité d'énergie massique théorique = 170 mAh/g dans le cas du LiFePO_4

$m_{\text{matière active}}$: Masse de matière active contenu dans la cathode (g)

n : temps du régime C/n (h)

Les caractéristiques de l'électrode testée ainsi que le courant de charge/décharge, pour un régime 1C, correspondant sont présentées dans le Tableau II.15.

Cathode LiFePO_4-CB-HNBR 70-14-16 %m			
Epaisseur (μm)	Masse (mg)	Masse LFP (mg)	I pour C/1 (mA)
180	59,2	35,1	5,97

Tableau II.15 : Caractéristiques et courant de charge/décharge des électrodes testées

III.2.2 Résultats et discussion

La Figure II.21 montre la variation de potentiel observée au cours du cyclage galvanostatique en régime 1C (vitesse de cyclage). Le plateau observé à environ 3,4 V confirme l'oxydation du LiFePO_4 présent dans la cathode (potentiel moyen théorique LiFePO_4 vs $\text{Li}^+/\text{Li} = 3,45$ V). Cependant, le comportement électrochimique ne correspond pas à un accumulateur. En effet, à un tel régime, la batterie devrait théoriquement être chargée (montée de la tension jusqu'à environ 4,2 V) au bout d'une heure et le processus de décharge devrait s'enclencher. Le courant devrait alors brusquement être inversé et le potentiel devrait chuter jusqu'à environ 2,8 V. Ce n'est malheureusement pas le cas nous concernant. En effet, un fort potentiel de plus de 4,5V a été atteint au bout de quelques minutes. En forçant la décharge (changement du sens du courant) le résultat montre effectivement un comportement non fonctionnel de la batterie. Ces résultats sont principalement dus à une forte perte ohmique ainsi qu'à une faible conductivité ionique au sein de la cathode. En effet, cette dernière est fortement liée au taux de porosité.

Or, les électrodes élaborées par voie sèche ont un taux de porosité de seulement 10% contre une porosité usuelle de 30 à 40 %.

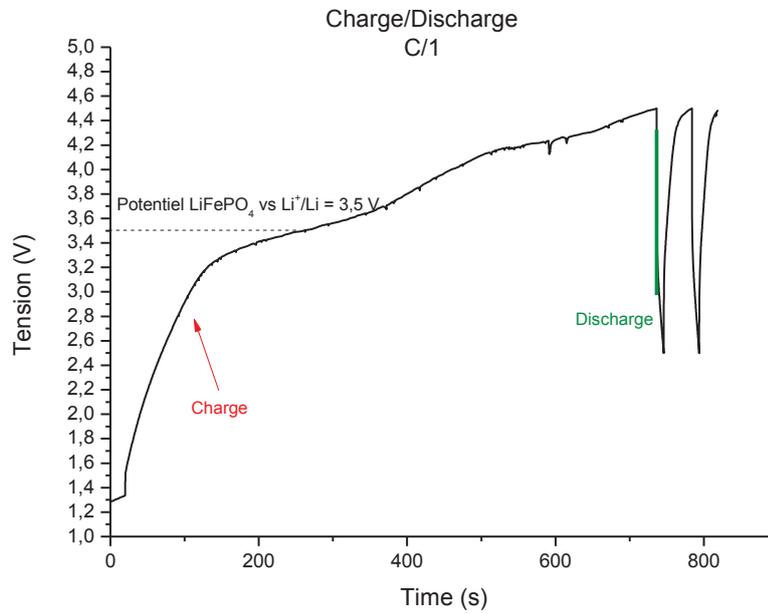


Figure II.21: Variation de la tension en fonction du temps lors du cyclage galvanostatique de l'électrode $\text{LiFePO}_4\text{-CB-HNBR 70-14-16 \%m}$ élaborée par voie sèche

A titre comparatif et pour une meilleur compréhension, la Figure II.22 montre le comportement usuel d'une batterie à cathode LiFePO_4 en cyclage galvanostatique [20].

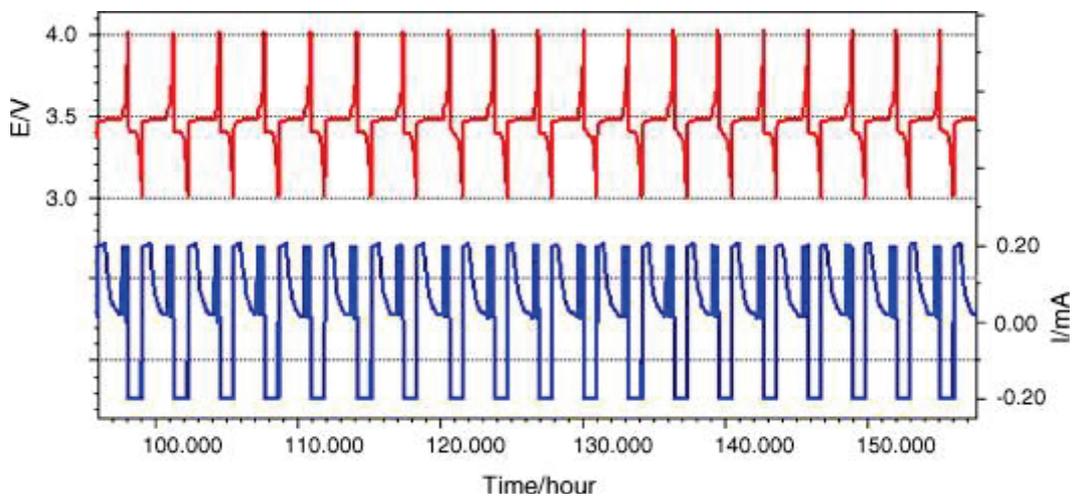


Figure II.22: Cyclage galvanostatique d'une batterie usuelle à cathode LiFePO_4 [20]

Malgré un taux de matière active, une épaisseur et une conductivité électrique respectant le cahier des charges, sans la porosité, la cathode est totalement inactive et non fonctionnelle. De plus, il semble que l'interaction du liant avec les différentes charges (noir de carbone et LiFePO_4) affecte également la conductivité ionique et électrique de la cathode. Cette thématique fera l'objet du 3^{ème} chapitre.

En ce qui concerne la perte ohmique, celle-ci est due à une instabilité du revêtement TiB_2 du substrat collecteur Al à l'électrolyte. Ceci a été mis en évidence par le partenaire du projet SAFT. La Figure II.23(a) montre l'état du revêtement après avoir été en contact avec l'électrolyte durant 2 semaines. Celui-ci semble s'être totalement décomposé. Ceci a également été vérifié par mesure voltamétrique (Figure II.23(b)) tout comme la stabilité du liant a été vérifiée (cf. partie I.2). Il apparaît deux pics d'oxydation à 3,15 V et 3,84 V prouvant ainsi l'instabilité du TiB_2 . Une analyse par fluorescence X a également montré une diminution d'un rapport 2 du taux de titane sur le substrat ainsi que l'apparition d'une forte teneur en fluor (+26% par rapport au substrat Al classique).

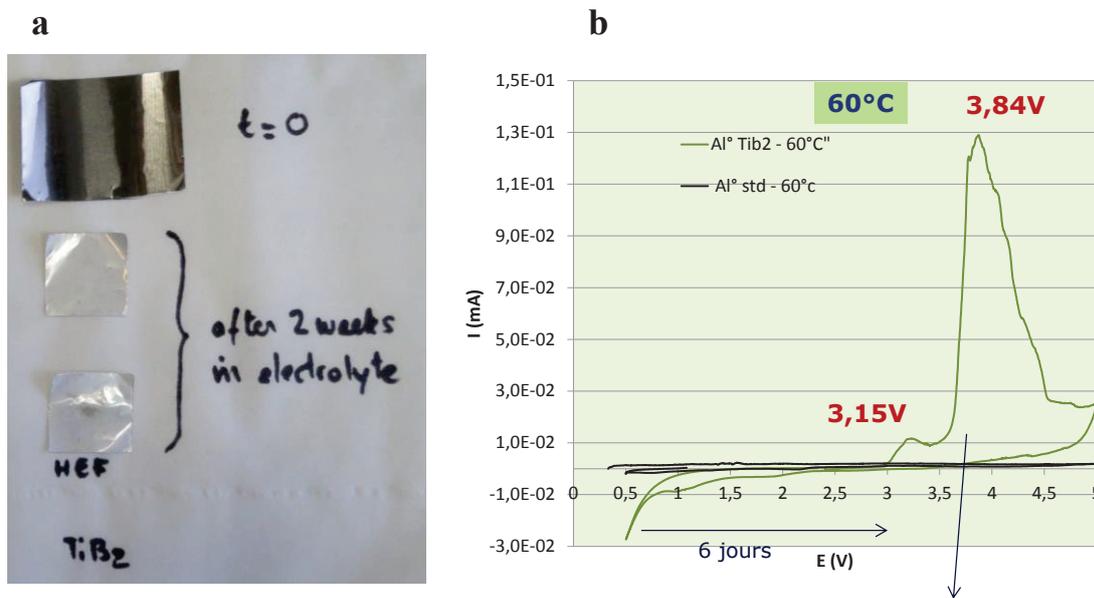


Figure II.23 : Instabilité du revêtement TiB_2 à l'électrolyte (a : décomposition après 2 semaines, b : mesure voltamétrique du système Al/ TiB_2 -Electrolyte)

Une analyse par diffraction des rayons X (Figure II.24) a permis d'identifier le composé formé lors de l'interaction électrolyte- TiB_2 . Il s'agit du composé Li_2TiF_6 .

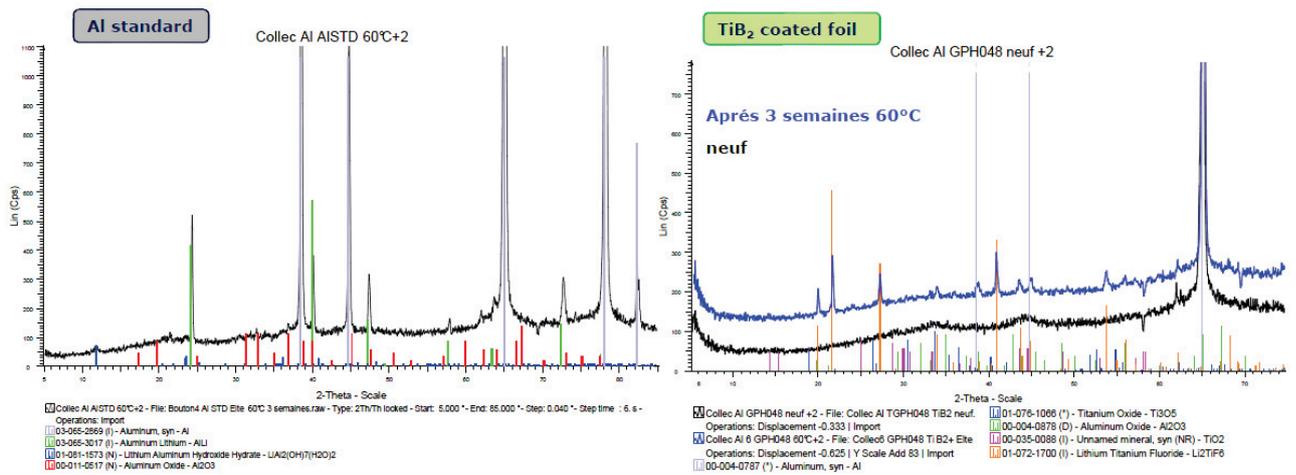


Figure II.24 : Analyse par Diffraction des Rayons X des substrats Al classique et Al/TiB₂ après 3 semaines dans l'électrolyte à 60 °C.

Malgré ces bonnes performances en terme de conductivité électrique, ce revêtement doit donc être substitué à un composé compatible aux batteries Li-ion.

IV. Conclusion

Dans un premier temps, le polymère (HNBR Therban 3467) a été sélectionné comme liant de référence pour sa bonne stabilité chimique et électrochimique. Nous avons montré qu'il était inerte à l'électrolyte à température ambiante et haute température (70 °C) et ceci dans une gamme de potentiels très convenable (0 à 4,5 V). Une fois le liant sélectionné, la faisabilité du projet a été prouvée en réalisant des cathodes entièrement par voie sèche avec des taux de charges extrêmement élevés pouvant atteindre un taux volumique global en charge (matière active et agent conducteur) de 70 %v.

La seule source d'énergie dans une électrode est la matière active (LiFePO_4 dans notre cas). Or, ce taux de matière active est limité par la conductivité électrique dépendant du taux d'agent conducteur mais également du type. Ainsi, nous avons comparé trois types de noir de carbone selon le seuil de percolation électrique une fois dispersé dans la matrice HNBR et selon la conductivité électrique du composite en question après la percolation. Le noir de carbone C-ENERGY 65 est celui qui a répondu le plus favorablement à ces critères.

Il a été mis en évidence qu'une résistance de contact à l'interface électrode-substrat collecteur contribue fortement à la baisse électrique du système. Celle-ci est d'une part due à la présence d'une couche isolante à l'interface (migration de chaîne du liant à la surface lors d'un contact avec une surface chaude) et d'autre part à la couche isolante d'alumine Al_2O_3 présente à la surface du substrat collecteur Al. Ainsi, le partenaire du projet HEF, nous a fourni des substrats Al avec un revêtement TiB_2 qui nous ont permis d'améliorer d'un facteur 10 la conductivité de l'électrode par rapport au substrat Al classique, nous rapprochant ainsi fortement de la conductivité des électrodes usuelles de SAFT. Cependant, pour y parvenir, le taux d'agent conducteur a dû être augmenté.

La viscosité du système a dû être diminuée en augmentant le taux de liant afin d'atteindre une épaisseur d'électrode respectant les consignes (100 à 150 μm).

Une électrode de composition massique en LiFePO_4 -CB-HNBR de 70-14-16 avec un substrat Al fonctionnalisé TiB_2 (GPH025) de conductivité électrique et d'épaisseur (2.10^{-2} S/m et 150 μm respectivement) respectant le cahier des charge a donc été réalisée entièrement par voie sèche.

Les performances électrochimiques de cette électrode ont été vérifiées par cyclage galvanostatique (montage en pile bouton). Malheureusement, la réponse électrochimique de la cathode a été quasi-nulle. La première raison est que la conductivité ionique semble être très faible. L'électrolyte ne semble pas pouvoir accéder au cœur de l'électrode afin d'interagir avec les particules de LiFePO_4 . La propriété clé à cette problématique est donc la porosité de l'électrode. En effet, après calcul, elle semble être de seulement 10 % contre une porosité de cathode usuelle de 30 à 40 %. De plus, contre toute attente, le revêtement TiB_2 interagit avec l'électrolyte. Il forme alors un composé de type Li_2TiF_6 dégradant l'interface électrode-substrat. Ceci est observé par une augmentation brusque de la résistance interne de la pile bouton après quelques heures. Enfin, le liant semble fortement interagir avec les charges (noir de carbone et LiFePO_4). Cette interaction peut également affecter l'échange d'électrons et d'ions Li^+ .

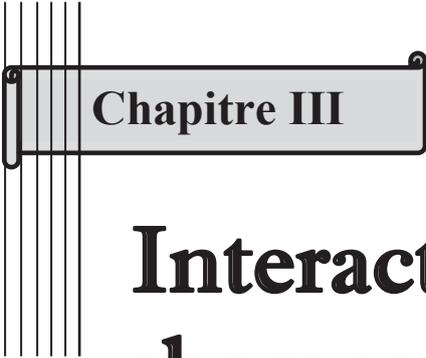
La suite des travaux concernent donc les recherches menées afin de comprendre la nature de ces interactions liant-charges.

Bibliographie

1. Yang, H., G.V. Zhuang, and P.N. Ross Jr. *Journal of Power Sources* 2006; 161: 573-579.
2. Hildebrand, J.H. *Journal of the Society of Chemical Industry* 1936; 55: 665-665.
3. Mark, J., W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, and H.L. Frisch, *Solubility Parameters*, in *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2007, Springer New York. p. 289-303.
4. Adragna, L., *Mise en oeuvre réactive des polymères: Etude et modélisation de la dispersion en mélangeur interne d'un liquide peu visqueux dans un polymère fondu* 2006, Université Claude Bernard-Lyon1: Lyon.
5. Limper, A. and T. Wilhelmsmeyer. *Macromolecular Materials and Engineering* 2002; 287: 750-757.
6. Alsteens, B., *Mathematical modelling and simulation of dispersive mixing*. 2005, Université Catholique de Louvain.
7. Yamada, N., K. Takakura, and K. Inoue. *American Chemical Society-Division of Rubber Chemistry* 2000: Numb.157, Part.4.
8. Valsamis, L.N. and F.J. Borzenski, *Wing Function Technology- A new rotor technology for the farrel Banbury mixer*, in *Technical meeting of the American Chemical Society, Rubber Division*. 2001, Technical meeting of the American Chemical Society, Rubber Division: Cleveland, OH; USA.
9. Kremer, F. and A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2003: Springer Berlin Heidelberg.
10. Jonscher, A.k. *Nature* 1977; 267: 673-679.
11. Dyre, J.C. and T.B. Schroder. *Reviews of Modern Physics* 2000; 72: 873-892.
12. Barrau, S., P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne. *Macromolecules* 2003; 36: 5187-5194.
13. Leyva, M.E., G.M.O. Barra, A.C.F. Moreira, B.G. Soares, and D. Khastgir. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 2003; 41: 2983-2997.
14. Dang, Z.M., C.W. Nan, D. Xie, Y.H. Zhang, and S.C. Tjong. *Applied Physics Letters* 2004; 85: 97-99.
15. Sohi, N.J.S., S. Bhadra, and D. Khastgir. *Carbon* (2011); 49: 1349-1361.
16. Spahr, M.E., D. Goers, A. Leone, S. Stallone, and E. Grivei. *Journal of Power Sources* 2011; 196: 3404-3413.
17. Torregrosa-Coque, R., S. Alvarez-Garcia, and J.M. Martin-Martinez. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2010; 31: 20-28.
18. Munro, R. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 2000; 105: 709-720.
19. McLeod, A.D., J.S. Haggerty, and D.R. Sadoway. *Journal of the American Ceramic Society* 1984; 67: 705-708.
20. Tang, X.-C., L.-X. Li, Q.-L. Lai, X.-W. Song, and L.-H. Jiang. *Electrochimica Acta* 2009; 54: 2329-2334.

Chapitre III

Interactions charges-polymère


Chapitre III

Interactions charges - polymère

I. Le « bound rubber »	96
<i>I.1 Généralités</i>	96
I.1.1 La formation du « bound rubber ».....	96
I.1.2 Mesure du taux de « bound rubber » et nature des interactions	98
I.1.3 Les modèles empiriques	100
<i>I.2 Les paramètres influençant le taux de « bound rubber »</i>	102
I.2.1 Le temps	102
I.2.2 La surface spécifique et l'énergie de surface de la charge	103
<i>I.3 Conclusion</i>	106
II. Partie expérimentale	107
<i>II.1 Analyse quantitative des interactions charge-polymère.....</i>	107
II.1.1 Matériels et méthodes.....	107
II.1.2 Résultats et discussions	109
II.1.3 Conclusion.....	113
<i>II.2 Analyse qualitative des interactions charge-polymère</i>	113
II.2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	113
II.2.2 Analyse par spectrométrie Infra-Rouge.....	117
II.2.3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire	120
II.2.4 La fonctionnalisation des charges.....	124
III. Conclusion.....	129

I. Le « bound rubber »

Les élastomères sont utilisés depuis plusieurs siècles pour leurs propriétés uniques d'élasticité, d'extensibilité et leur capacité à dissiper l'énergie. Les Mayas s'en servaient déjà pour leur fameux jeu de balle appelé « ulli de olin ». Les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dissipation d'énergie) sont généralement améliorées en renforçant l'élastomère avec des charges. Néanmoins, l'interprétation du renforcement engendré demeure complexe. La littérature portant sur ce sujet attribue ce renforcement à un effet hydrodynamique, à la présence d'un réseau de charge dont la rigidité dépendrait des interactions charge-charge mais également à des phénomènes à l'échelle moléculaire qui impliqueraient les interactions entre la matrice et les fonctions actives présentes à la surface de la charge (-OH, -COOH,...). Ces interactions engendrent alors l'apparition d'un film de polymère de quelques nanomètres à la surface de la charge. Ce polymère lié est introduit en 1956 par D.S. Villars [1] sous le terme de « Bound Rubber (BR)».

Dans le chapitre précédent nous avons démontré qu'il était possible de disperser une concentration élevée de charges (70 % volumique) dans un élastomère. Bien que très favorable à la formulation de nos électrodes, ce résultat nous a particulièrement intrigué et nous proposons dans ce chapitre de comprendre cela en étudiant les interactions charges/polymères de notre système.

I.1 Généralités

I.1.1 La formation du « bound rubber »

Depuis environ 100 ans, la charge renforçante principalement utilisée par les manufacturiers de pneumatique est le noir de carbone. La nature chimique de ce type de charge, proche de celle de la majorité des élastomères hydrocarbonés, favorise son incorporation et sa compatibilité. La Figure III.1 montre les différentes fonctions de surface du noir de carbone.

Figure III.2 illustre la formation du « bound rubber » dans le cas du noir de carbone. Les interactions entre la charge et la matrice se créent dès le malaxage lors du processus de mise en œuvre, c'est à dire lors du "mouillage" des particules par les chaînes de polymères, en même temps que la dispersion.

Noir de carbone

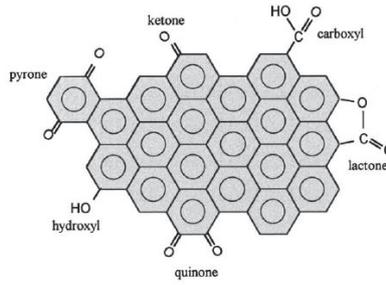


Figure III.1 : Fonctions de surface du noir de carbone [2]

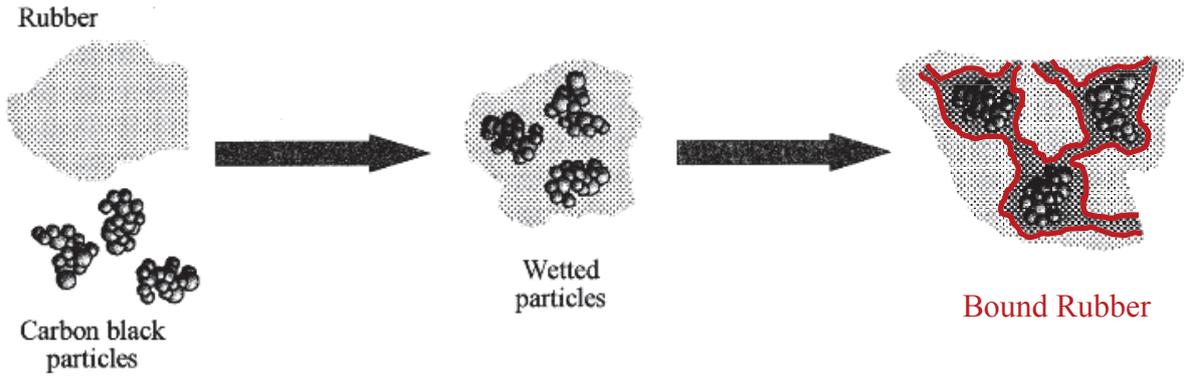


Figure III.2 : Formation du « bound rubber » [2]

Lorsque la distance interparticulaire est relativement faible, les chaînes de polymère liées peuvent connecter les charges les unes aux autres créant ainsi un réseau charge-polymère-charge (Figure III.3).

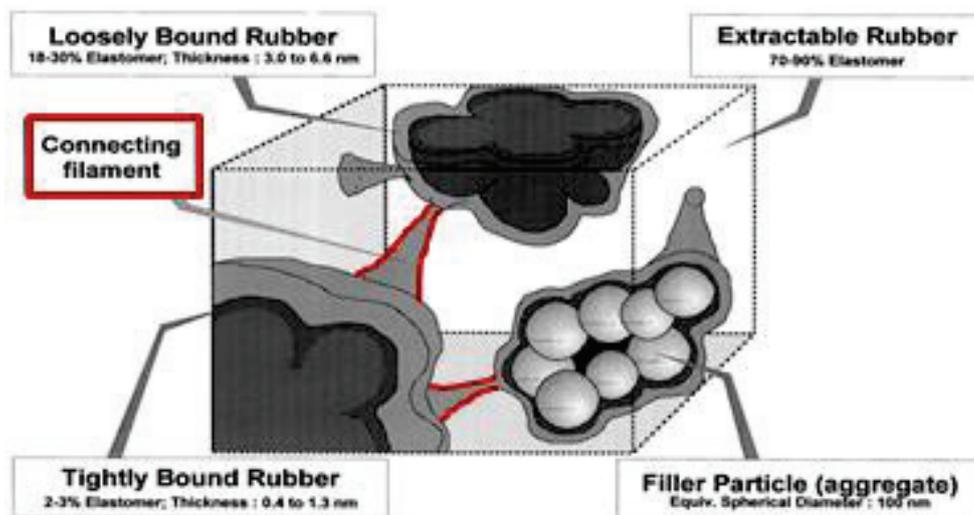


Figure III.3 : Représentation schématique de la morphologie du « bound rubber » [2]

Ceci laisse donc supposer qu'une partie de polymère non lié peut être emprisonné dans les espaces inter et intra-agrégats, voir inter-agglomérats dans le cas de fort taux de charges. On parle dans ce cas là de polymère occlus.

I.1.2 Mesure du taux de « bound rubber » et nature des interactions

Le taux de BR est expérimentalement simple à déterminer. En effet, en immergeant le composite dans un très bon solvant de la matrice, les chaînes de polymère non liées vont se solubiliser. Ainsi, la partie insoluble correspond alors au réseau charge-polymère lié mais également au polymère occlus.

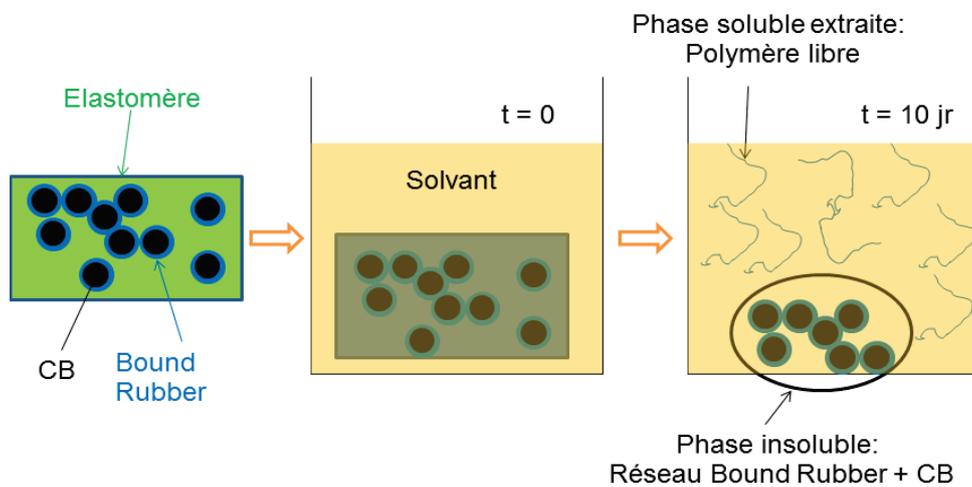


Figure III.4 : Mise en évidence du « bound rubber » par « insoluble/gonflement »

Le taux de BR est alors déterminé à partir de la relation suivante :

$$BR(\%) = 100 \times \left(\frac{(m_f - m_i \left(\frac{\Phi_{m,c}}{\Phi_{m,c} + \Phi_{m,p}} \right))}{m_i \left(\frac{\Phi_{m,p}}{\Phi_{m,c} + \Phi_{m,p}} \right)} \right) \quad \text{Eq. III.1}$$

Avec m_f : Masse finale d'insoluble (g)

m_i : Masse initiale de l'échantillon (g)

$\Phi_{m,c}$: Taux massique de charges

$\Phi_{m,p}$: Taux massique de polymère

Il est généralement reporté que la quantité de polymère extraite augmente avec la température du solvant (Figure III.5) [3]. Cette dépendance à la température varie selon l'équation de Maxwell-Boltzmann [4-6]:

$$\ln(BR) = E_0 + \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. III.2}$$

Avec E_0 : Constante

E_a : Energie d'adsorption ($J.mol^{-1}$)

R : Constante = $8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$

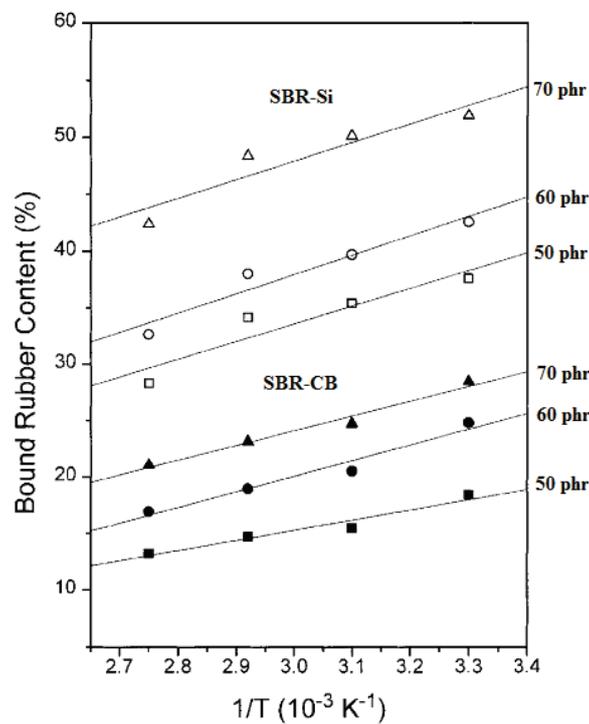


Figure III.5 : Evolution du taux de BR avec la température du solvant d'extraction [3]

Cette variation suppose que la nature des liaisons polymère-charge est donc principalement de type van der Waals mais toutefois pas totalement. En effet, Choi *et al* [7] ont montré par pyrolyse-chromatographie gazeuse une différence de composition entre la matrice et le bound rubber dans le cas d'un composite SBR-CB traduit par la présence de nouvelles liaisons chimiques. Ces dernières ne peuvent se trouver qu'à l'interface charge-polymère.

Plusieurs travaux, basés essentiellement sur des analyses par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), ont également démontré le comportement quasi-vitreux de cette couche de polymère lié et la présence d'un gradient du temps de relaxation des chaînes à l'interface charge-polymère [8-10].

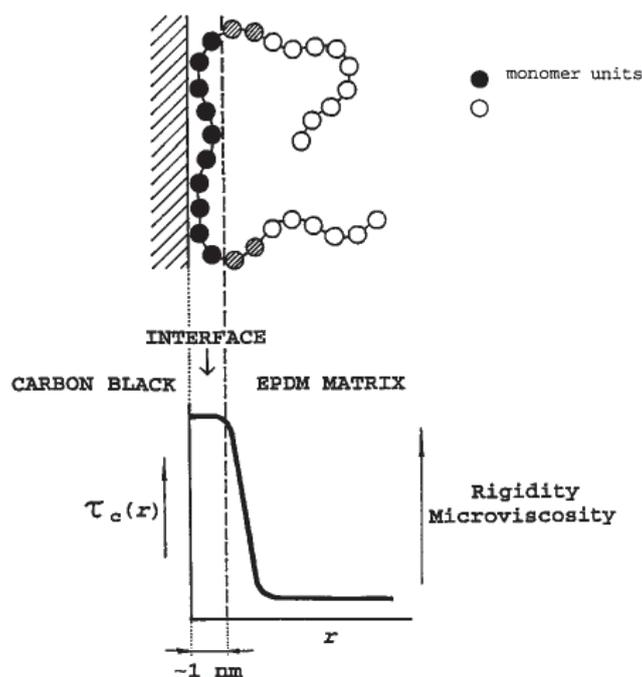


Figure III.6 : Représentation schématique du gradient du temps de relaxation des chaînes à l'interface charge-polymère [9]

I.1.3 Les modèles empiriques

Ce phénomène a fait l'objet d'un grand nombre de travaux dont les pionniers sont Dessewffy en 1962 [5], Stickney *et al* en 1964 [11], Kraus en 1968 [12, 13], Meissner en 1974 [14], Dannenberg en 1986 [15] et Wolff *et al* en 1993 [6].

La nature et le taux de BR dépendent de la structure de la charge, de sa surface spécifique, des fonctions présentes à la surface, de sa polarité, et de la nature de l'élastomère (insaturation, masse molaire,...). Selon Villars, sur une surface active de 30 nm^2 seraient liées 800 unités d'isoprène, théorie contredite par Kraus *et al* supposant que le taux de BR serait lié à la racine carré de la masse moléculaire du polymère.

Meissner a ensuite, quant à lui, développé une théorie permettant de déterminer le taux de BR à partir de la surface spécifique de la charge, de sa surface active unitaire, de sa concentration dans le composite et de la masse moléculaire moyenne en poids du polymère dans le cas d'un polymère monomoléculaire (Eq IV.3) et polymoléculaire (Eq IV.4).

$$\text{Polymère monodispersé} \quad \text{BR} = 1 - \exp\left(\frac{M_w \cdot c \cdot S_p}{A_0 \cdot N_{AV}}\right) \quad \text{Eq. III.3}$$

$$\text{Polymère polydispersé} \quad \text{BR} = 1 - \exp\left(\frac{4}{\left(2 + \frac{M_w \cdot c \cdot S_p}{A_0 \cdot N_{AV}}\right)^2}\right) \quad \text{Eq. III.4}$$

Avec M_w : Masse molaire moyenne en masse du polymère (g/mol)

c : Concentration en particule (g/g de polymère)

S_p : Surface spécifique de la particule (g/m²)

A_0 : Surface d'un site actif sur la particule (nm²)

N_{AV} : Nombre d'Avogadro (6,023.10²³)

Karasek et Meissner [16] ont suggéré en 1994 que la surface d'un site actif A_0 de la charge pouvait être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$A_0 = \frac{M_0 \cdot S_p}{k \cdot N_{AV}} \quad \text{Eq. III.5}$$

Avec M_0 : Masse molaire du polymère (g/mol)

k : Constante

La Figure III.7 montre l'évolution du taux de BR en fonction de la surface active unitaire A_0 et de la masse moléculaire moyenne en poids du polymère selon la théorie de Meissner.

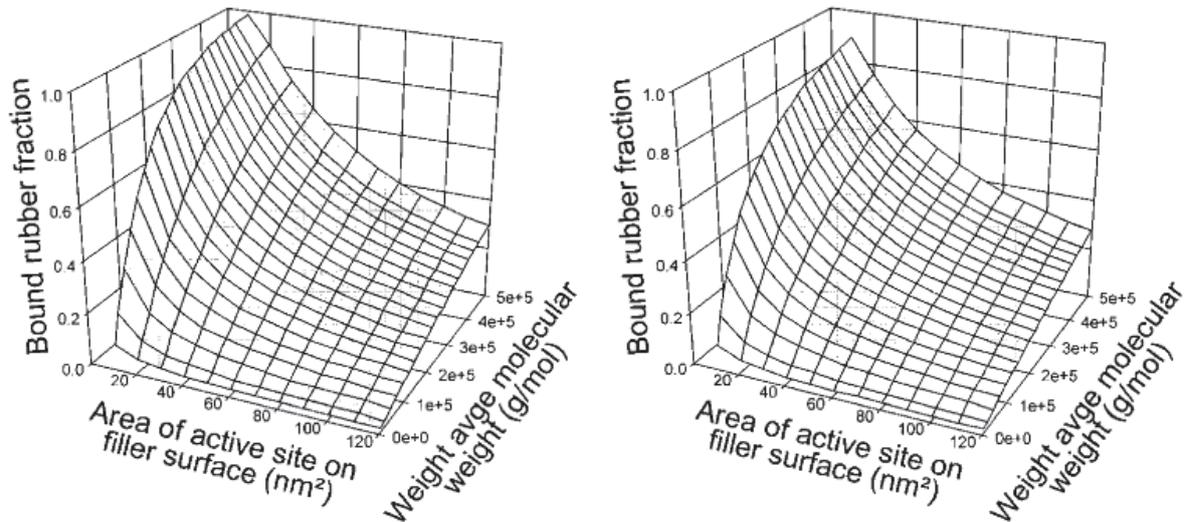
Monodisperse polymer**Random disperse polymer**

Figure III.7 : Représentation graphique du modèle de Meissner [17]

I.2 Les paramètres influençant le taux de « bound rubber »

I.2.1 Le temps

Leblanc et Hardy [18] ont démontré que le taux de BR évolue avec le temps de stockage jusqu'à atteindre un équilibre. Leblanc et Stragliati [19] ont alors établi un modèle de maturation du « bound rubber » :

$$BR_t = BR_0 + (BR_\infty - BR_0) \left(1 - e^{-k\sqrt{t}}\right) \quad \text{Eq. III.6}$$

La Figure III.8 montre l'évolution du taux de BR en fonction du temps dans le cas d'un composite Natural Rubber-CB selon le type de charge.

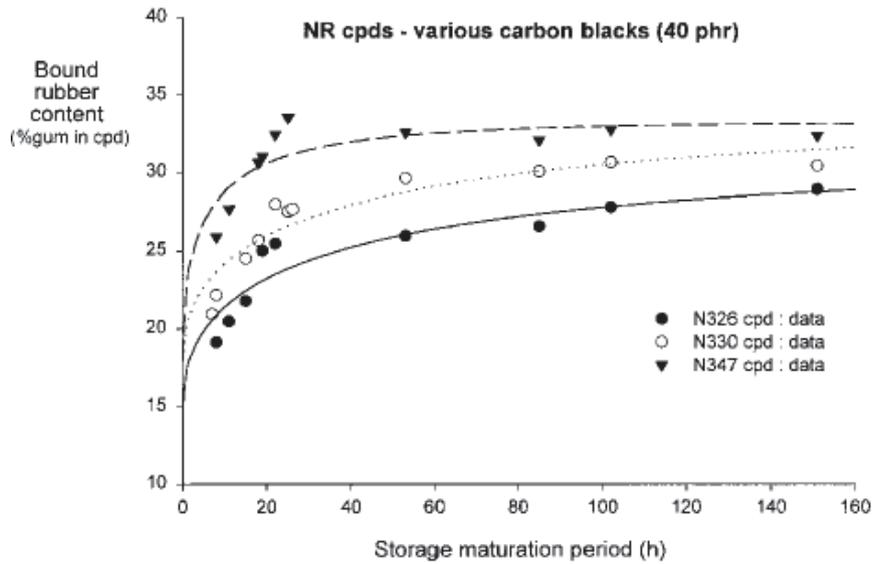


Figure III.8 : Evolution du taux de BR avec le temps selon le type de noir de carbone dans une matrice « Natural Rubber » (ligne = théorie selon l'Eq. III.6 ; points = expérience)

I.2.2 La surface spécifique et l'énergie de surface de la charge

Toutes ces théories montrent que le taux de BR est fortement lié à la surface spécifique de la charge [6, 20]. La Figure III.9 présente l'évolution du taux de BR avec la surface spécifique dans le cas d'un composite Styrene Butadiene Rubber-CB.

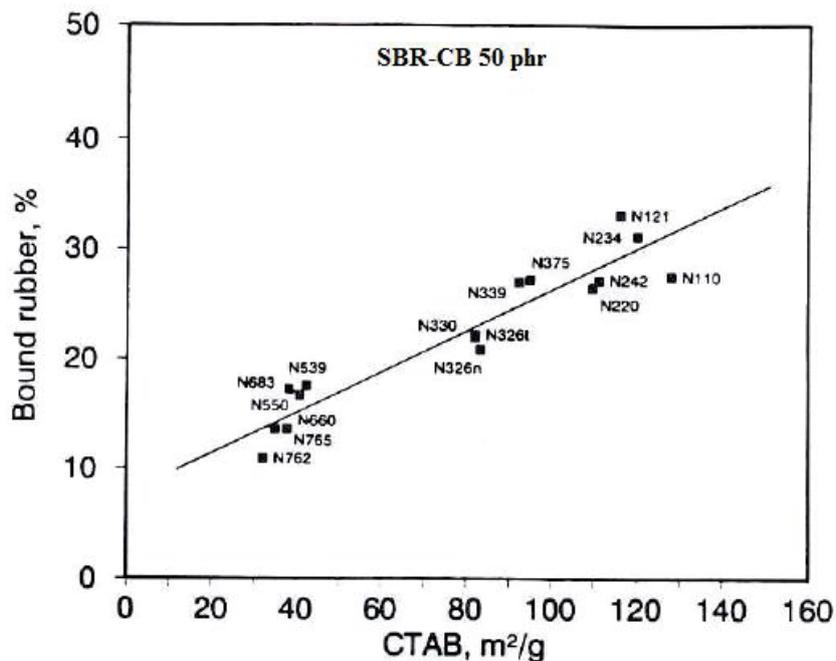


Figure III.9 : Evolution du taux de « bound rubber » dans un composite SBR-CB avec la surface spécifique de la charge [6].

Ceci étant dit, le taux de BR dépend également de la nature chimique et donc de l'énergie de surface. Celle ci détermine les interactions charge - charge et polymère – charge [21]. Elle comprend deux composantes :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad \text{Eq. III.7}$$

Avec γ^d : Composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge

γ^{sp} : Composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge - charge

La Figure III.10 présente l'évolution du taux de BR avec l'énergie de surface dans le cas d'un composite SBR-CB.

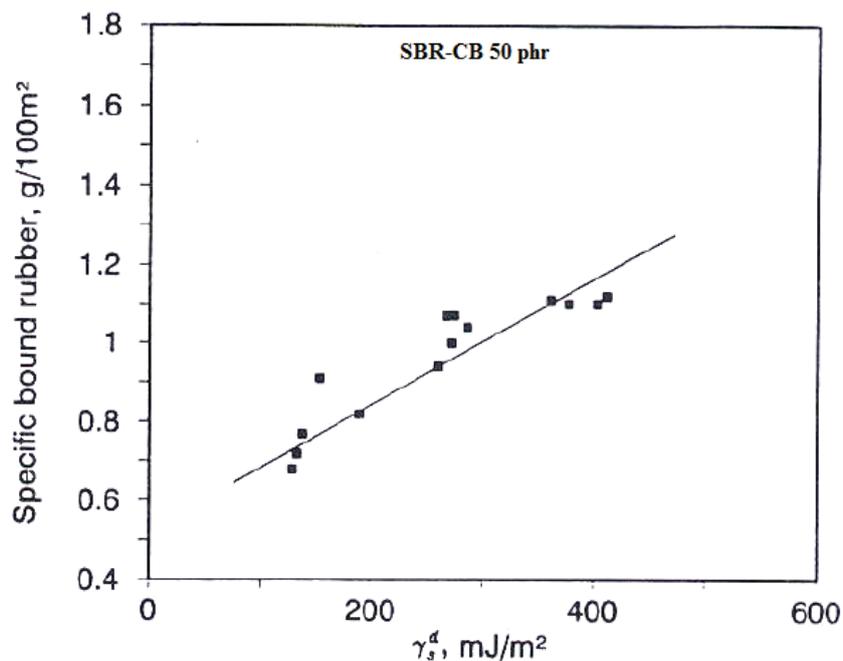


Figure III.10 : Evolution du taux de « bound rubber » dans un composite SBR-CB avec l'énergie de surface de la charge [6].

L'activité chimique de la surface de la charge permet alors de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. Par exemple, Ou *et al* [22] observent que la modification de la surface de la silice par le greffage de chaînes alkyles entraîne une diminution du taux de BR.

Il est donc possible de contrôler plus ou moins ce phénomène. En effet l'atout principal de ce « bound rubber » est le renforcement naturel qu'il apporte au composite.

Cependant, il peut réduire d'autres performances recherchées lors d'incorporation de charges dans une matrice. Par exemple lors de l'élaboration d'un composite électriquement conducteur, ce film de polymère enrobant la charge étant isolant, il contribuera à une baisse de la conductivité électrique. Ainsi par l'ajout d'un agent de surface (MultiFunctional Additive (MFA)), certains auteurs ont trouvé un moyen de réduire cette interaction [23-26]. Cet agent est un sel diamine d'acide carboxylique dont la formule brute générale est la suivante :



Le principe consiste à isoler les fonctions de surface actives (-OH, -COOH) à l'origine des interactions en les faisant réagir avec le MFA. De plus, cet agent favoriserait la dispersion des charges au sein du composite. Il réduirait alors également la quantité de polymère occlus.

La Figure III.11 montre l'évolution du taux de « bound rubber » avec le taux de MFA dans le cas des composite Natural Rubber-CB N330 et Natural Rubber-Si.

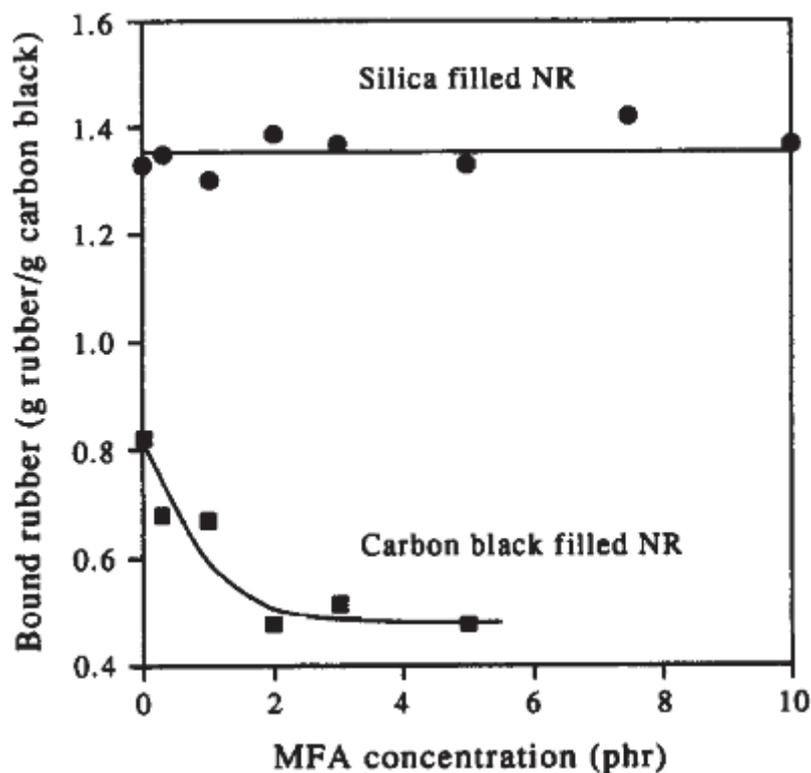


Figure III.11 : Evolution du taux de « bound rubber » avec le taux d'agent multifonctionnel pour un composite NR-CB 50 phr et NR-Si 30 phr [26]

Dans le cas du CB, le MFA permet de réduire d'un rapport d'environ 2 le taux de « bound rubber ». On observe également qu'à partir d'un taux de 2 phr, le MFA n'a plus aucun effet sur celui-ci. En effet, 50 phr de CB N330 ont une surface de 3900 m^2 . Or une molécule de MFA occupe une surface de 293 \AA^2 . Ainsi, une quantité de 1.9 g (environ 2phr) en MFA sont requis pour recouvrir d'une monocouche la totalité des charges de CB. Dans le cas de la silice, la concentration suffisante en MFA afin de recouvrir toute les charges serait supérieure à 10 phr. Cette différence réside dans la forte polarité de la surface de silice par rapport à celle du noir de carbone. La configuration d'adsorption des chaînes de MFA serait alors différente : plane dans le cas des particules de CB et perpendiculaire à la surface dans le cas des particules de Si.

I.3 Conclusion

Les interactions élastomère-charges à l'origine de la formation du « bound rubber » ont depuis plusieurs décennies attiré l'attention de la communauté scientifique. L'origine de cette interaction est la présence de fonctions actives à la surface de la charges (-OH, -COOH,...) et la forte mobilité des chaînes de l'élastomère en raison de sa faible T_g , bien inférieure à la température ambiante. Ce phénomène naturel est très facilement mis en évidence et les propriétés apportées sont parfaitement connues. Il semble être également contrôlable en intervenant sur la surface spécifique des charges, les énergies de surface et les conditions de mise en œuvre du composite. Il est également possible de le réduire fortement en recouvrant les charges d'un agent. Celui-ci ayant pour rôle d'isoler les fonctions actives de surface à l'origine de la formation du « bound rubber ». Cependant, la définition de la nature des interactions est quant à elle beaucoup plus délicate. Jusqu'à présent, elle a été définie comme étant d'ordre physique. La difficulté de conclure hâtivement réside dans le fait qu'entre les chaînes de polymères soit disant adsorbées, sont piégées quelques chaînes n'ayant pas interagit (polymère occlus). Il est alors très difficile de distinguer de nouvelles liaisons covalentes entre la charge et l'élastomère si greffage covalent il y a. Cette énigme fait l'objet de notre étude. Notre objectif dans ce chapitre n'est pas de reporter l'état de l'art sur ce phénomène mais d'étudier plus spécifiquement notre formulation constituant l'électrode. En effet ce phénomène peut avoir des conséquences considérables, non seulement sur l'élaboration de l'électrode mais également sur son fonctionnement électrochimique.

II. Partie expérimentale

II.1 Analyse quantitative des interactions charge-polymère

II.1.1 Matériels et méthodes

Un matériau composite polymère est généralement constitué de deux éléments : la matrice polymère et la charge. On parle alors de système binaire. Dans notre cas, le composite est un système ternaire puisque la cathode est composée de deux types de charges bien distinctes : l'agent conducteur (noir de carbone) et la matière active (LiFePO_4). De taille, de structure, de surface spécifique et d'activité de surfaces différentes, ces deux charges vont interagir différemment avec la matrice.

II.1.1.1 La matrice

Le HNBR (*Hydrogenated acryloNitrile Butadiene Rubber*) est un copolymère de butadiène (BR) et d'acrylonitrile (ACN) hydrogéné en présence d' H_2 afin de saturer au maximum les chaînes de butadiène. Ceci a pour principal effet d'augmenter sa stabilité thermique et chimique. La matrice est composée de 34% d'acrylonitrile.

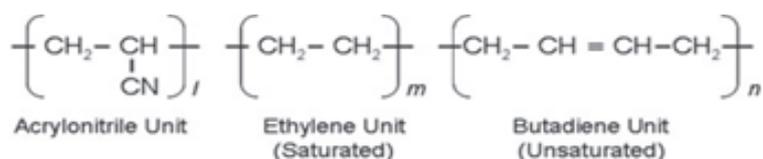


Figure III.12 : Formule chimique du HNBR

II.1.1.2 Les charges

Les noirs de carbone utilisés dans cette étude sont fournis par la société TIMCAL, désignés sous la référence commerciale par ENSACO 250P, C-ENERGY 65 et C-ENERGY 45. La matière active LiFePO_4 a quant à elle été fournie par le partenaire du projet, SAFT. Le Tableau III.1 et le Tableau III.2 présentent les principales caractéristiques des noirs de carbone et de la matière active LiFePO_4 respectivement.

	CB Ensaco 250P	CB C-ENERGY C45	CB C-ENERGY C65
Densité (g/cm³)	1.9	1.9	1.9
Surface spécifique (m²/g)	62	45.1	63.4
Pureté (%)	98	>99	>99
Eléments volatiles 105-950°C (%)	0,2	0,3	0,12

Tableau III.1 : Caractéristique des noirs de carbone

D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Surface spécifique (m²/g)
0,34	0,77	4,26	12

Tableau III.2 : Caractéristique du LiFePO₄

II.1.1.3 Les mélanges et la mesure du taux de « bound rubber »

Cette étude porte sur trois systèmes : CB-HNBR, LiFePO₄-HNBR et LiFePO₄-CB-HNBR. Les différents mélanges ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne de type Haake sous une température de consigne de 140 °C et une vitesse de rotation des pales de 50 tr/min durant 10 minutes. Le Tableau III.3 présente les compositions des différents systèmes étudiés.

Référence	LiFePO₄		CB		HNBR	
	%m	%v	%m	%v	%m	%v
LFP30	30	10	-	-	70	90
LFP60	60	29	-	-	40	71
LFP90	90	70	-	-	10	30
CB10	-	-	10	5	90	95
CB50	-	-	50	33	50	67
MCL 82-8-10	82	61	8	11	10	28

Tableau III.3 : Composition des composites pour l'analyse du « bound rubber »

Les films sont ensuite réalisés par pressage à 170 °C et la composition des composites est vérifiée par Analyse Thermo-Gravimétrique. Les compositions ont été choisies selon le seuil de percolation électrique (chapitre II) de telle sorte à ce que l'on observe l'effet de la distance interparticulaire sur la formation du réseau charge-polymère.

Comme nous l'avons vu dans les généralités, la technique la plus appropriée pour la quantification du « bound rubber » est le test d'insoluble et de gonflement dans un très bon solvant de la matrice.

Le mode opératoire consiste alors à placer un échantillon du composite dans la Méthyl Ethyl Cétone (MEK ou 2-butanone) durant 10 jours à température ambiante et également à 60 °C dans le cas de la cathode 82-8-10. La partie insoluble est ensuite séchée sous étuve à 80 °C durant 48h afin d'évaporer le solvant emmagasiné. Le taux de « bound rubber » est alors déterminé à partir de l'équation IV.1. Pour chaque système, cinq échantillons ont été étudiés mais seul deux échantillons par composition seront présentés du fait de la bonne reproductibilité des résultats. La Figure III.13 illustre le principe de l'analyse quantitative du « bound rubber ».

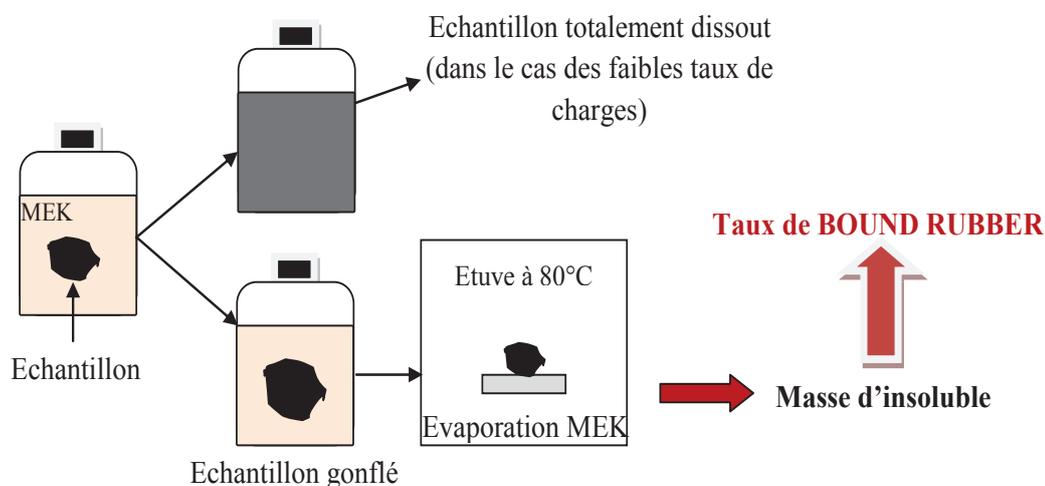


Figure III.13 : Principe de la quantification du « bound rubber »

II.1.2 Résultats et discussions

Dans le cas de fort taux de charge, le calcul du taux de BR tient également compte du taux de polymère physiquement piégé à l'intérieur des agrégats (polymère occlus). Pour des raisons pratiques, seul le terme de « bound rubber » sera employé. Le Tableau III.4 présente les différents résultats de l'étude.

Dans le cas où le taux de charge est trop faible pour la formation du réseau charge-polymère, le résidu n'a pas de forme (distance interparticulaire trop importante). Les charges recouvertes du polymère lié se dispersent alors dans la solution. Dans ce cas là, le taux de BR n'a pas été mesuré. Ceci étant dit, il aurait pu être déterminé en utilisant un système de centrifugation et de filtration.

Système	CB E250P-HNBR		LFP-HNBR			LFP-CB-HNBR 82-8-10	
	CB10	CB50	LFP30	LFP60	LFP90	T°amb	60°C
Au bout de 10 jrs dans la MEK							
Taux de gonflement (%)	-	4,4	-	-	1,1	1,2	1,2
Taux d'insoluble (%)	-	60	-	-	94,8	98	97,4
Taux de BR (%)	-	20	-	-	46	80	74

Tableau III.4 : Taux de « bound rubber » des différents composites

Plus le taux de charges augmente plus la surface d'interaction avec le polymère sera grande. Ceci entraîne alors une augmentation du taux de « bound rubber » et donc une diminution du taux de polymère libre. A partir d'un certain taux de charges, le taux de « bound rubber » devient assez important pour assurer à lui seul la cohésion des charges comme le montre les photos (réseau charge-polymère insoluble) également à haute température (cas de la cathode 82-8-10). A titre d'exemple, 46% des 10% de polymère présent dans le composite LFP90 ont été adsorbés à la surface des charges et suffisent à assurer la cohésion du système.

Dans le cas de la cathode, 75 %m des 10%_m de liant suffisent à assurer la cohésion des différentes charges (CB et LiFePO₄). Cependant, le polymère libre est nécessaire à la souplesse et la flexibilité de l'électrode. Ce phénomène d'interaction est donc la raison principale pour laquelle nous avons pu réaliser des cathodes entièrement par voie sèche avec des taux de charge extrêmement élevés tout en conservant une cohésion et des propriétés mécanique relativement bonnes.

La dépendance du taux de BR avec la surface spécifique est également mise en évidence. En effet, avec un taux volumique en charge quasi identique d'environ 30 %_v, le composite LFP60 est non cohésif (particule en suspension) alors que le composite CB50 est cohésif (réseau charge-« bound rubber » insoluble). Comme expliqué, cette différence réside principalement dans le fait que les particules de LiFePO₄ ont une surface spécifique cinq fois plus petite que celle des particules de CB E250P (Tableau III.1 et Tableau III.2). Le LiFePO₄ étant recouvert d'une couche de carbone, nous pouvons affirmer que la nature des interactions avec la matrice est similaire à celle du noir de carbone, c'est-à-dire dû aux fonctions actives présentes en surface (-OH, -COOH,..).

Cependant, le paramètre le plus important est le nombre de sites actifs à la surface. Deux particules de noir de carbone de surface spécifique identique mais de nature différente peuvent avoir un nombre de sites actifs différents et donc conduire à la formation de « bound rubber » selon un taux différent.

Ceci a été mis en évidence en étudiant le taux de BR selon le type de noir de carbone (Ensaco 250P, C-ENERGY 45 et C-ENERGY 65). L'effet de l'étape de pressage à chaud du composite sur l'interaction charge-polymère a également été mis en évidence (NP : Non pressé ; P : Pressé). Les tests de gonflement et d'insoluble ont été réalisés à 60 °C durant 48h. Le Tableau III.5 présente les différents résultats. Le CB de départ, c'est-à-dire l'Ensaco 250P, est celui qui confère le moins d'interactions avec les chaînes de polymère du HNBR malgré une teneur en éléments volatiles (provenant typiquement des fonctions oxygénées : -OH, -COOH,...) plus élevée que le C-ENERGY 65 (cf. : Tableau III.1). Cette incohérence peut résider dans le fait que l'Ensaco 250 P est moins pur que le C-ENERGY 65 (surface active d'interaction et/ou populations de fonctions oxygénées plus faibles dans le cas de l'Ensaco 250P). On constate également que le pressage à chaud a tendance à augmenter le taux de « bound rubber ». Ceci est dû à la diminution de la distance interparticulaire sous la contrainte et à l'excitation thermique des atomes favorisant les phénomènes d'interaction (Figure III.14).

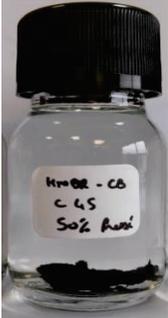
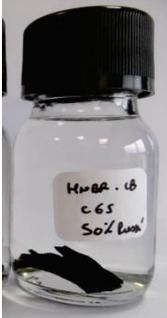
HNBR-CB	E250P		C45		C65	
	NP	P	NP	P	NP	P
50 %m						
Au bout de 48h à 60°C	-		-		-	
Taux de gonflement (%)	6,8	6,7	4,4	3,9	3,7	3,7
Taux d'insoluble (%)	57	58	64	66	63,4	64,6
Taux de BR (%)	14	15	29	32	27	29

Tableau III.5 : Taux de « bound rubber » des différents composites selon le type de CB

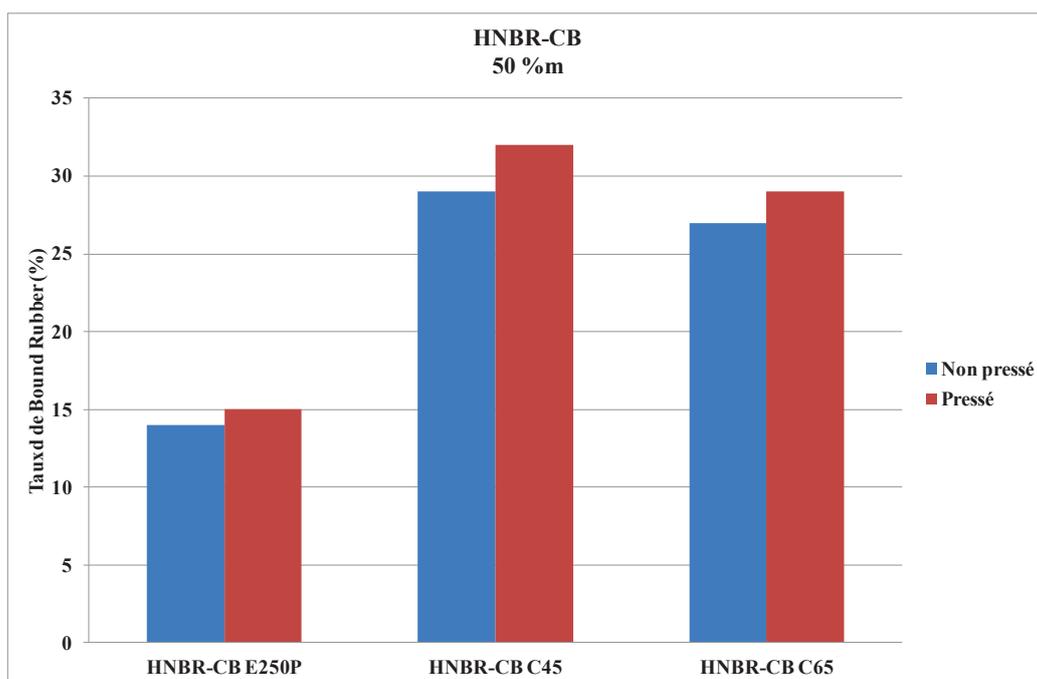


Figure III.14 : Taux de « bound rubber » en fonction du type de CB et effet du pressage à chaud

II.1.3 Conclusion

Le phénomène d'interaction entre les charges et la matrice élastomère est très facilement quantifiable par des mesures de gonflement et d'insoluble au sein d'un très bon solvant de la matrice. Cette étude a montré que le « bound rubber » fournit à la cathode certains avantages non négligeables et qui peuvent en partie justifier la faisabilité du procédé d'élaboration de composites hautement chargés par voie sèche. En effet, il semble pouvoir assurer à lui seul la cohésion des charges pour des taux très élevés puisque que le composite conserve sa forme après avoir extrait le polymère libre. De plus, il apporte une très bonne résistance du système aux solvants, également à haute température.

Cependant, le « bound rubber » a pour inconvénient de recouvrir d'une couche de polymère électriquement isolante les charges conductrices. Ceci contribue donc à une baisse de la conductivité électrique de la cathode comme nous avons pu le voir dans le chapitre II.

II.2 Analyse qualitative des interactions charge-polymère

II.2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage

II.2.1.1 Matériels et méthodes

Les charges de noir de carbone, de LiFePO_4 ainsi que les composites CB50, LFP60, LFP90 et MCL 82-8-10 ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) de modèle HITACHI S800 et FEI QUANTA 250. Les échantillons peu conducteurs ont été métallisés avec un revêtement Au/Pd. L'analyse a été réalisée sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Torr. La tension d'accélération des électrons ainsi que la distance de travail ont été fixées à 10 kV et 10 mm respectivement. Les poudres ont été dispersées par ultrason dans l'éthanol et déposées sur un substrat. La matrice étant un élastomère (Température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante), les composites sont donc découpés sous azote liquide (cryofracture) de manière à ce que la surface d'analyse soit la plus lisse et la plus nette possible. Les clichés présentés sont donc des vues de coupe.

II.2.1.2 Résultats et discussions

La Figure III.15 montre la morphologie des charges de CB et de LiFePO_4 . De part leur faible taille, les particules de noir de carbone auront tendance à s'agglomérer, diminuant ainsi la surface spécifique « visible » par le polymère. Quant aux particules de LiFePO_4 , la distribution des tailles (du dixième à quelques micromètres) et des morphologies (du bâtonnet à la sphère) sont clairement mises en évidence. Les Figure III.16 et Figure III.17 présentent les morphologies des composites LiFePO_4 -HNBR et CB-HNBR respectivement. La Figure III.18 compare quant à elle la morphologie de la cathode voie sèche selon la nature du liant (HNBR et liant usuel PVDF).

A faible concentration, le système charge-HNBR semble correspondre à un composite classique où l'on distingue très bien la matrice des charges. Par contre, à des concentrations plus élevées (70 %v pour le LFP ou 33 %v pour le CB dans notre cas), la morphologie est totalement différente. Les particules dans le cas du LFP ou les agrégats dans le cas du CB sont quasiment distinguables les un(e)s des autres. Il semble ne plus y avoir de polymère malgré une très bonne cohésion du système. Cette cohésion semble être gouvernée par un film adsorbé (bound rubber) à la surface des charges qui les relierait les unes aux autres.

Ce phénomène est encore plus flagrant avec des mélanges bi-particules tels que notre cathode LFP-CB-HNBR. En effet, pour une concentration volumique de charges quasi identique (70%v) et pour des conditions expérimentales identiques, la morphologie de la cathode est totalement différente selon le liant. Dans le cas du liant HNBR, chacune des particules est quasiment observable. On observe très bien les agrégats de CB autour des charges de LiFePO_4 . Pour le PVDF, il est impossible de faire la différence entre les charges. Il est même très difficile de déterminer ne serait ce que la forme des particules de LiFePO_4 , pourtant de taille relativement élevée.

L'analyse par microscopie électronique à balayage nous a donc permis de mettre en évidence la présence d'un film enrobant les charges dans le cas du liant HNBR. Ce film, de quelques nanomètres d'épaisseur [27], correspondrait en partie au « bound rubber ». Une analyse par spectrométrie Infra-Rouge ainsi que par spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ont été réalisées afin de déterminer l'origine des interactions charge-polymère.

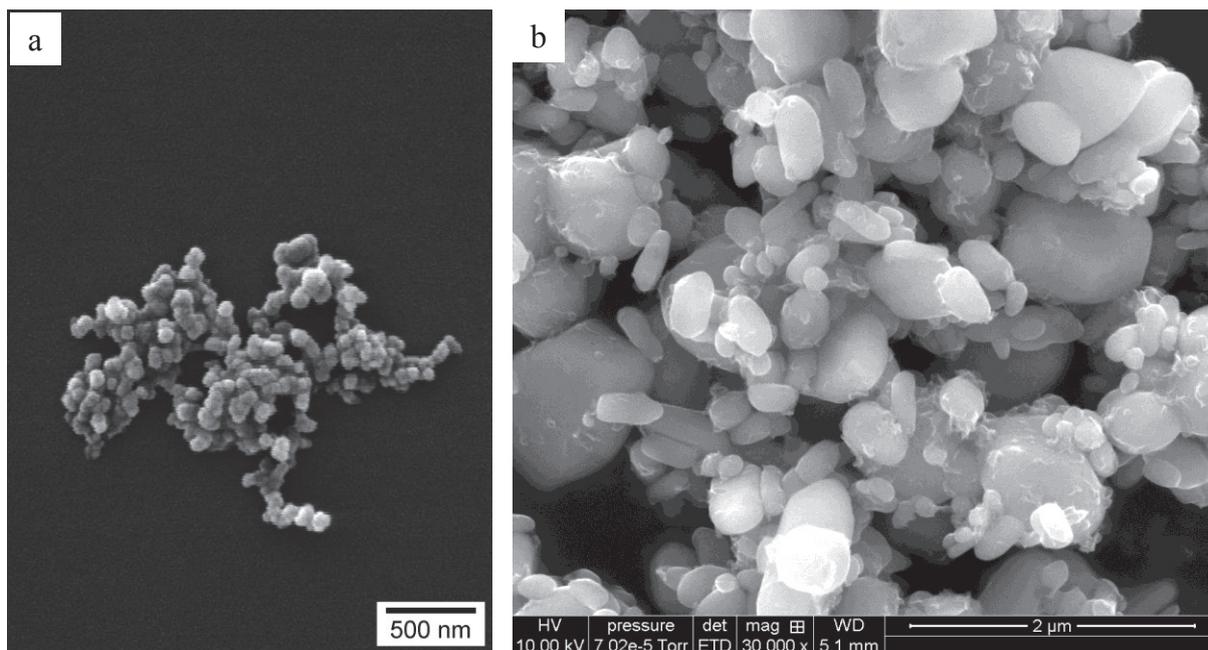


Figure III.15 : Image MEB des charges : CB (a) et LiFePO₄ (b)

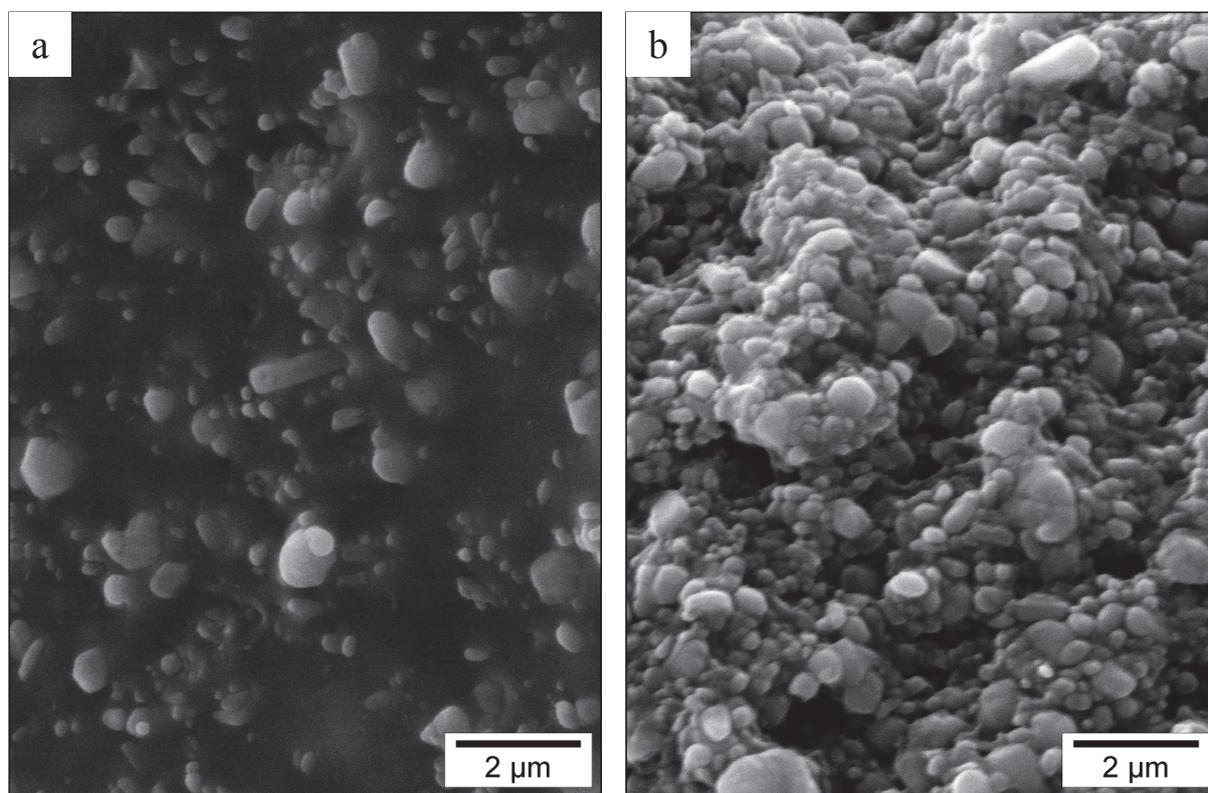


Figure III.16 : Image MEB des composites LFP-HNBR : 60%*m* soit 29 %*v* (a) et 90%*m* soit 71 %*v* (b)

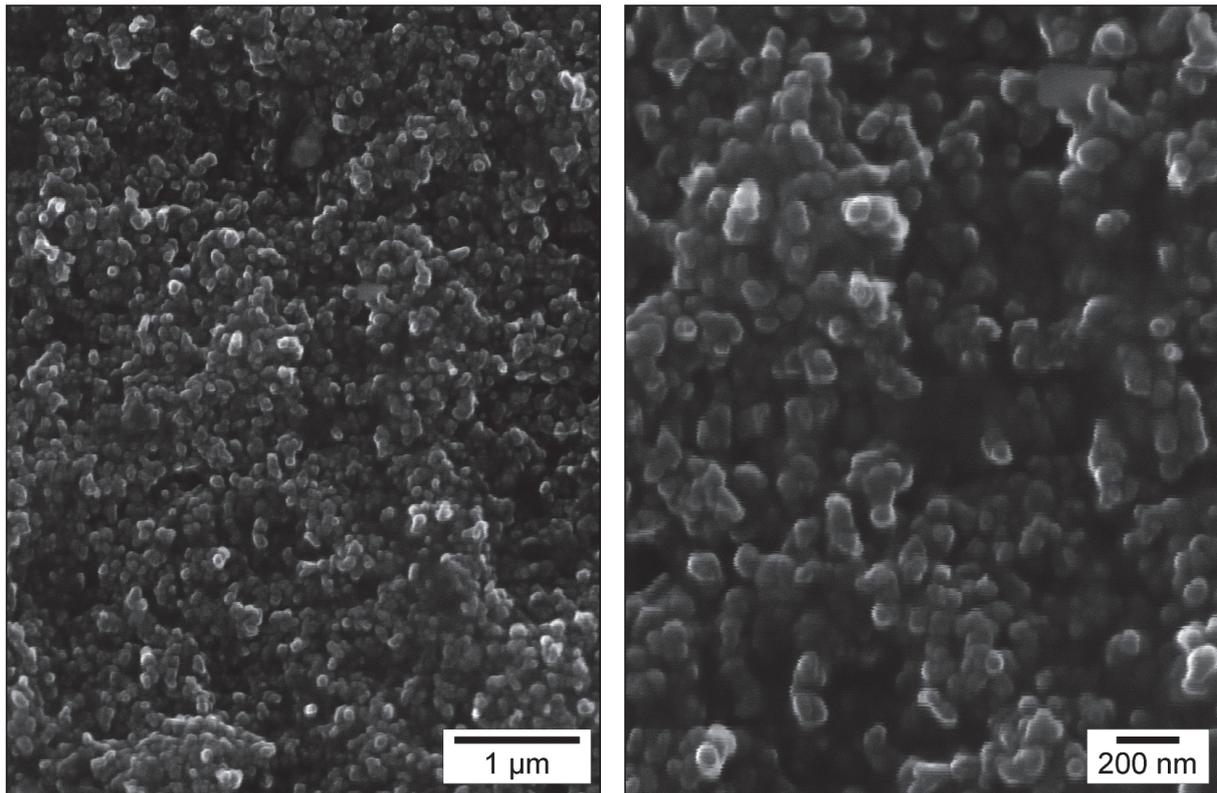


Figure III.17 : Image MEB du composite CB-HNBR : 50 %m soit 33 %v

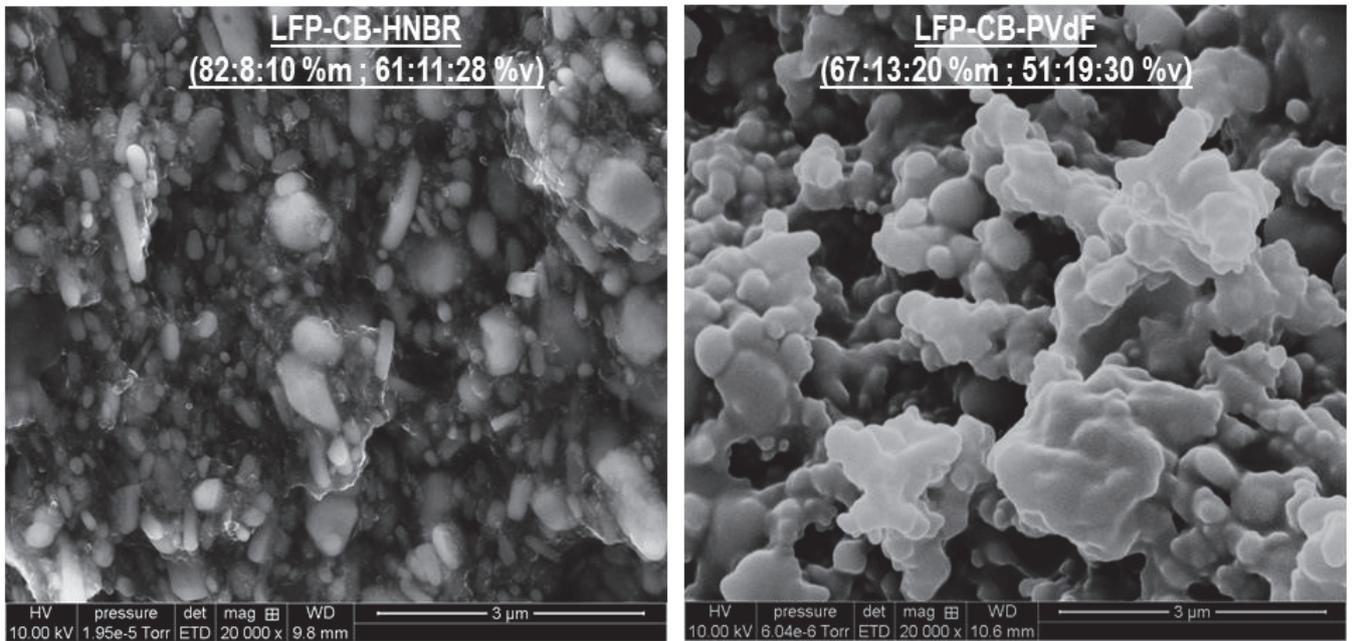


Figure III.18 : Image MEB des cathodes LFP-CB-HNBR 82-8-10 (gauche) et LFP-CB-PVdF 67-13-20 (droite)

II.2.2 Analyse par spectrométrie Infra-Rouge

II.2.2.1 Matériels et méthodes

L'étude a porté uniquement sur le composite CB-HNBR 10 %m (CB10) pour des raisons bien précises. En effet, comme expliqué, dans le cas de fort taux de charge, les chaînes de polymère adsorbées à la surface peuvent interagir les unes avec les autres et créer alors un réseau polymère-charge. Des chaînes de polymère non adsorbées peuvent alors être piégées à l'intérieur de ce réseau (polymère occlus). Or, l'objectif de cette analyse est d'étudier les liaisons chimiques présentes uniquement dans le « bound rubber » et de les comparer aux liaisons constituant le polymère de base (HNBR). La présence de polymère occlus dans le système étudié fausserait donc notre analyse et l'interprétation des résultats serait alors très délicate. Le composite CB10 est donc dans un premier temps immergé dans la MEK durant 10 jours à température ambiante. Les charges de CB sur lesquelles sont adsorbées/greffées les chaînes de polymère se retrouvent alors dispersées de manière homogène dans le solvant (Figure III.19.a). Ceci prouve également la présence de chaînes de polymère à la surface des charges puisque, habituellement, les particules de noir de carbone sédimentent dans la MEK, due à leur mauvaise affinité (Figure III.19.b)

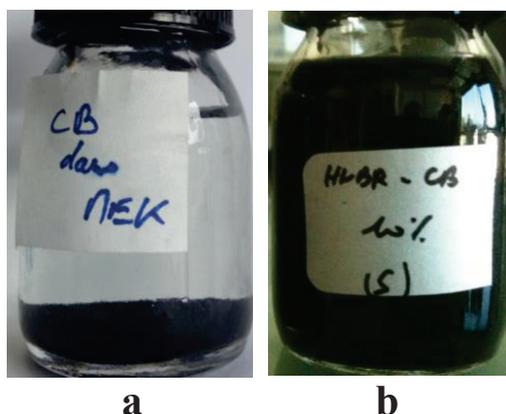


Figure III.19 : Dispersion des particules de noir de carbone dans la MEK (a : Avant mélange avec le HNBR ; b : Après mélange avec HNBR)

Les particules sont ensuite récupérées par centrifugation et filtration puis séchées sous étuve à 70 °C durant 48h afin d'évaporer le solvant résiduel.

L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectromètre IR de modèle NICOLET IS10 (Thermo Scientific) en réalisant 20 acquisitions entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les systèmes étudiés sont : les particules de noir de carbone, le liant et le système CB10 (avant immersion dans la MEK) et enfin le système CB-Bound rubber. Les échantillons poudreux ont été préparés sous forme de pastille de KBr. Pour le liant et le composite CB10, l'analyse a été réalisée sur un film d'environ 200 μm d'épaisseur.

II.2.2.2 Résultats et discussions

La Figure III.20 montre la formule chimique du liant HNBR. Il est constitué de 3 unités distinctes : Acrylonitrile, Ethylène et Butadiène. Chaque unité est identifiable en spectrométrie IR de part les liaisons chimiques présentes. Le Tableau III.6 indique les absorptions IR des principaux groupes fonctionnels.

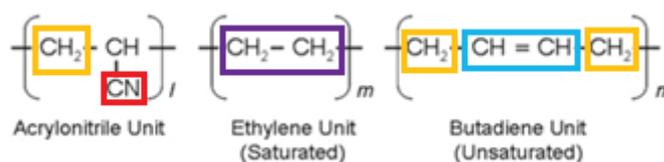


Figure III.20 : Formule chimique du liant HNBR

Liaison	Vibration	Nombre d'onde
C-H	Elongation	2850 cm^{-1}
C-H	Elongation	1400 cm^{-1} (plusieurs bandes)
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$	Angulaire hors du plan	730 cm^{-1}
$\text{CH} = \text{CH}$	Angulaire hors du plan	970 cm^{-1}
CN	Elongation	2240 cm^{-1}

Tableau III.6 : Nombres d'ondes principales des absorptions IR du liant HNBR

La Figure III.21 montre les spectres d'absorption infra-rouge des différents systèmes. La Figure III.22 montre les spectres d'absorption infra-rouge du composite HNBR-CB 10 %m et du système CB-bound rubber (centré sur la liaison nitrile).

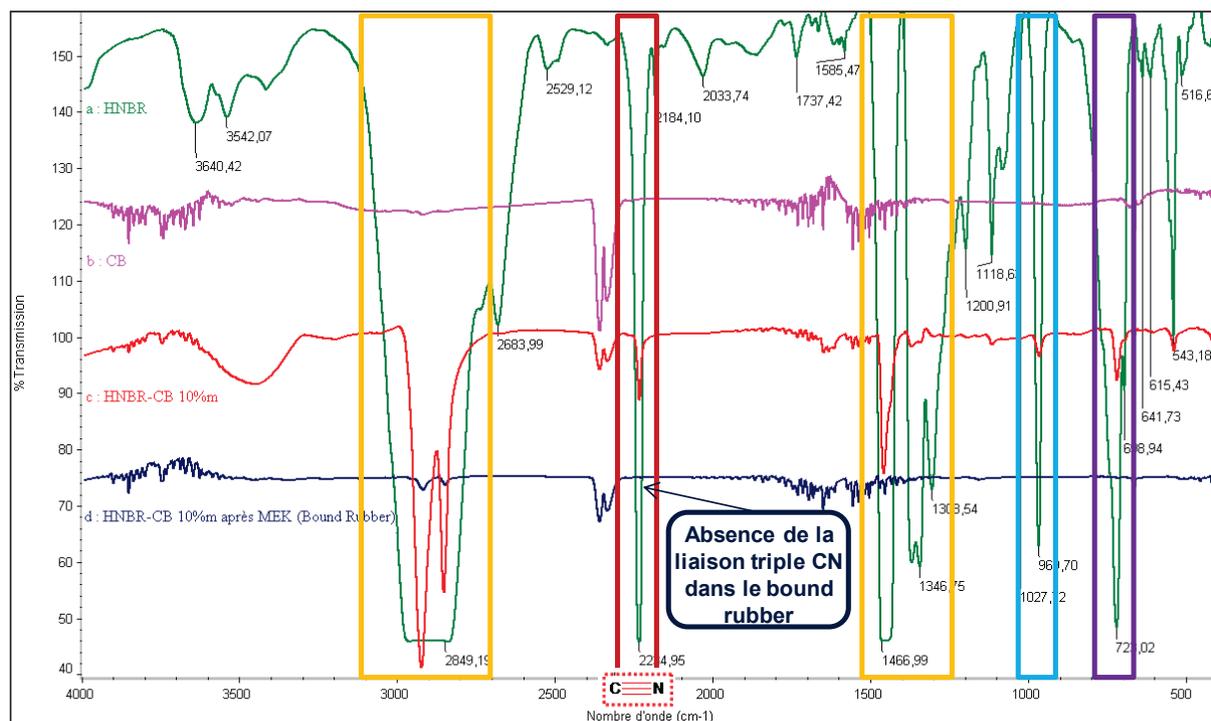


Figure III.21: Spectre d'absorption IR du HNBR, du CB, du composite HNBR-CB 10% m et du système CB-Bound Rubber

La bande caractéristique principale du HNBR est celle présente à 2234 cm^{-1} correspondant à l'absorption de la liaison triple CN de l'acrylonitrile. Celle-ci est également clairement identifiable dans le spectre du composite HNBR-CB 10 % m. Le CB est quant à lui caractérisé par la présence de plusieurs pics de faible intensité entre 4000 et 3500 cm^{-1} et entre 1800 et 1400 cm^{-1} liés à la présence de fonctions de surface ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$,...). Ces absorptions sont également visible pour le composite HNBR-CB 10% m. Dans ce cas là, les pics d'absorption caractéristiques des liaisons doubles $\text{CH}=\text{CH}$ du butadiène à 970 cm^{-1} semblent fortement atténués par les pics d'absorption du CB. Cependant, la présence des bandes d'absorption des liaisons CH vers 2850 cm^{-1} confirment la présence du groupement butadiène. Dans le cas du système CB-bound rubber ces pics sont également visibles, avec une intensité moindre. L'observation principale est alors la disparition du pic d'absorption de la liaison triple CN (2234 cm^{-1}). Ceci s'explique soit par le fait que la fonction nitrile aurait interagit avec l'eau présente dans la MEK durant l'expérience, soit par le fait que cette fonction aurait contribué aux interactions charge-polymère. Dans ce dernier, la formation du « bound rubber » ne serait donc pas liée à une simple adsorption physique des chaînes de polymère à la surface de charge mais à un greffage chimique.

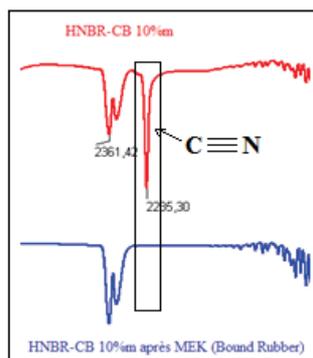


Figure III.22 : Spectre d'absorption IR du composite HNBR-CB 10% et du système CB-Bound Rubber

Suzuki et *al.* [28] ont réalisé des travaux portant sur les interactions entre des particules de Si et une matrice Nitrile-Butadiène-Rubber (NBR). Ils ont montré la présence de liaisons hydrogène entre le groupement nitrile et les silanols présents à la surface de la silice. De plus, ils observent une augmentation de ces liaisons hydrogènes et donc du taux de « bound rubber » avec le taux de nitrile contenu dans l'élastomère. Ceci a également été mis en évidence dans d'autres travaux [29-31]. Une analyse complémentaire par RMN nous a également confirmé cette hypothèse.

II.2.3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire

Cette technique d'analyse a déjà permis, dans plusieurs travaux, de mettre en évidence la présence d'interactions entre des charges (noir de carbone, silice,...) et une matrice élastomère. Le principe consistait à comparer les temps de relaxation des chaînes de polymère du composite avec celles de la matrice seule [8, 32-35]. Dans notre cas, nous avons cherché à identifier la nature des interactions en comparant la structure chimique du polymère initial avec celle du « bound rubber ».

II.2.3.1 Matériels et méthodes

L'étude a porté, cette fois-ci, uniquement sur le composite CB-HNBR 50 %m (CB50) pour des raisons également bien définies. En effet, comme expliqué, afin d'obtenir un réseau charges-polymère insoluble, la distance inter-particulaire doit être suffisamment faible pour que les chaînes adsorbées et/ou greffées à la surface des charges puissent interagir entre elles.

Ceci nécessite un taux de charge élevé. Le composite CB50 est donc dans un premier temps immergé dans la MEK durant 10 jours à température ambiante afin de dissoudre et d'extraire les chaînes de polymère non liées (polymère libre) (Figure III.4). Les analyses RMN sont ensuite effectuées sur un spectromètre Bruker Avance III (400MHz pour ^{13}C et 250 MHz pour ^1H). Le HNBR pur et le polymère libre sont analysés à l'aide d'une sonde BBFO+. C'est une sonde multinoyaux et fluor. Le solvant de dissolution est le chloroforme deutéré CDCl_3 en présence de TMS (40 mg de HNBR dans 2 ml de CDCl_3 à température ambiante). Le système CB-bound rubber est quant à lui analysé à l'aide d'une sonde HR-MAS. Le solvant de gonflement est également le CDCl_3 . Ce dernier se comportant comme un polymère fortement réticulé, le gonflement a été réalisé à 40 °C durant 48h.

II.2.3.2 Résultats et discussions

Les Figure III.23 et III.24 montrent les spectres ^1H -RMN et ^{13}C -RMN respectivement, du HNBR initial ainsi que du polymère libre extrait du composite HNBR-CB 50 %m. La Figure III.25 compare le spectre ^1H -RMN du HNBR avec celui du système CB-Bound Rubber.

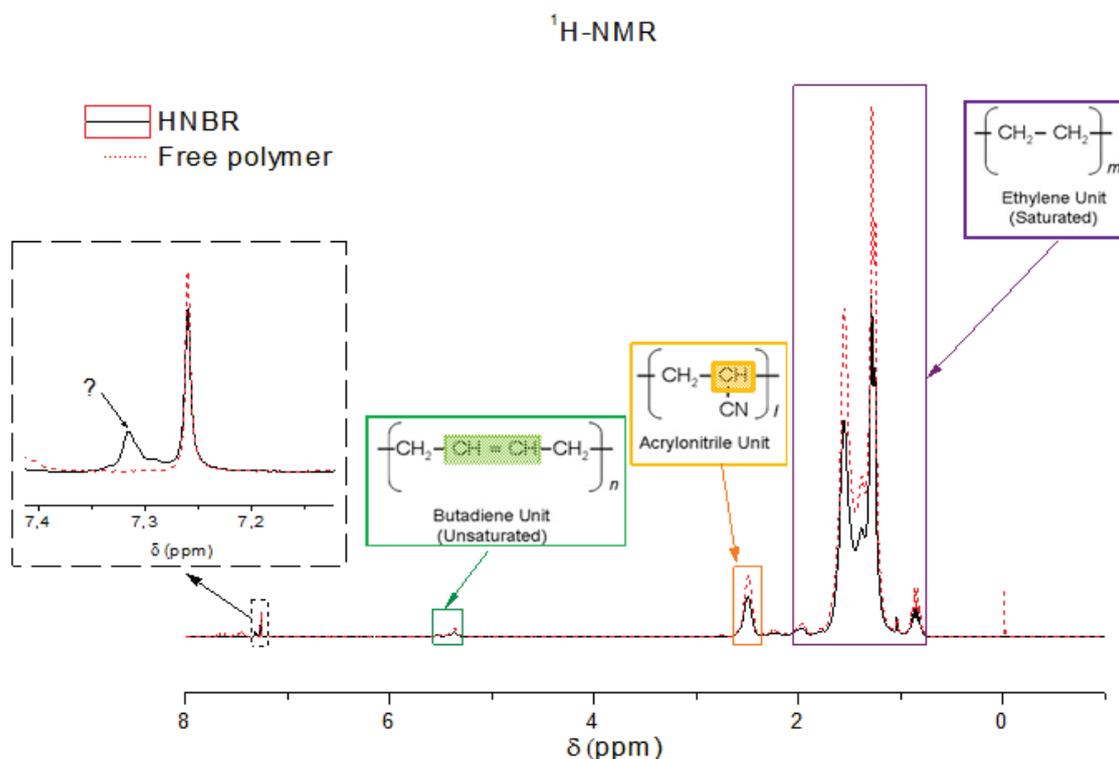


Figure III.23 : Spectre ^1H -RMN du HNBR initial (ligne continue noire) et du « polymère libre » extrait (ligne pointillée rouge)

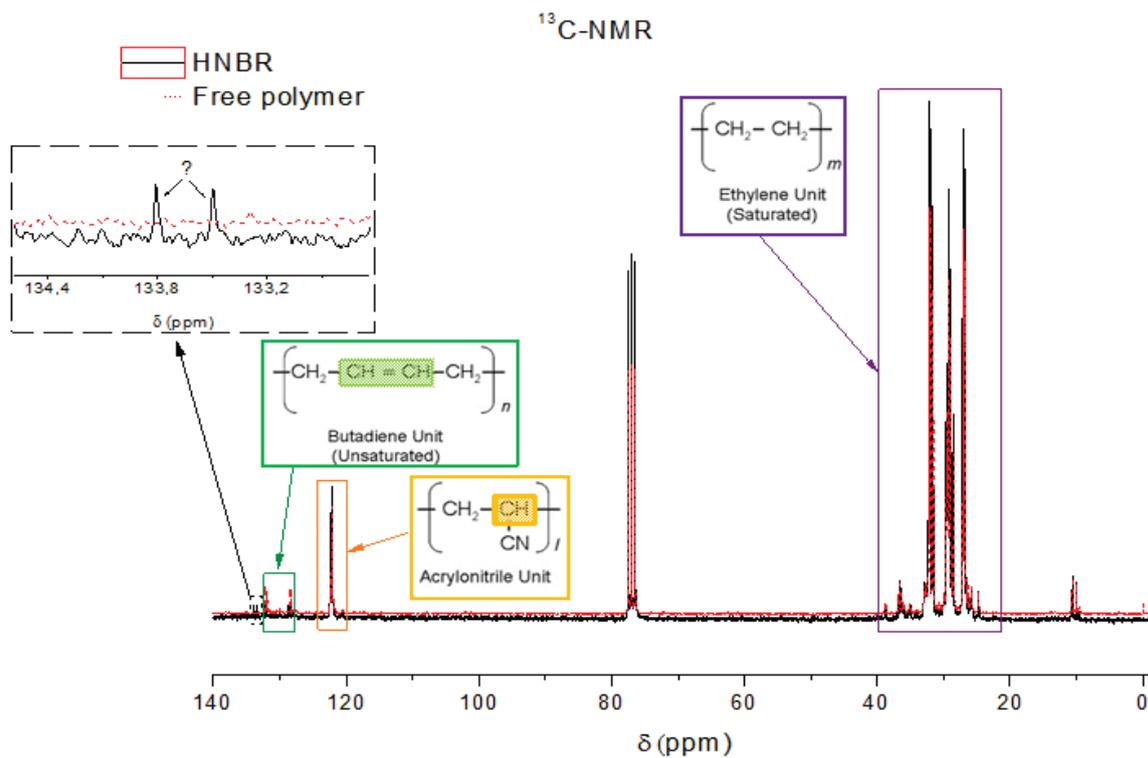


Figure III.24 : Spectre ^{13}C -RMN du HNBR initial (ligne continue noire) et du « polymère libre » extrait (ligne pointillée rouge)

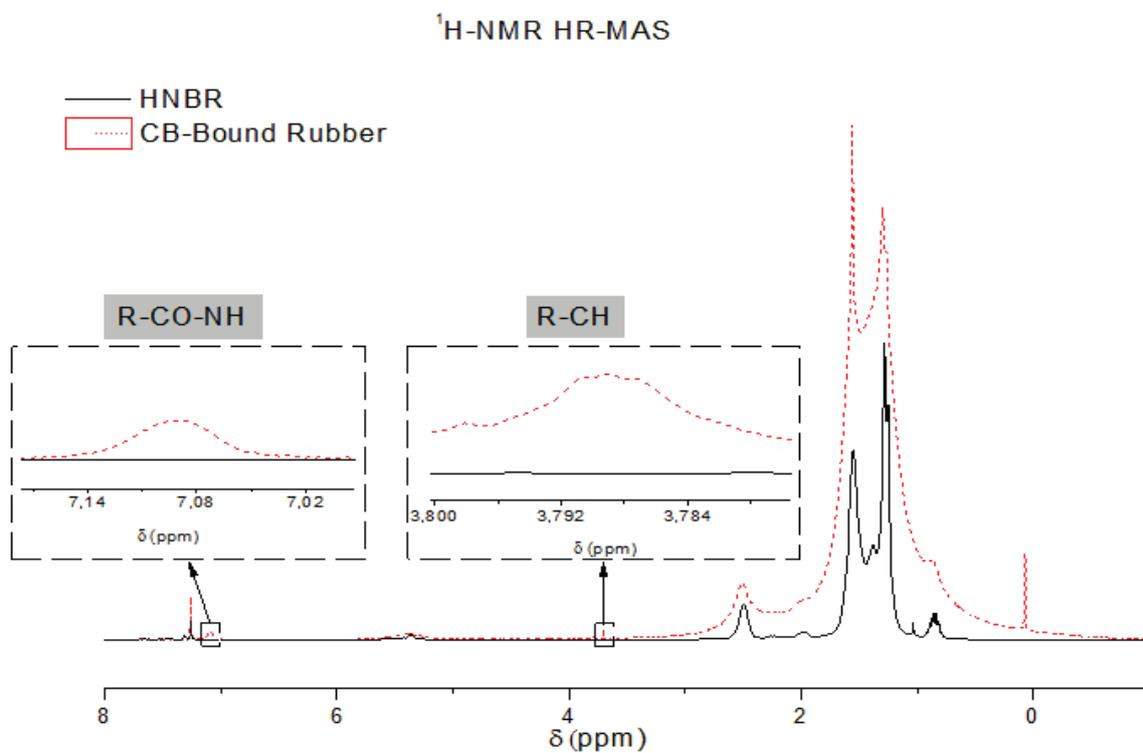


Figure III.25 : Spectre ^1H -RMN HR-MAS du HNBR initial (ligne continue noire) et du système CB-Bound Rubber (ligne pointillée rouge)

Les liaisons de faibles intensités (Van der Waals et hydrogène) ne pouvant être observées par RMN, toute résonnance de spins détectée est uniquement originaire d'une liaison covalente. Ainsi, dans le cas d'une interaction charge-polymère de type adsorption physique, le spectre RMN du polymère initial et celui du polymère adsorbé sont identiques. Dans le cas d'un greffage du polymère sur la charge, mettant donc en jeu des liaisons covalentes, les spectres sont différents.

Dans un premier temps, si l'on compare les spectres ^1H -RMN (Figure III.23) et ^{13}C -RMN (Figure III.24) du HNBR et du polymère libre extrait du composite HNBR-CB 50 %m, on observe la disparition du pic à 7,32 ppm pour le proton et des pics à 133,3 ppm et 133,8 ppm pour le carbones, initialement présents dans le HNBR. Ceux-ci correspondraient probablement à des impuretés, présentes dans le HNBR, qui se seraient décomposés lors de la mise en œuvre du composite HNBR-CB.

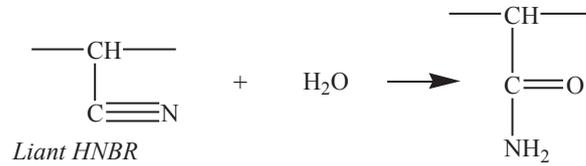
Maintenant, si l'on compare le spectre ^1H -RMN du HNBR initial avec celui du système CB-Bound Rubber (Figure III.25), on observe l'apparition de deux nouveaux pics dont les déplacements chimiques correspondent à 3,79 ppm et 7,09 ppm.

Comme attendu d'après l'analyse par spectroscopie infra-rouge, ces déplacements ont pour origine le groupement nitrile du HNBR. En effet, le pic à 3,79 ppm correspond à une liaison R-CH et celui à 7,09 ppm à une liaison R-CO-NH. L'intensité de ces pics est relativement faible pour deux raisons : d'une part, la concentration de ces nouvelles liaisons est très faible par rapport aux liaisons structurant le HNBR, d'autre part le gonflement du système CB-Bound Rubber dans le CDCl_3 est assez faible entraînant une perte de signal. Le Tableau III.7 récapitule les différentes observations.

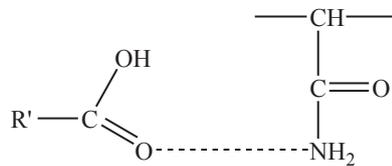
Système	^1H -RMN Déplacement chimique δ (ppm)	Observation	Cause
HNBR vs Polymère libre	7,32	Disparition du pic dans le polymère libre	Impuretés présents dans le HNBR
HNBR vs CB-Bound Rubber	3,79 7,09	Apparition des pics dans le « Bound Rubber »	Liaison R-CH Liaison R-CO-NH

Tableau III.7 : Distinction des déplacements chimiques en ^1H -RMN entre le HNBR, le polymère libre et le système CB-Bound Rubber

A partir de ces résultats et de l'analyse en spectroscopie infra-rouge, nous pouvons affirmer que les interactions charge-polymère formant le « bound rubber » ne sont pas uniquement d'origine physique mais également chimique (greffage). La Figure III.26 illustre alors de manière hypothétique la formation du « bound rubber » pour un composite HNBR-CB.



Hypothèse 1: Interaction de type liaison hydrogène



Hypothèse 1: Interaction de type liaison covalente

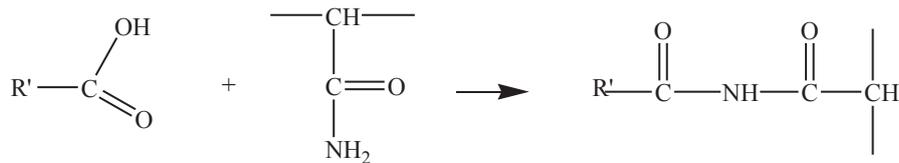


Figure III.26 : Hypothèse de formation du « bound rubber » dans le composite HNBR-CB

Toujours dans le but de mieux comprendre ces interactions charges-polymère, nous avons étudié l'impact d'une fonctionnalisation de la surface des charges sur le taux de « bound rubber ».

II.2.4 La fonctionnalisation des charges

Le but principal de la fonctionnalisation des charges de noir de carbone est d'améliorer leur dispersion au sein de la matrice. En effet, la dispersion des nanotubes de carbone, du graphène et de certains noirs de carbone au sein d'une matrice polymère est généralement relativement mauvaise de part les fortes interactions de type Van der Waals conduisant à la formation d'agrégats. Afin d'améliorer cette dispersion, il est commun de fonctionnaliser la surface des charges par des groupements organiques, le plus connus étant des silanes (silanisation) [36-41].

II.2.4.1 Matériels et méthodes

Nous nous sommes proposé dans un premier temps de fonctionnaliser les particules de noir de carbone par du methyltriéthoxysilane (MTES). Ensuite, nous avons étudié la fonctionnalisation par des polymères conducteurs électriques intrinsèques.

- **Les silanes** : Le greffage du MTES sur les particules de noir de carbone a été réalisé en suivant le mode opératoire suivant :
 - ✓ 5g de CB dans 250 ml de toluène anhydre → bain à ultrasons pendant 1h afin de disperser les particules
 - ✓ Ajout de 2 ml de MTES → Agitation durant 18h à 45°C
 - ✓ Lavage/filtrage éthanol puis séchage durant 48h à 80°C
- **Les polymères conducteurs électriques intrinsèques** : Deux polymères ont été étudiés : le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy). Les particules de noir de carbone ont été achetées préalablement fonctionnalisées chez Sigma Aldrich. Ils contiennent 20%*m* de polymères.

Les Figure III.27 Figure III.28 illustrent respectivement les procédés de fonctionnalisation par silanes et par polymères conducteurs électriques intrinsèques. La silanisation, mettant en jeu des liaisons covalentes, a pour but de réduire le nombre de fonctions hydroxyles de surface. La fonctionnalisation par PANI et PPy est quant à elle de type adsorption physique. Elle aura donc pour seul effet de masquer les fonctions actives de surface du noir de carbone.

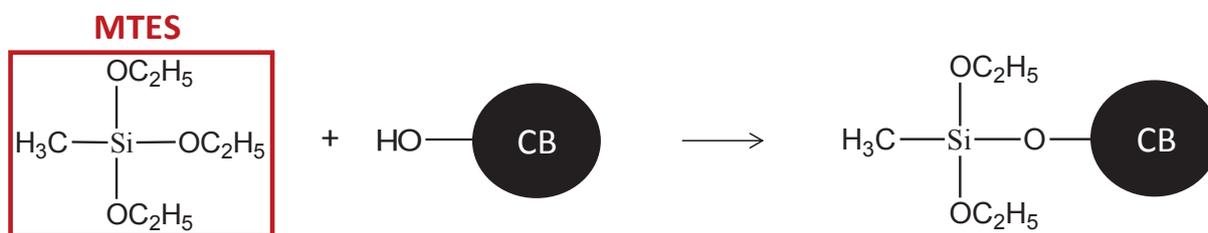


Figure III.27 : Fonctionnalisation par silanes des particules de CB

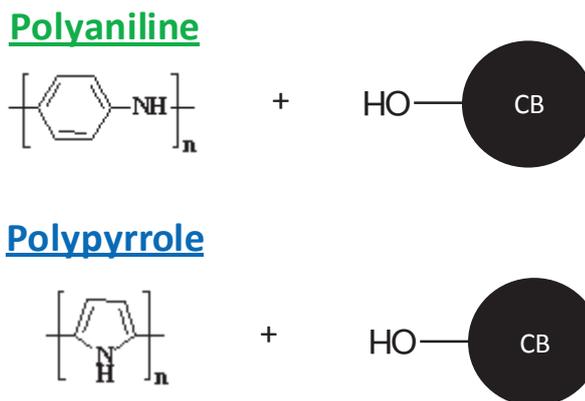


Figure III.28 : Fonctionnalisation par PANI et PPy des particules de CB

La fonctionnalisation par silanes a été vérifiée en mesurant l'angle de contact de l'eau avec la surface des charges. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide du EasyDrop du fabricant Krüss sur des pastilles de 1 cm de diamètre. Celles-ci ont été obtenues par frittage sur un adhésif.

Afin d'étudier l'impact de la fonctionnalisation sur la formation du « bound rubber », des composites HNBR-CB modifiés à 50%_m de CB ont ensuite été mis en œuvre selon le protocole usuel.

II.2.4.1 Résultats et discussions

Les fonctions de surface (–OH, –COOH,..) sont hydrophiles contrairement aux silanes. La fonctionnalisation par MTES se traduira donc par une augmentation de l'angle de contact avec l'eau comme le montre la Figure III.29. Il a été mesuré un angle de contact de l'ordre de 80° pour les charges ainsi fonctionnalisées, ce qui confirme l'hydrophobie de la surface et donc la bonne fonctionnalisation. Bien évidemment cette technique de caractérisation n'est pas quantitative. Il est donc probable qu'un grand nombre de fonctions de surfaces restent actives, limitant alors la dispersion des charges.

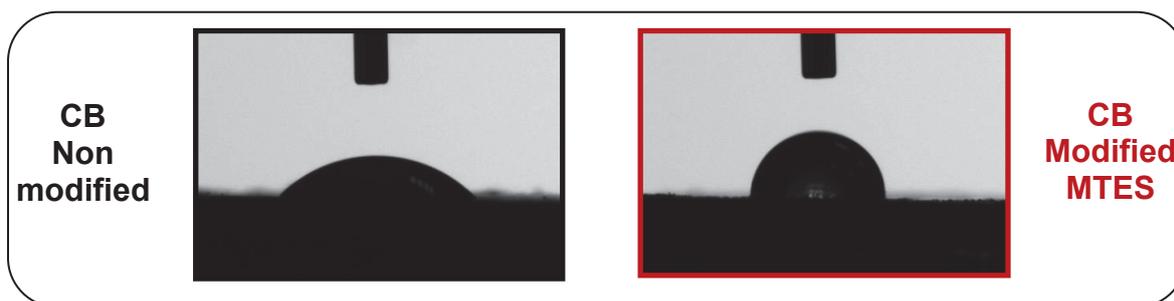


Figure III.29: Angle de contact de l'eau avec la surface des charges fonctionnalisées MTES

Le Tableau III.8 montre l'effet de la fonctionnalisation sur le taux de « bound rubber » et la conductivité des composites HNBR-CB.

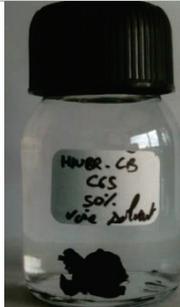
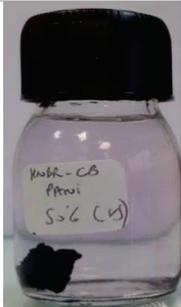
HNBR-CB 50 %m				
Système	CB	CB-MTES	CB-PANI	CB-PPy
Au bout de 10 jrs dans la MEK				
Taux de gonflement (%)	7,4	7,7	3	3,7
Taux d'insoluble (%)	62,2	64,4	85,9	87,5
Taux de BR (%)	24	29	72	75
Conductivité (S/m)	2,4	1,2	0,3	1

Tableau III.8 : Effet de la fonctionnalisation sur le taux de « bound rubber » et la conductivité des composites HNBR-CB

On constate clairement que la fonctionnalisation quel que soit a augmenté les interactions charges-polymère, vu par la mesure du taux de bound rubber.

En effet, les charges étant supposées mieux dispersées, la surface d'interaction avec les chaînes de l'élastomère augmente, favorisant ainsi la formation du « bound rubber ». De plus, pour une concentration en charge identique, plus la distance interparticulaire est grande plus le volume du réseau charge-polymère formé est grand. Ceci aura alors pour effet d'augmenter la concentration en polymère occlus. Or comme expliqué, le calcul du taux de « bound rubber » tient compte de la quantité de polymère adsorbé/greffé mais également de la quantité de polymère occlus. Dans le cas de la fonctionnalisation par polymères conducteurs intrinsèques, l'amélioration de la dispersion des charges a augmenté le taux de « bound rubber » d'un rapport 3.

Il est important de noter qu'à faible concentration de charge, la dispersion aura l'effet inverse. Dans ce cas là, la distance interparticulaire pouvant devenir trop importante, le système risque de se comporter comme le composite CB10. Le réseau insoluble CB-Polymère ne pourra se former.

L'amélioration de la dispersion des charges a également eu un effet notable sur la conductivité électrique du composite puisque nous observons une baisse de celle-ci également dans le cas des fonctionnalisations par polymère conducteur électrique intrinsèque. La raison principale est là encore la distance interparticulaire. En effet, la résistance au transfert d'électron augmente avec la distance interparticulaire. A faible concentration l'amélioration de la dispersion peut rendre un composite isolant alors qu'il était initialement conducteur (décalage du seuil de percolation électrique).

Le taux de « bound rubber », tenant compte de la quantité de polymère occlus, ne dépend donc pas seulement de la concentration en charge ou de la surface spécifique mais est fortement lié à la dispersion des charges au sein de la matrice.

III. Conclusion

Le choix d'un élastomère comme liant de batterie lithium et en d'autres mots comme matrice de composites hautement chargés n'a évidemment pas été fait au hasard. En effet, généralement, afin d'améliorer la dispersion d'une charge au sein d'une matrice, il est commun de fonctionnaliser les charges avec des fonctions ayant une très bonne affinité avec la matrice. Ceci a pour conséquence d'augmenter le seuil de percolation rhéologique, c'est-à-dire le taux de charge à partir duquel la viscosité du composite augmente brusquement. Dans le cas d'un élastomère, cette fonctionnalisation se fait tout simplement « naturellement ». Les chaînes de l'élastomère vont interagir avec la surface de la charge et former ainsi une couche de polymère à la surface, le « bound rubber ». Ceci a rapidement été mis en évidence par des tests d'insoluble et de gonflement au sein d'un bon solvant de l'élastomère. Nous avons également confirmé que le taux de « bound rubber » augmentait avec le taux de charges du composite. Jusqu'à présent, nous pensions que cette interaction était uniquement de type physique (adsorption due aux forces de Van der Waals). Or, à partir d'analyse par spectroscopie à Infra-Rouge et par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), nous avons démontré que cette interaction pourrait également être de type covalente. En effet, nous avons mis en évidence des interactions entre le groupement nitrile, coté polymère, et les fonctions oxygénées de surface, coté charge.

En fonctionnalisant les charges, nous avons également démontré que le taux de « bound rubber » déterminé par la mesure du taux d'insoluble ne dépendait pas seulement de la concentration en charge ou de leur surface spécifique mais qu'il était également fortement lié à la dispersion des charges au sein de la matrice.

Cette interaction charge-polymère a l'unique avantage d'améliorer la dispersion des charges et donc d'augmenter le seuil à partir duquel les propriétés mécaniques et rhéologiques changent drastiquement [42]. Cependant il a l'inconvénient de recouvrir les charges d'un film polymère isolant. Ceci aura donc comme effet de diminuer la conductivité électrique de la cathode. De plus, il a été prouvé que cette interaction était également présente dans le cas de composite de type HNBR-LiFePO₄. Dans ce cas là, elle aura pour effet d'interférer sur l'échange des ions Li⁺, ce qui conduira probablement à une baisse des performances électrochimiques de la cathode.

La suite des travaux concerne donc l'amélioration de la conductivité ionique afin de limiter au maximum l'impact de l'interaction liant-charge. Cette conductivité étant fortement liée à la porosité, nous avons étudié les moyens d'augmenter son taux sans l'emploi de solvants.

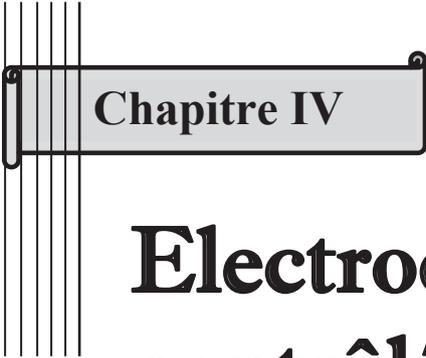
Bibliographie

1. Villars, D.S. *Journal of Polymer Science* 1956; 21: 257-271.
2. Leblanc, J.L. *Progress in Polymer Science* 2002; 27: 627-687.
3. Choi, S.S. *Polymers for Advanced Technologies* 2002; 13: 466-474.
4. Göritz, D., H. Raab, J. Fröhlich, and P.G. Maier. *Rubber Chemistry and Technology* 1999; 72: 929-945.
5. Dessewffy, O. *Rubber Chemistry and Technology* 1962; 35: 611-614.
6. Wolff, S., M.-J. Wang, and E.-H. Tan. *Rubber Chemistry and Technology* 1993; 66: 163-177.
7. Choi, S.S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2000; 55: 161-170.
8. Berriot, J., F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, and P. Sotta. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2002; 307-310: 719-724.
9. Litvinov, V.M. and P.A.M. Steeman. *Macromolecules* 1999; 32: 8476-8490.
10. Jancar, J., J.F. Douglas, F.W. Starr, S.K. Kumar, P. Cassagnau, A.J. Lesser, S.S. Sternstein, and M.J. Buehler. *Polymer* 2010; 51: 3321-3343.
11. Stickney, P.B. and R.D. Falb. *Rubber Chemistry and Technology* 1964; 37: 1299-1340.
12. Kraus, G. and J.T. Gruver. *Rubber Chemistry and Technology* 1968; 41: 1256-1270.
13. Kraus, G. *Rubber Chemistry and Technology* 1978; 51: 297-321.
14. Meissner, B. *Journal of Applied Polymer Science* 1974; 18: 2483-2491.
15. Dannenberg, E.M. *Rubber Chemistry and Technology* 1986; 59: 512-524.
16. Karásek, L. and B. Meissner. *Journal of Applied Polymer Science* 1994; 52: 1925-1931.
17. Leblanc, J.L. *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 66: 2257-2268.
18. Leblanc, J.L. and P. Hardy. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe* 1991; 44: 1119-1124.
19. Leblanc, J.L. and B. Stragliati. *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 63: 959-970.
20. Choi, S.S. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 93: 1001-1006.
21. Wolff, S. and M.-J. Wang. *Rubber Chemistry and Technology* 1992; 65: 329-342.
22. Ou, Y.-C., Z.-Z. Yu, A. Vidal, and J.B. Donnet. *Rubber Chemistry and Technology* 1994; 67: 834-844.
23. Bradley, R.H., E. Sheng, I. Sutherland, P.K. Freakley, and H. Ismail. *Journal of Materials Chemistry* 1994; 4: 1189-1193.
24. Ismail, H., P.K. Freakley, I. Sutherland, and E. Sheng. *European Polymer Journal* 1995; 31: 1109-1117.
25. Ismail, H., U.S. Ishiaku, and Z.A. Mohd Ishak. *Iranian Polymer Journal* 1996; 5: 97-103.
26. Chang, C.-C., L.-J. Her, H.-K. Su, S.-H. Hsu, and Y.T. Yen. *Journal of the Electrochemical Society* 2011; 158: A481-A486.
27. Robisson, A. *Mechanics of Materials* 2010; 42: 974-980.
28. Suzuki, N., M. Ito, and S. Ono. *Journal of Applied Polymer Science* 2005; 95: 74-81.
29. Vaisman, L., E. Wachtel, H.D. Wagner, and G. Marom. *Polymer* 2007; 48: 6843-6854.
30. Verge, P., S. Peeterbroeck, L. Bonnaud, and P. Dubois. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 1453-1459.
31. Tang, H., J. Piao, X. Chen, Y. Luo, and S. Li. *Journal of Applied Polymer Science* 1993; 48: 1795-1800.

32. Dutta, N.K., N.R. Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J.B. Donnet, L. Delmotte, and J.M. Chezeau. *Polymer* 1994; 35: 4293-4299.
33. ten Brinke, J.W., V.M. Litvinov, J.E.G.J. Wijnhoven, and J.W.M. Noordermeer. *Macromolecules* 2002; 35: 10026-10037.
34. Karásek, L. and M. Sumita. *Journal of Materials Science* 1996; 31: 281-289.
35. Gurovich, D., C.W. Macosko, and M. Tirrell. *Rubber Chemistry and Technology* 2004; 77: 1-12.
36. Poetschke, P., M. Abdel-Goad, S. Pegel, D. Jehnichen, J.E. Mark, D. Zhou, and G. Heinrich. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry* 2010; 47: 12-19.
37. Velasco-Santos, C., A.L. Martínez-Hernández, W. Brostow, Casta, and V.M. o. *Journal of Nanomaterials* 2011; 2011.
38. Velasco-Santos, C., A.L. Martínez-Hernández, and V.M. Castaño, *Silanization of Carbon Nanotubes: Surface Modification and Polymer Nanocomposites*, in *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, S. Yellampalli, Editor. 2011. p. 251-280.
39. Kathi, J. and K.Y. Rhee. *Journal of Materials Science* 2008; 43: 33-37.
40. Zhou, Z., S. Wang, L. Lu, Y. Zhang, and Y. Zhang. *Composites Science and Technology* 2008; 68: 1727-1733.
41. Hübert, T., A. Shimamura, and A. Klyszcz. *Materials Science-Poland* 2005; 23.
42. Cassagnau, P. *Polymer* 2013; 54: 4762-4775.

Chapitre IV

Electrode à porosité contrôlée


Chapitre IV

Electrode à porosité contrôlée

I. L'agent porogène.....	136
<i>I.1 Généralité.....</i>	136
I.1.1 Les agents porogènes usuels.....	136
I.1.2 L'azobisformamide (ABFA).....	137
<i>I.2 Partie expérimentale.....</i>	139
I.2.1 Mélange HNBR-ABFA.....	139
I.2.2 La cathode.....	143
<i>I.3 Conclusion.....</i>	149
II. Le polymère sacrificiel.....	150
<i>II.1 Principe.....</i>	150
<i>II.2 Partie expérimentale.....</i>	152
II.2.1 Propriétés du PEC.....	152
II.2.2 Le procédé d'élaboration de la cathode.....	157
<i>II.3 Conclusion.....</i>	162
III. La caractérisation des électrodes.....	163
<i>III.1 Morphologie des électrodes.....</i>	163
III.1.1 Matériels et méthodes.....	163
III.1.2 Résultats et discussions.....	163
<i>III.2 Conductivité électrique des électrodes.....</i>	166
III.2.1 Matériels et méthodes.....	166
III.2.1 Résultats et discussions.....	166
<i>III.3 Mouillabilité des électrodes.....</i>	169
III.3.1 Matériels et méthodes.....	169
III.3.2 Résultats et discussions.....	170
<i>III.4 Performances électrochimiques des électrodes.....</i>	171

III.4.1	Matériels et méthodes.....	171
III.4.2	Résultats et discussion.....	172
IV.	Conclusion.....	177

En voie solvant, la porosité est obtenue lors de l'étape de séchage de l'électrode. En s'évaporant, le « vide » laissé par le solvant permet d'atteindre des taux de porosité de 50 à 60 %. Celui-ci est ensuite réduit et fixé à environ 30 à 40 % par l'étape finale de calandrage (Figure I.26). En voie sèche, les différentes étapes de mélangeage, de pressage et de calandrage conduisent à une porosité finale de l'électrode de seulement 10 %. Cette porosité est relativement faible pour l'application visée. Ne souhaitant pas employer de solvant, nous avons envisagé une autre stratégie pour augmenter et contrôler la porosité de l'électrode. En fait deux voies ont été explorées, la première est basée sur l'utilisation d'un agent porogène et la seconde sur la formulation à partir d'un polymère sacrificiel.

I. L'agent porogène

I.1 Généralité

I.1.1 Les agents porogènes usuels

Par définition, un agent porogène est un composé qui dans des conditions environnementales bien définie créera des pores au sein d'un matériau. Il peut être à l'état liquide, solide ou gaz. Le solvant de mise en œuvre des électrodes est un exemple d'agent porogène liquide. En effet, la porosité est obtenue grâce au « vide » occasionné par son évaporation. A l'état de gaz, le dioxyde de carbone et le pentane sont les agents porogènes les plus communs. Ils sont introduits directement au sein du matériau durant sa mise en œuvre. Enfin, un agent porogène solide est un composé qui sous l'effet de la chaleur, à une température critique, ou en présence d'une autre substance réagit et se décompose totalement en gaz. En l'introduisant au sein d'un matériau, la libération de ce gaz crée alors la porosité. La levure chimique est un bel exemple d'agent porogène, réagissant avec l'eau. Les isocyanates, le dinitroso pentaméthylène tetramine (DPT), l'oxybis (benzenesulfonyl hydrazide) (OBSh), l'hydrazo dicarbonamide (HDCA), le sodium hydrogen carbonate et enfin l'azodicarbonamide ou plus communément appelé l'azobisformamide (ABFA) sont les plus utilisés. Notre étude a porté sur ce dernier.

I.1.2 L'azobisformamide (ABFA)

Depuis les travaux de Stevens et al [1], les industriels du plastique portent un grand intérêt à l'azobisformamide (ou Azodicarbonamide). La première raison est sa température de décomposition. En effet, les matériaux plastiques sont généralement mis en œuvre par voie fondue (extrusion, injection,...) à des températures comprises entre 150 °C et 200°C. L'agent porogène doit donc pouvoir être stable dans la gamme de température de travail afin de ne pas se décomposer prématurément. L'ABFA est l'un des rares agents porogènes respectant cette contrainte. La deuxième raison est le grand volume de gaz qu'il libère durant sa décomposition favorisant ainsi son rôle. Bien évidemment, ce volume est lié à la température et au temps d'exposition comme le montre la Figure IV.1 [2].

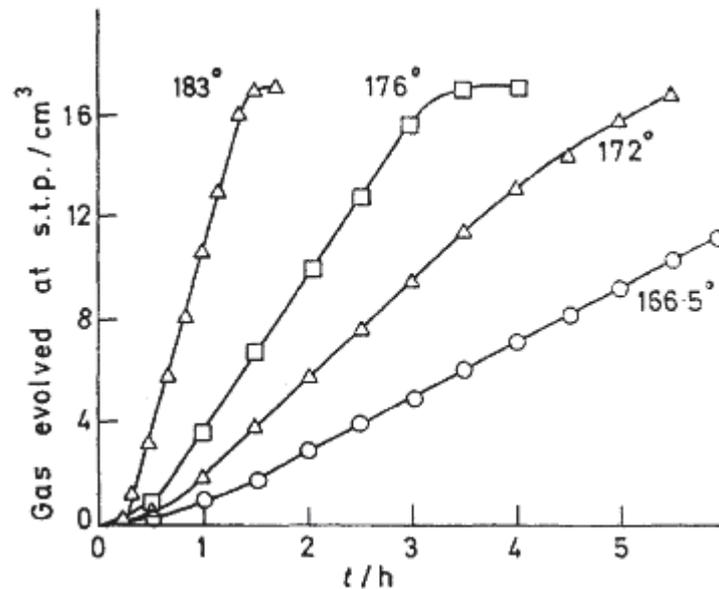


Figure IV.1: Volume de gaz libéré lors de la décomposition de 0.1 g d'ABFA en fonction du temps et de la température [2]

La Figure IV.2 montre le mécanisme de décomposition de l'ABFA [3]. Le gaz libéré est un mélange de diazote, d'ammoniac, de monoxyde de carbone et d'acide isocyanique. La concentration de chacun dépend de la température et du temps d'exposition.

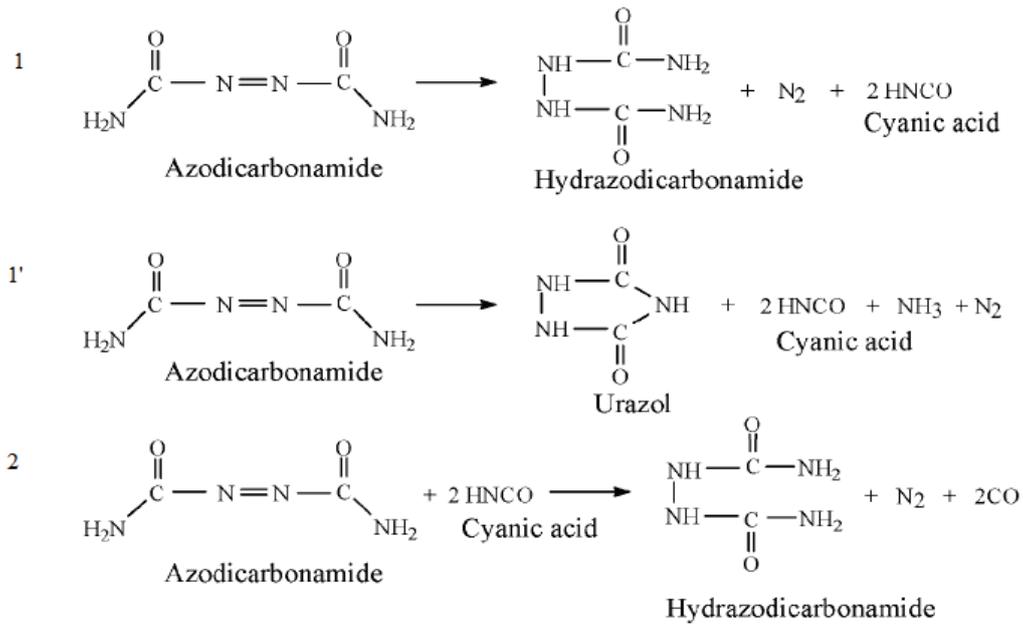


Figure IV.2 : Mécanisme de décomposition de l'ABFA [3]

Une étude réalisée par Merzouki *et al* [4] a montré qu'environ 4 %m d'agent porogène ABFA dans un composite PP/CB suffisait pour obtenir une porosité d'environ 30% (Figure IV.3).

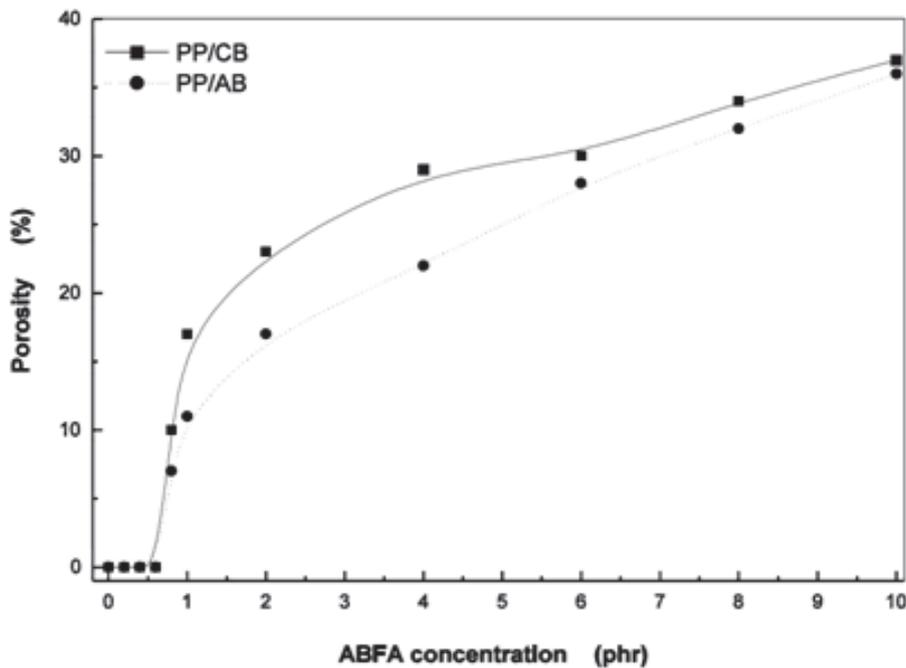


Figure IV.3 : Taux d'ABFA et porosité du composite PP/CB [4]

I.2 Partie expérimentale

I.2.1 Mélange HNBR-ABFA

Cette première étude consiste à prouver d'une part la compatibilité de l'HNBR avec l'ABFA et d'autre part la faisabilité de l'objectif.

I.2.1.1 Matériels et méthodes

L'ABFA a été acheté chez Sigma Aldrich. Le Tableau IV.1 présente ses principales caractéristiques.

Azobisformamide (ABFA)	
Pureté (%)	97
Température de décomposition (°C)	190-200
Gaz libéré (cm³/g)	160-165
Densité (g/cm³)	1,65

Tableau IV.1 : Propriétés de l'azobisformamide

La porosité souhaitée étant de 30 %, nous avons introduit 4 %m d'ABFA au sein de la matrice HNBR (cf. Figure IV.3). Le mélange HNBR-ABFA a été réalisé dans un mélangeur interne de type Haake sous une température de 120 °C et une vitesse de rotation des pales de 50 tr/min durant 5 minutes. Un film d'environ 150 µm d'épaisseur est ensuite obtenu par pressage. Celui-ci est ensuite placé dans un four à 210°C afin de décomposer l'ABFA et d'obtenir la porosité.

I.2.1.2 Résultats et discussions

Comme montré, la quantité de gaz libéré lors de la décomposition de l'ABFA dépend de la température mais également du temps d'exposition. En augmentant la température, le temps d'exposition peut être fortement réduit. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes placés à 210 °C au lieu de 190 °C. L'optimisation d'un procédé industriel réside essentiellement dans la durée.

La Figure IV.4 et le Tableau IV.2 montrent le procédé d'élaboration et l'évolution de la porosité avec le temps d'exposition respectivement.

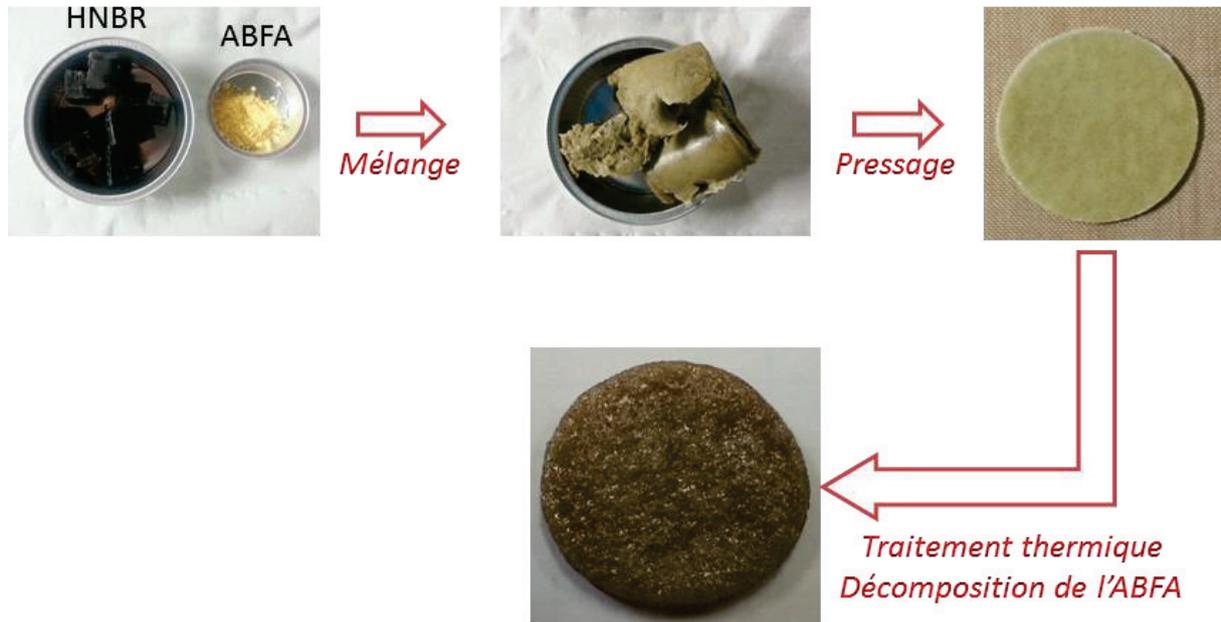


Figure IV.4 : Procédé d'augmentation de la porosité d'un film de HNBR par l'agent porogène ABFA

HNBR-ABFA 4%_m	
T°=210°C	Porosité
Temps de décomposition	%
0 min	9.7
5 min	11.6
15 min	36.6

Tableau IV.2 : Variation de la porosité du HNBR en fonction du temps de décomposition de l'ABFA à 210°C

Après 15 min à 210°C, le gaz libéré par l'agent porogène a rendu le film poreux à 36 % contre une porosité initiale d'environ 10 %. Ces résultats sont très prometteurs quant à la faisabilité et à l'efficacité de l'emploi d'un agent porogène au sein de l'électrode.

Toutefois, il est nécessaire dans un premier temps d'optimiser le temps et la température de décomposition et dans un second temps de s'assurer de l'absence quasi-totale de résidus pouvant montrer une incompatibilité électrochimique et chimique avec les batteries Li-ion.

Une analyse thermogravimétrique du composite avant et après décomposition de l'agent porogène a donc été réalisée (Figure IV.5).

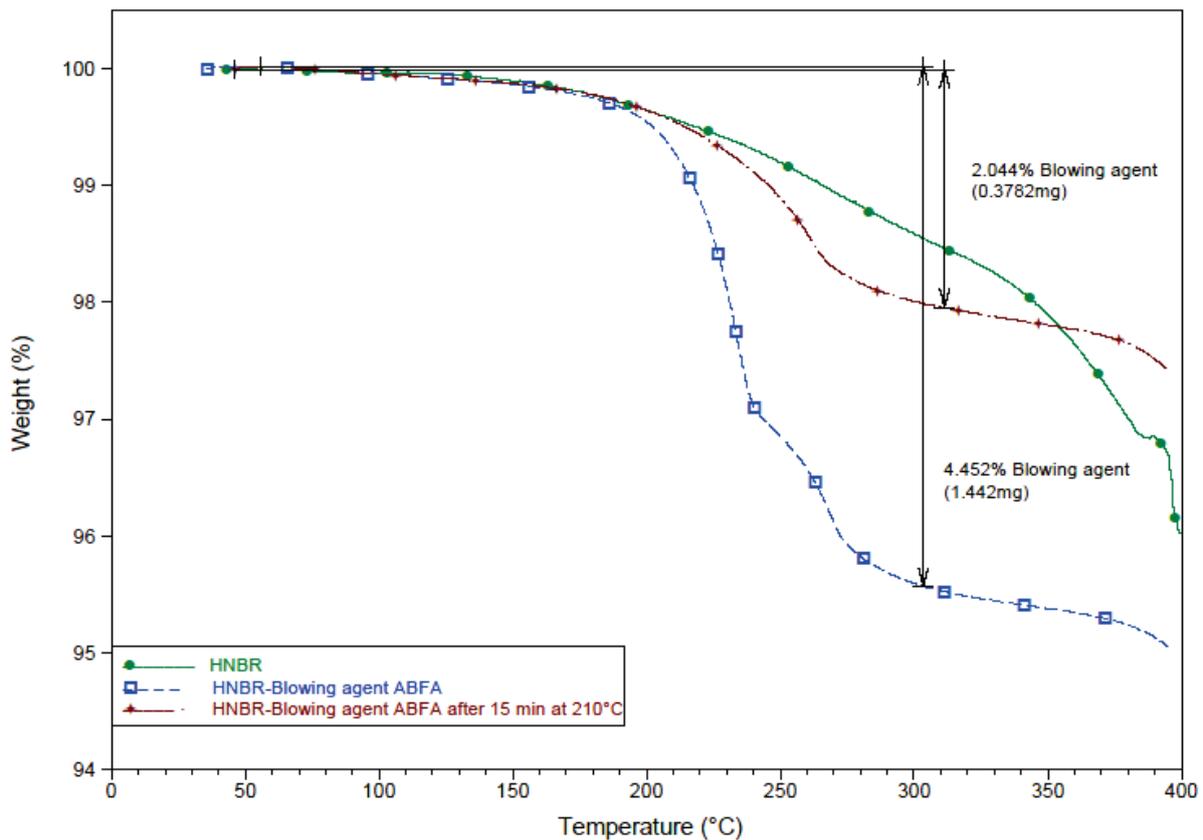


Figure IV.5 : ATG du système HNBR-ABFA 4% avant et après traitement thermique

Avant décomposition thermique de l'ABFA, le HNBR contient 4.5 %m d'ABFA. Comme le montre l'ATG, cet agent porogène se décompose à partir de 200 °C environ. Après le traitement thermique de 15 min à 210°C, on constate que le HNBR contient encore 2 %m d'ABFA. Ce qui veut dire que seulement 2.5%_m d'ABFA (soit 50% d'agent porogène introduit) ont contribué à rendre notre film d'HNBR poreux à 36%. Cependant, ces 2%_m d'ABFA restant, après l'étape de décomposition au four, seront considérés comme des résidus pouvant causer une perte de performance ou un dysfonctionnement de la batterie.

Le temps et la température de décomposition doivent donc être optimisés en tenant compte du fait qu'un temps trop important ou une température trop élevée risquent de dégrader le liant HNBR (cf. courbe verte Figure IV.5).

Une analyse thermogravimétrique en isotherme à 210 °C durant 30 minutes du système HNBR-ABFA 4 %m a donc également été réalisée (Figure IV.6).

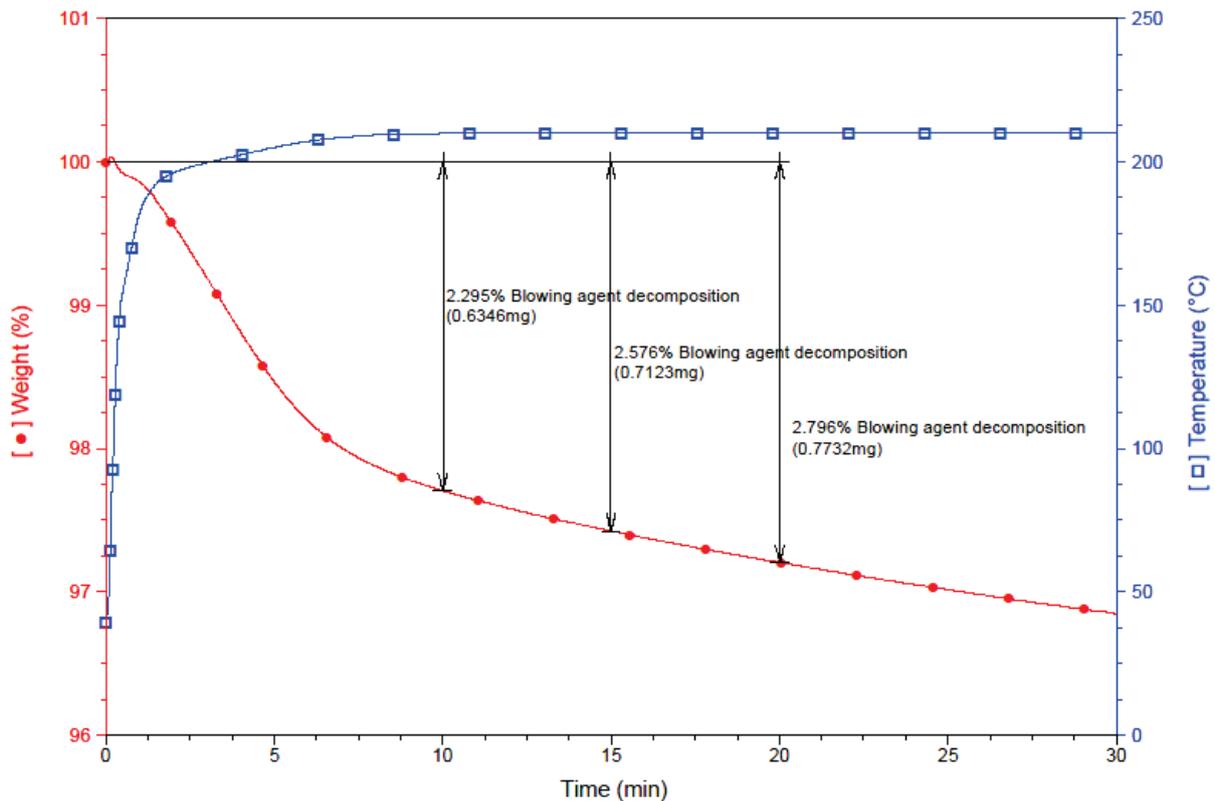


Figure IV.6 : ATG en isotherme à 210°C durant 30 minutes du système HNBR-ABFA 4% m

Dans un premier temps, on constate qu'effectivement, au bout de 15 minutes à 210 °C seulement 2.5 %m d'ABFA se décompose. Dans un second temps, on remarque que malgré un temps relativement élevé de 30 min, l'ABFA n'a pas été totalement décomposé. La température de décomposition doit donc être augmentée afin de limiter au maximum le temps de décomposition et le taux de résidus.

Les performances de l'ABFA étant plus ou moins prouvées en termes de température de décomposition et de pouvoir d'agent porogène, nous l'avons introduit dans la composition de la cathode.

I.2.2 La cathode

I.2.2.1 Matériels et méthodes

Afin d'avoir un taux de matière active élevé tout en conservant une bonne conductivité électrique et une facilité de mise en œuvre de l'électrode, le CB a été remplacé par des NTC. Un mélange de composition LiFePO_4 -NTC-HNBR 76-5-19 %m a alors été réalisé par voie sèche selon le protocole habituel. Au cours du mélange des différents constituants, 4 %m d'ABFA ont été introduit. Après une étape de calandrage pour fixer l'épaisseur et de pressage à chaud sur le substrat collecteur pour le faire adhérer, l'électrode est placée dans un four à 230 °C afin de décomposer l'agent porogène.

I.2.2.2 Résultats et discussions

Sans substrat collecteur :

La conductivité électrique de l'électrode sans substrat collecteur ainsi que la porosité ont été étudiées en fonction du temps et de la température de décomposition (Tableau IV.3).

		Porosité (%)		Résistance (Ω)		Résistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$)	
		210	230	210	230	210	230
Température du four (°C)							
Temps de décomposition (min)	0	11	8	/	/	/	/
	10	23	28	9.6	75	0.16	1.24
	20	/	31	/	35	/	0.68
	30	/	26	/	9.2	/	0.12

Tableau IV.3 : Résistance et porosité de l'électrode en fonction des conditions de décomposition thermique de l'agent porogène ABFA

L'agent porogène ABFA a parfaitement joué son rôle puisqu'il nous a permis d'atteindre un taux de porosité proche du cahier des charges (environ 30 %). Comme attendu, plus le temps et la température de décomposition sont élevés, plus le taux de porosité est élevé.

Quant à la conductivité électrique, il apparaît que plus la porosité augmente plus la résistance de l'électrode diminue. Ces deux paramètres évoluent ainsi dans le sens souhaité. Ceci s'explique par le fait que lorsque la porosité augmente, le volume de matière par unité de volume diminue. Le taux de charges conductrices n'étant pas modifié, la distance interparticulaire diminue en conséquence (Figure IV.7).

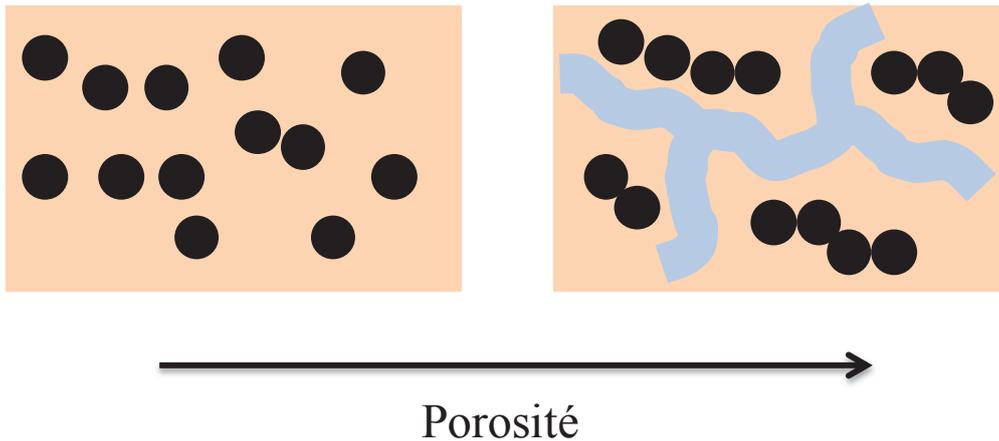


Figure IV.7 : Représentation schématique de l'effet de la porosité sur la conductivité électrique

Cependant à très fort taux de porosité, il y a un risque de dépercolation des charges conduisant ainsi à une chute de la conductivité électrique.

A noter qu'un temps d'exposition du liant HNBR trop élevé à 230 °C risque de le dégrader. Pour cette raison, une durée de 20 minutes à 230 °C semble être un traitement thermique convenable pour l'étape de décomposition de l'ABFA.

Les compositions post et pré-traitement thermique de l'électrode ont alors été déterminées par analyse thermogravimétrique afin de s'assurer de la décomposition totale de l'ABFA dans ces conditions (Figure IV.8).

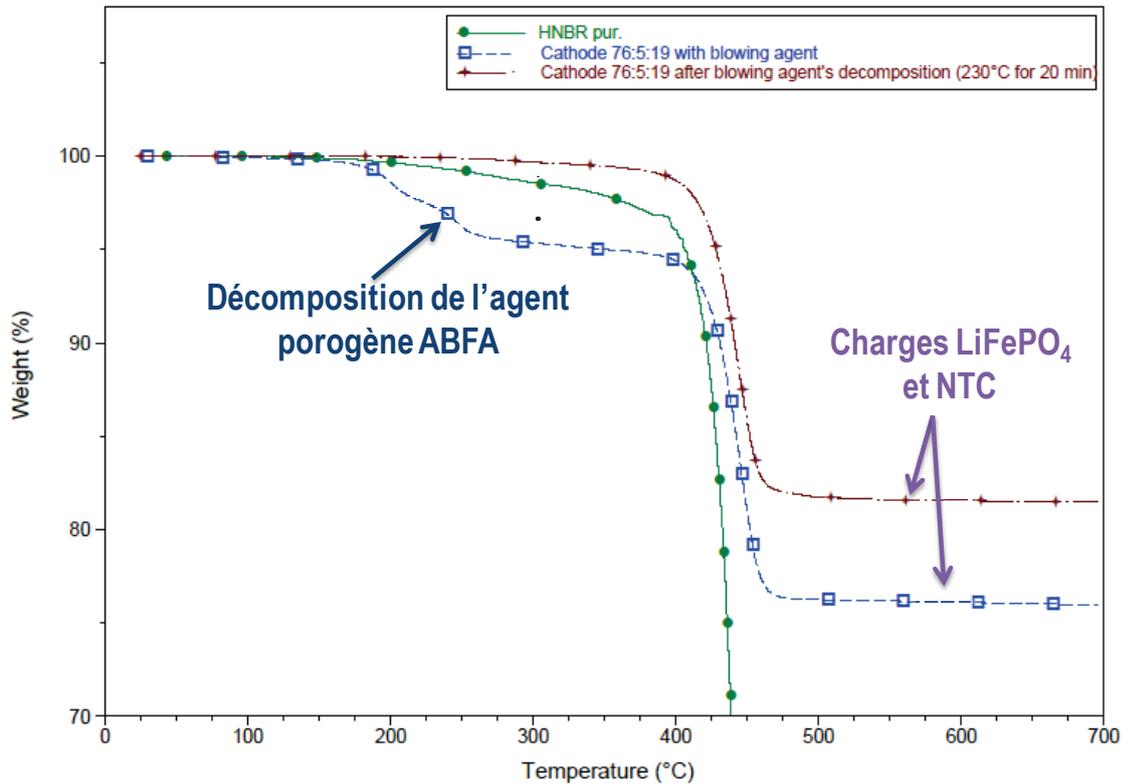


Figure IV.8: ATG de l'électrode LFP-NTC-HNBR 76-5-19 %m contenant 4% d'ABFA

Avant l'étape de décomposition thermique, l'électrode contient environ 4 à 5 %m d'ABFA (courbe bleu à point carré). Après une mise en four de l'électrode à 230 °C pendant 20 min on ne constate, cette fois ci, aucune trace d'agent porogène (courbe rouge à point étoile). La totalité d'ABFA introduit dans l'électrode s'est donc décomposée. Cependant, des traces de résidus peuvent être dissimilées dans le plateau final correspondant aux taux de charges LiFePO_4 et NTC. Une analyse en isotherme à 230 °C durant 60 minutes de l'ABFA seule montre que c'est effectivement le cas (Figure IV.9). Après un temps d'exposition à 230 °C de 30 minutes, le taux de résidus est d'environ 18 % m et reste relativement constant. Ainsi, après le traitement thermique, notre électrode contient 0.7 %m d'éléments résiduels de décomposition de l'ABFA. Ce taux reste relativement faible mais n'est pas à négliger car ces éléments peuvent ne pas être compatibles avec le fonctionnement des batteries Li-ion. D'après les travaux de San Prakash *et al* [2], ces résidus seraient principalement des composés urazole.

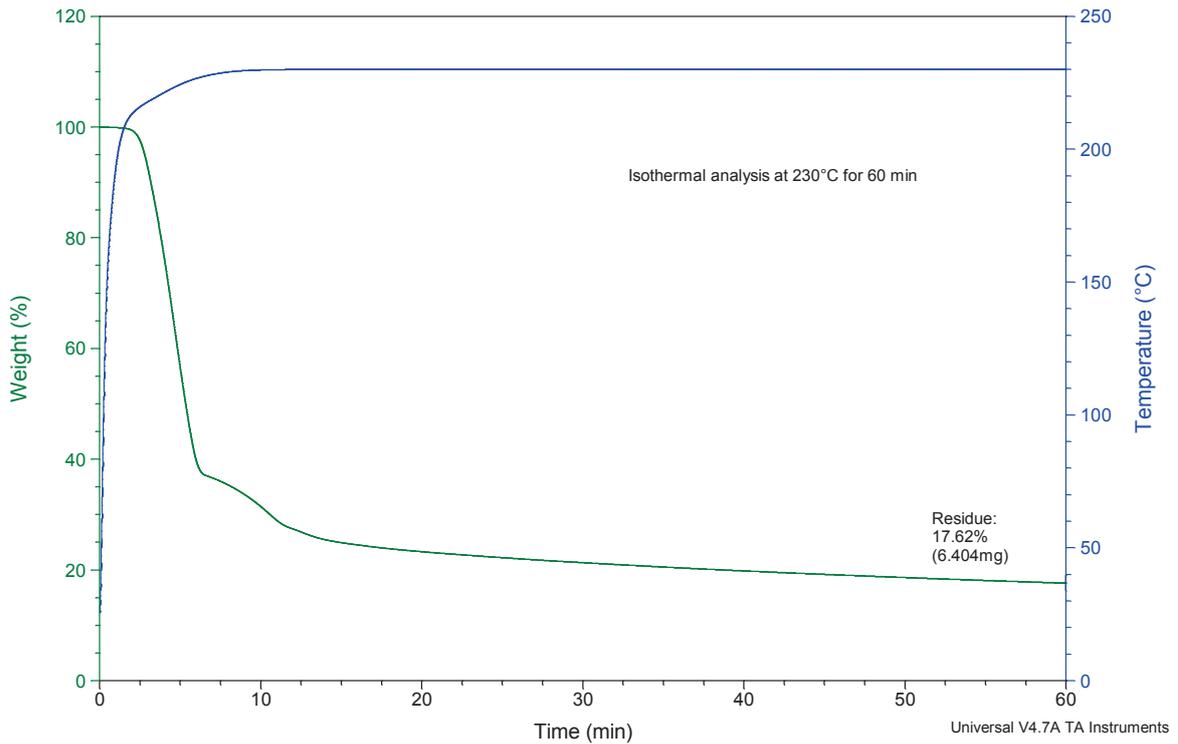


Figure IV.9 : ATG en isotherme à 230 °C durant 60 minutes de l'ABFA

Une fois déterminés : le type d'agent porogène, la quantité à introduire au sein de l'électrode ainsi que le protocole de décomposition thermique de l'agent, une électrode avec substrat collecteur a alors été réalisée.

Avec substrat collecteur :

Afin de conserver le taux de porosité, l'étape du traitement thermique doit être la dernière étape du procédé. La Figure IV.10 montre la surface d'une électrode avec substrat collecteur après le traitement thermique de décomposition de l'ABFA.



Figure IV.10: Electrode avec substrat collecteur après décomposition thermique de l'ABFA

En se décomposant, l'ABFA libère des gaz qui doivent pouvoir s'évacuer à l'extérieur du film. Or, le substrat d'aluminium étant imperméable, ces gaz restent piégés à l'interface substrat-film et créent alors des bulles. Ce phénomène est parfois également observable sans substrat collecteur. En effet, comme expliqué dans le chapitre II partie III.1, lors du contact entre une surface chaude (presse, calandreuse,...) et le film, on observe une migration et/ou diffusion de chaînes du HNBR vers la surface créant une peau. Celle-ci pourrait donc être également imperméable aux gaz lorsqu'ils se trouvent à forte concentration. La Figure IV.11 met en évidence l'impact du substrat collecteur sur l'état de surface de l'électrode après le traitement thermique.

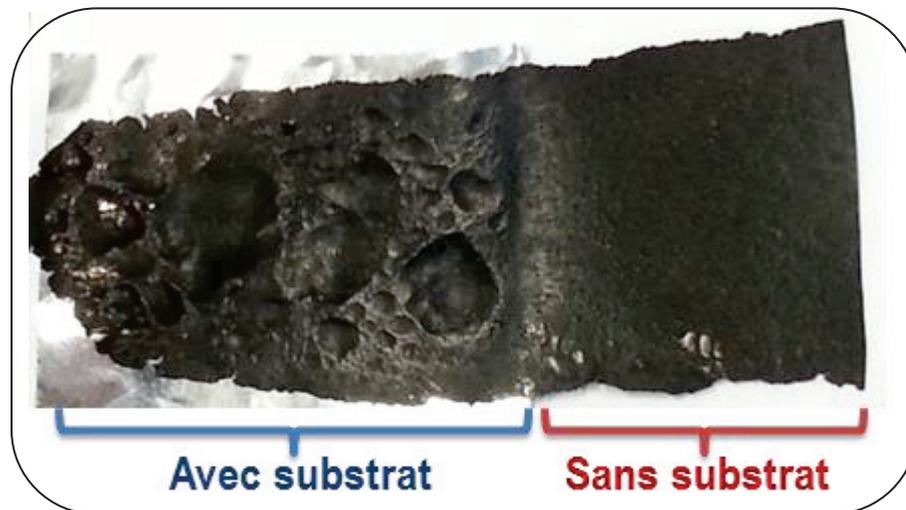


Figure IV.11: Influence du substrat collecteur sur la libération du gaz de décomposition de l'ABFA

Afin de limiter ce phénomène, nous avons étudié différents protocoles de décomposition thermique de l'ABFA en suivant le raisonnement suivant :

- ✓ La vitesse de décomposition ne doit pas être trop élevée afin de contrôler la croissance des pores par diffusion des gaz de décomposition
- ✓ La durée du traitement thermique ne doit pas nuire aux propriétés du liant
- ✓ Le taux de résidus doit être le plus faible possible

Nous avons alors fait varier la température initiale, la durée d'isotherme à cette température, la température finale, la vitesse de chauffe ainsi que le temps d'isotherme à cette température finale en utilisant une étuve programmable (France-Etuves E845).

Le résultat est purement qualitatif et classé selon trois cas (A, B et C). La Figure IV.12 présente ces différents cas.



Figure IV.12 : Influence du protocole thermique sur la libération du gaz de décomposition de l'ABFA

Le Tableau IV.4 regroupe les différents protocoles et résultats associés.

Temp. Initiale (°C)	100	120			140	150				170			
Attente (min)	10	0	0	0	10	0	0	0	10	0	0	5	5
Vitesse (°C/min)	10	7	10	7	20	2	5	10	10	3	5	5	10
Temp. Finale (°C)	230	200	200	230	230	210	210	210	230	230	230	230	230
Attente (min)	20	20	20	15	20	15	15	15	20	15	15	20	20
Résultat	B	B	B	A	C	A	B	C	C	B	B	B	C

180		190		200		210		230		
0	0	5	2	5	2	20	0	10	20	30
2	10	5	10	5	5	0	20	0	0	0
210	230	230	230	230	230	210	230	230	230	230
15	10	20	20	20	20	0	10	0	0	0
C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

Tableau IV.4 : Protocoles de décomposition thermique de l'ABFA

Une vitesse de décomposition trop lente entraîne forcément une vitesse de création du gaz trop faible, le gaz diffuse ainsi au sein du matériau sans l'expandre et donc sans créer de porosité (cas A).

Une vitesse de décomposition trop rapide entraîne une concentration élevée de gaz créant ainsi des bulles à l'interface substrat-film (cas C). Une vitesse intermédiaire entraîne l'apparition de bulles dans les zones concentrées en agent porogène. Cette étude qualitative montre qu'il ne semble donc pas y avoir de vitesse de décomposition favorable à partir du moment où la dispersion de l'agent porogène au sein du matériau n'est pas parfaitement homogène.

L'adhésion du substrat collecteur après l'étape de décomposition de l'ABFA étant très délicate et pouvant être de très mauvaise qualité, nous avons alors abandonné la voie de l'agent porogène.

I.3 Conclusion

La capacité de création de porosité par l'utilisation de l'agent porogène ABFA a été rapidement prouvée. En effet, à une concentration de seulement 4 %m il nous a permis de passer d'un taux de porosité de 10 % à un taux de 30%, respectant ainsi le cahier des charges. Cependant, ce procédé ne semble pas être adapté à notre problématique de réalisation d'une cathode par voie sèche. D'une part, il apparait que la décomposition de l'ABFA n'est pas totale, avec un taux résiduel d'environ 18 %m. Or nous ignorons les risques d'interactions de ces résidus avec l'environnement d'une batterie Li-ion (électrolyte, matière active,...). D'autre part, cette méthode est inadaptée en présence d'un substrat imperméable comme c'est le cas avec le collecteur aluminium de la cathode. Ceci est dû à la vitesse de décomposition et au volume de gaz libéré localement. Nous nous sommes alors proposés d'augmenter la porosité de l'électrode selon un autre procédé tout en conservant le principe de départ qui est d'utiliser la température comme paramètre clé de mise en œuvre des électrodes par voie sèche.

II. Le polymère sacrificiel

II.1 Principe

Comme déjà expliqué, lors de l'élaboration usuelle d'une cathode, la porosité est obtenue par l'évaporation du solvant de mise en œuvre. De manière générale, lorsque l'on souhaite obtenir un film de polymère poreux il est également très commun d'incorporer un autre polymère au sein de la matrice et d'immerger le mélange dans un très bon solvant du second polymère. Ceci a pour effet de dissoudre sélectivement ce polymère et de faire apparaître des cavités d'air, définissant ainsi la porosité. On parle dans ce cas-là de l'utilisation d'un polymère sacrificiel [5-8]. Une autre technique moins répandue, consiste quant à elle à décomposer thermiquement le polymère sacrificiel [9-11]. Cette dernière est donc parfaitement adaptée à notre problématique car elle ne nécessite aucun solvant. Bien évidemment, le polymère sacrificiel et la matrice doivent être immiscibles. Le paramètre clé est la température de décomposition. C'est d'ailleurs ce qui fait sa limite d'application. En effet, cette température doit être relativement basse par rapport à celle de la matrice afin de ne pas la dégrader. Les polymères thermiquement sacrificiels les plus communs sont le polynorbornène, le polycaprolactone et le polycarbonate. Le Tableau IV.5 présente leurs températures de décomposition d'après la littérature.

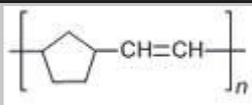
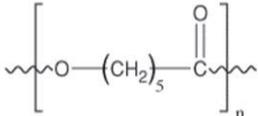
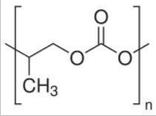
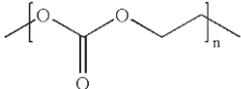
	Formule	Température de décomposition	Références
Polynorbornène		420 °C	[12-14]
Polycaprolactone		380 °C	[15-17]
Polypropylène Carbonate (PPC)		240 °C	[18-22]
Polyéthylène Carbonate (PEC)		190 °C	[23]

Tableau IV.5 : Température de décomposition des principaux polymères thermiquement sacrificiels

Le polyéthylène carbonate PEC semble être le plus apte à répondre à nos attentes de part sa faible température de décomposition. Celui-ci est obtenu par copolymérisation de l'oxyde d'éthylène (EO) et du dioxyde de carbone (CO₂) parfois en présence de diéthylzinc (Et₂Zn) comme catalyseur [24, 25]. Il est essentiellement connu pour ses excellentes propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité qui font de lui un matériau clé pour le transport de médicament in vivo [25-28]. Cependant, il est important de noter que le polypropylène carbonate PPC est également intéressant. D'une part, son coût est beaucoup moins élevé que le PEC et d'autre part il est possible de réduire sa température de décomposition. En effet, plusieurs travaux de recherche ont porté sur cette thématique. Le principe consiste à employer un générateur d'acide photosensible (Photo Acid Generator PAG) tel que le Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (TPS), le di(p-t-butylphenyl)iodonium tris(perfluoromethanesulfonyl) methide (DTBP) et le 4-methylphenyl[4-(1-methylethyl)phenyl] iodonium tetrakis(pentafluorophenyl) borate (Rhodorsil-FABA). En présence d'un rayonnement UV, l'acide est libéré dans la matrice polymère et réduit ainsi sa température de décomposition [18, 19, 21, 29, 30]. Néanmoins, il faut s'assurer dans notre cas que cette acide n'interagisse d'aucune manière avec les autres constituants de l'électrode et ne cause pas de perte de performance électrochimique. Il serait intéressant d'étudier cette voie dans des travaux ultérieurs. La Figure IV.13 montre l'effet du PAG sur la température de décomposition du PPC. Après un rayonnement UV (248 nm) de 800 mJ/cm² la température de décomposition du PPC est diminuée de 240 °C à 100 °C [19].

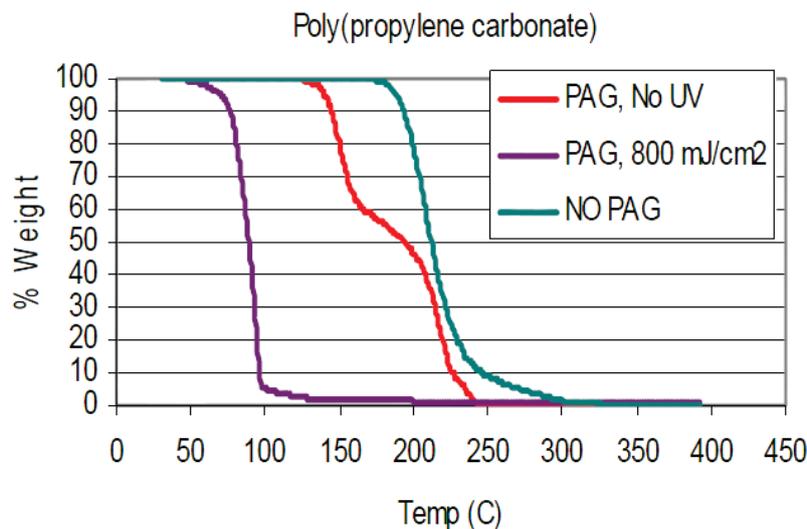


Figure IV.13: Effet du PAG sur la température de décomposition du PPC [19]

II.2 Partie expérimentale

La première étape a consisté à vérifier l'immiscibilité du PEC avec le liant HNBR. Ensuite, nous avons vérifié et validé la température de décomposition du PEC qui est la caractéristique principale du polymère sacrificiel ainsi que son mécanisme de décomposition. Enfin, le taux de résidus a également été contrôlé afin d'optimiser l'étape de traitement thermique de l'électrode.

II.2.1 Propriétés du PEC

II.2.1.1 Matériels et méthodes

Le PEC a été acheté chez EMPOWER Materials (QPAC® 25) Le Tableau IV.6 présente ses principales caractéristiques.

Polyéthylène Carbonate (PEC)	
Masse molaire moyenne en masse (Mw)	238000
Densité (g/cm³)	1,38-1,42
Température de décomposition (°C)	190
Température de transition vitreuse Tg (°C)	10

Tableau IV.6 : Propriétés du PEC (QPAC® 25)

La température de décomposition a été déterminée par analyse thermogravimétrique allant de la température ambiante à 400 °C sous air à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. La nature des gaz de décomposition et le taux de résidus susceptibles d'être présents ont été vérifiés par chromatographie gazeuse couplée à un analyseur thermogravimétrique (GC-MS-ATG) en isotherme à 210 °C pendant 60 minutes sous air. L'analyse des gaz est réalisée sur 16 prélèvements répartis uniformément sur la totalité du temps de l'expérience (toutes les 300 s). La température de transition vitreuse Tg a été obtenue par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Cette caractéristique est importante car elle va définir la structure du matériau aux différentes étapes du procédé. Enfin, la morphologie d'un composé PEC-HNBR contenant 20 %m de PEC a été observée par MEB (FEI QUANTA 250).

II.2.1.2 Résultats et discussions

La Figure IV.14 montre la morphologie du système HNBR/PEC (80/20 %m). Il apparaît clairement que le liant HNBR et le PEC sont des polymères immiscibles de part la présence de nodules de PEC dans la matrice HNBR. La taille de ses nodules varie de la centaine de nanomètres à quelques micromètres.

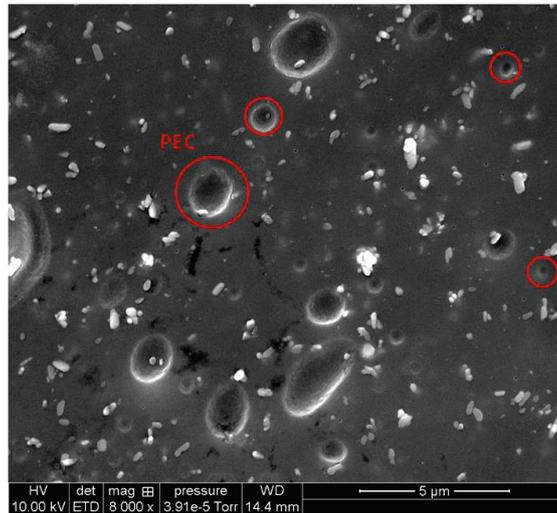


Figure IV.14: Cliché MEB du Mélange HNBR-PEC 20%*m*

La Figure IV.15 montre la décomposition thermique du PEC.

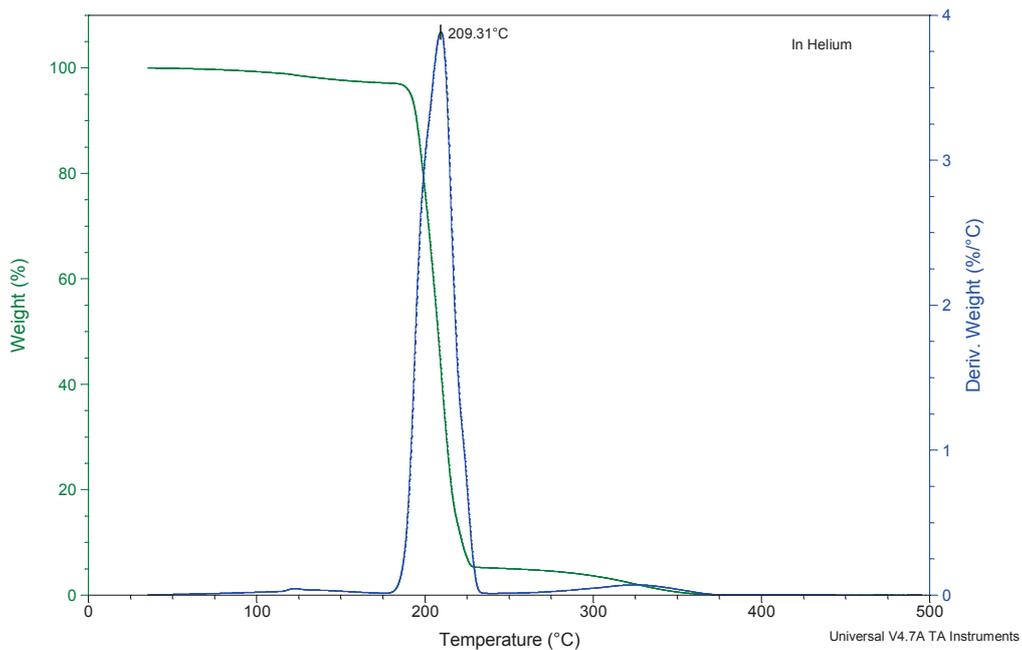


Figure IV.15: ATG du PEC

Le processus de décomposition semble se produire en deux étapes. La première apparaît à environ 210°C et concerne 95 % de la masse initiale. Ensuite les 5 %m restant se décomposent aux environ de 300°C. A 375 °C, la décomposition du PEC est totale et sans aucun résidu d'après cette mesure thermogravimétrique.

Cependant la température de décomposition du PEC dispersé dans l'électrode est plus faible (185 °C) comme le montre la Figure IV.24. Ce phénomène est probablement dû à un effet catalyseur des différents éléments présents dans la cathode (LiFePO₄ et noire de carbone) sur la décomposition thermique du PEC.

Ces deux résultats nous réconfortent donc quant à l'utilisation du PEC comme polymère sacrificiel en validant les caractéristiques principales qui sont l'immiscibilité avec le liant, la température de décomposition par rapport au liant et le taux de résidus.

De plus, la Figure IV.16 montre la transition vitreuse du PEC mesurée par DSC.

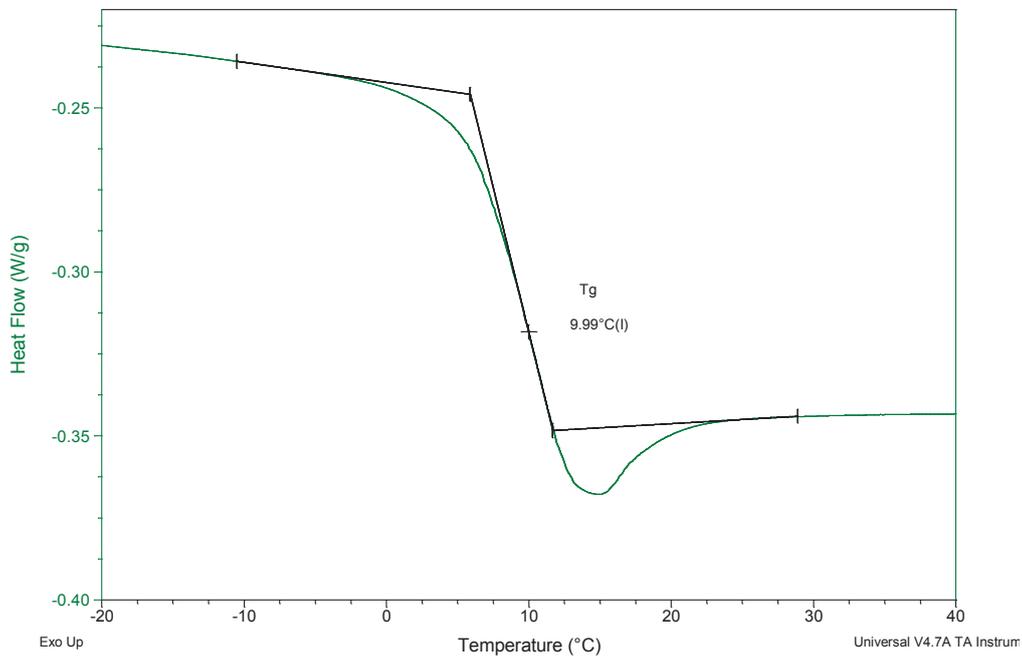


Figure IV.16: DSC du PEC

Cette transition a lieu à une température T_g d'environ 10 °C. Cette température justifie l'état caoutchoutique du PEC à température ambiante. Cette T_g faible est également favorable à la mise en œuvre de l'électrode par voie sèche à faible température de mélange.

De plus, il n'y a à priori aucun impact sur les bonnes propriétés d'élasticité et de flexibilité de l'électrode qu'apporte le HNBR avant la décomposition thermique du PEC.

L'analyse en GC-MS couplée ATG en isotherme à 210°C pendant 60 minute sous air nous a permis d'identifier la nature des gaz de décomposition. A titre d'exemple, la Figure IV.17 correspond au spectre d'analyse du prélèvement N°10 (au bout de 45 min).

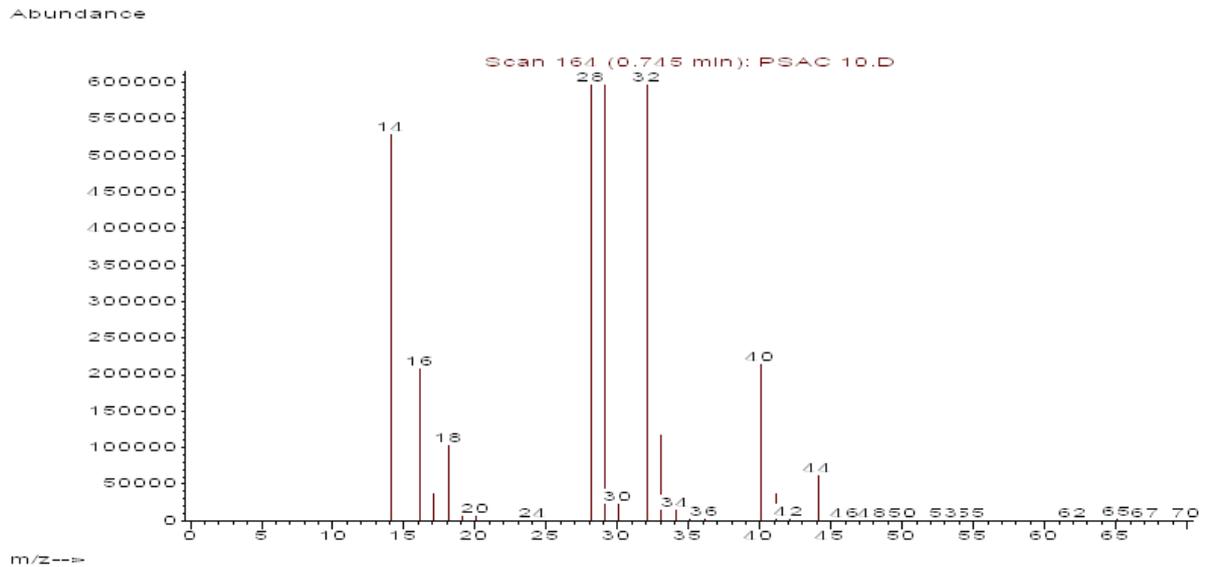


Figure IV.17 : Spectre de masse de la décomposition thermique du PEC sous air à 210 °C

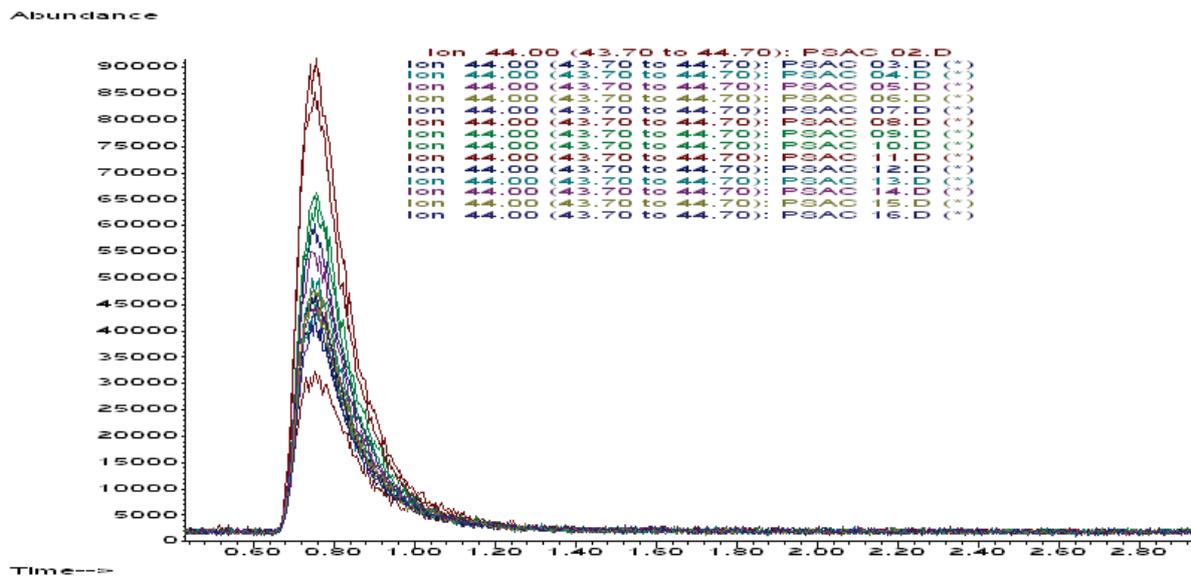


Figure IV.18 : Spectre GC du CO₂ au cours du temps

Dans tous les spectres, les pic observés correspondent uniquement à ceux des gaz permanents de l'air (O_2 ($m/e = 32$), N_2 ($m/e = 28$), Ar ($m/e = 40$), CO_2 ($m/e = 44$), H_2O ($m/e = 18$)...). Cependant, un de ces gaz évolue de manière considérable au cours du temps, le dioxyde de carbone. Nous en concluons donc que le PEC se décompose uniquement en CO_2 . La Figure IV.18 correspond au spectre GC du CO_2 au cours des différents prélèvements. La Figure IV.19 montre l'évolution du taux de CO_2 au cours de la décomposition thermique du PEC. Cette évolution discontinue montre clairement une décomposition en plusieurs étapes du PEC.

Comme observé pour la température de décomposition, la cinétique de décomposition du PEC est beaucoup plus rapide quand il est dispersé dans l'électrode comme le montre la Figure IV.23.

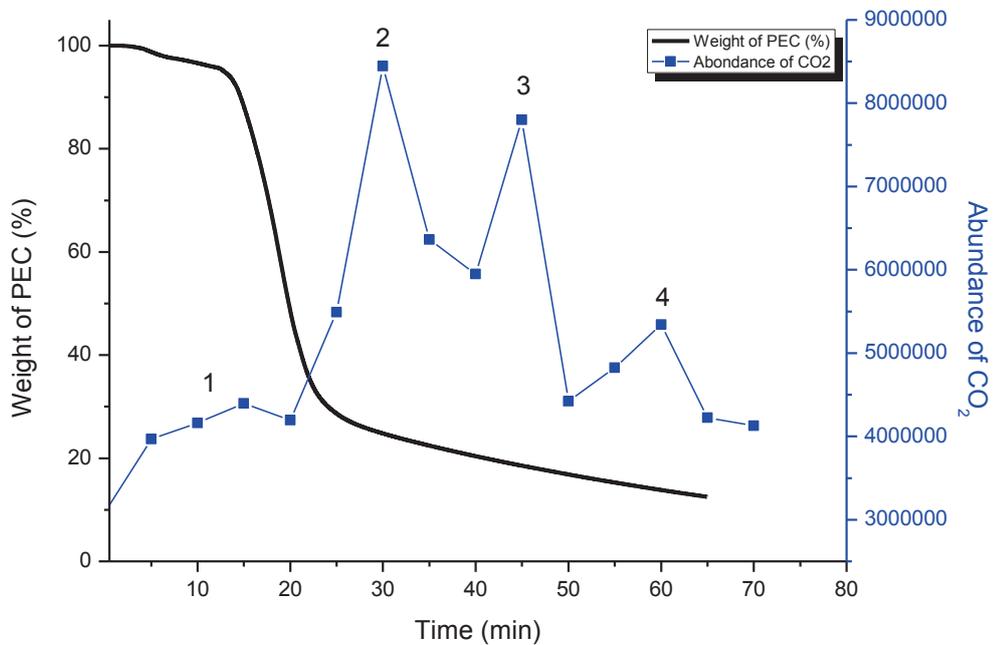


Figure IV.19 : Evolution du taux de CO_2 au cours de la décomposition thermique du PEC

La Figure IV.20 illustre le mécanisme de décomposition du PEC d'après la littérature [23] et confirmé par notre analyse.

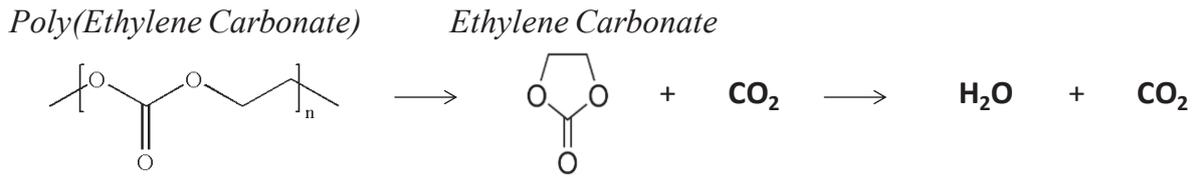


Figure IV.20 : Mécanisme de décomposition thermique du PEC

Les produits de décomposition sont très intéressants pour notre application, d'une part parce que les gaz de décomposition sont des gaz naturels, non toxique pour l'opérateur ou pour l'environnement, d'autre part parce que l'éthylène carbonate est un composé de l'électrolyte. Sa présence au sein de l'électrode en cas de résidus ne sera aucunement préjudiciable pour la conduction ionique et la mouillabilité de l'électrode par l'électrolyte.

Une fois les propriétés du PEC vérifiées et validées, des électrodes de différentes compositions ont été réalisées par voie sèche.

II.2.2 Le procédé d'élaboration de la cathode

II.2.2.1 Matériels et méthodes

Les différentes électrodes ont été réalisées à l'aide du mélangeur interne de type Haake sous une température de consigne de 130 °C et une vitesse de rotation des pales de 50 tr/min durant 15 minutes. Le Tableau IV.7 présente les compositions des électrodes avant la décomposition thermique du PEC.

Référence	LiFePO ₄		CB		HNBR		PEC	
	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v
MCL 81-11-8	60	36,6	8	9,2	6	13,8	26	40,4
MCL 82-9-9	60,7	36,9	6,7	7,6	6,7	15,30	25,9	40,2
MCL 87-7-6	74	52	6	7,9	7	13,2	15	26,9

Tableau IV.7 : Composition des électrodes avant décomposition thermique du PEC

Les électrodes sont ensuite calandrées à 50 °C afin de d'obtenir des films d'épaisseur d'environ 100 µm selon la composition. L'adhésion au substrat collecteur se fait par pressage à 130°C sous 100 bars durant 120 s. Le taux de polymère dans le composite étant plus élevé par la présence du PEC par rapport aux anciennes électrodes (cf. chapitre II) la pression de pressage peut être plus élevée (P=50 bars pour les anciennes électrodes) sans pour autant détériorer le substrat. Ceci aura pour effet d'améliorer l'adhésion. Enfin, la dernière étape consiste à décomposer le PEC en plaçant l'électrode dans une étuve à 210 °C pendant 20 minutes. La Figure IV.21 présente le nouveau procédé d'élaboration d'électrode poreuse par voie sèche. Une analyse par ATG avant et après le traitement thermique nous a permis de valider les compositions et justifie le protocole du traitement thermique.

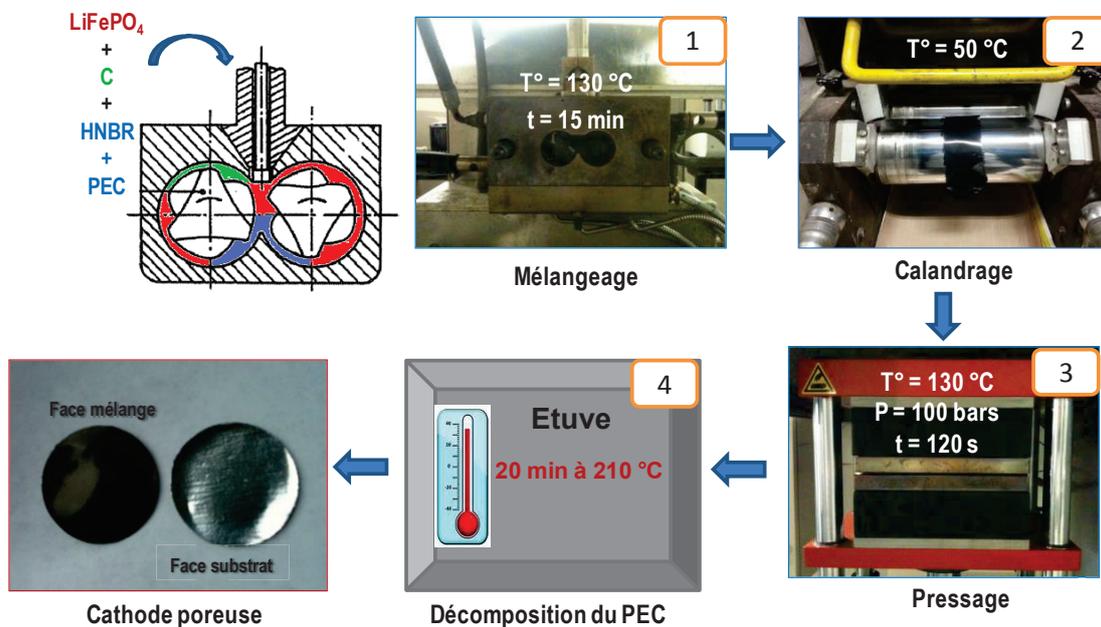


Figure IV.21 : Procédé d'élaboration de cathode poreuse par voie sèche avec l'emploi d'un polymère sacrificiel

II.2.2.2 Résultats et discussions

Dès la préparation des électrodes, les effets bénéfiques du polymère sacrificiel sont observés. En effet, en comparant les conditions de mélange de l'électrode MCL 82-9-9 ancienne génération avec la nouvelle génération (en présence du polymère sacrificiel), on observe une diminution du couple de mélange d'un rapport 5 (2000 N.cm contre 10000 N.cm) ainsi que de l'auto-échauffement d'un rapport 4 (20 °C contre 80 °C).

Ceci nous permet d'avoir un meilleur contrôle des températures de travail et un meilleur état de la matière. En effet, un couple élevé suppose de fortes contraintes sur les matériaux et donc des phénomènes de dégradation toujours possibles. La Figure IV.22 compare le couple et la température de mélange des anciennes électrodes avec les nouvelles employant le polymère sacrificiel.

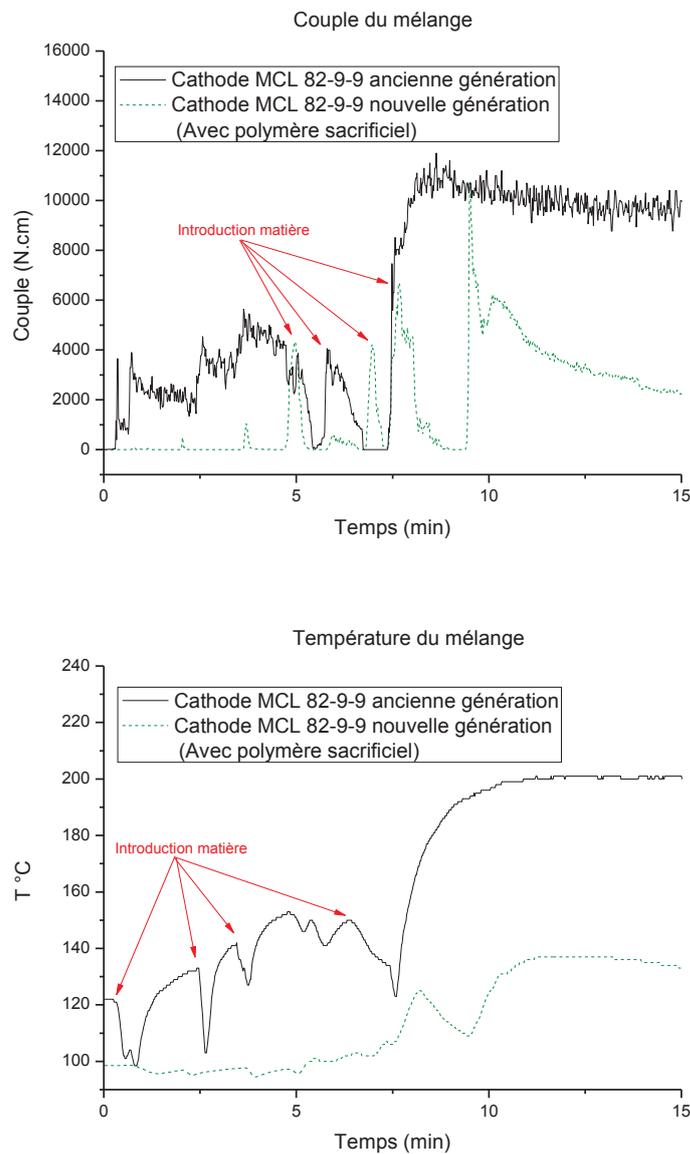


Figure IV.22 : Couple et température des mélanges (ancienne génération vs nouvelle avec polymère sacrificiel)

La Figure IV.23 montre la décomposition thermique du PEC en isotherme à 210 °C pendant 60 minutes présent dans l'électrode MCL 87-7-6. La Figure IV.24 montre la composition de l'électrode MCL 87-7-6 avant et après l'étape de décomposition thermique du PEC.

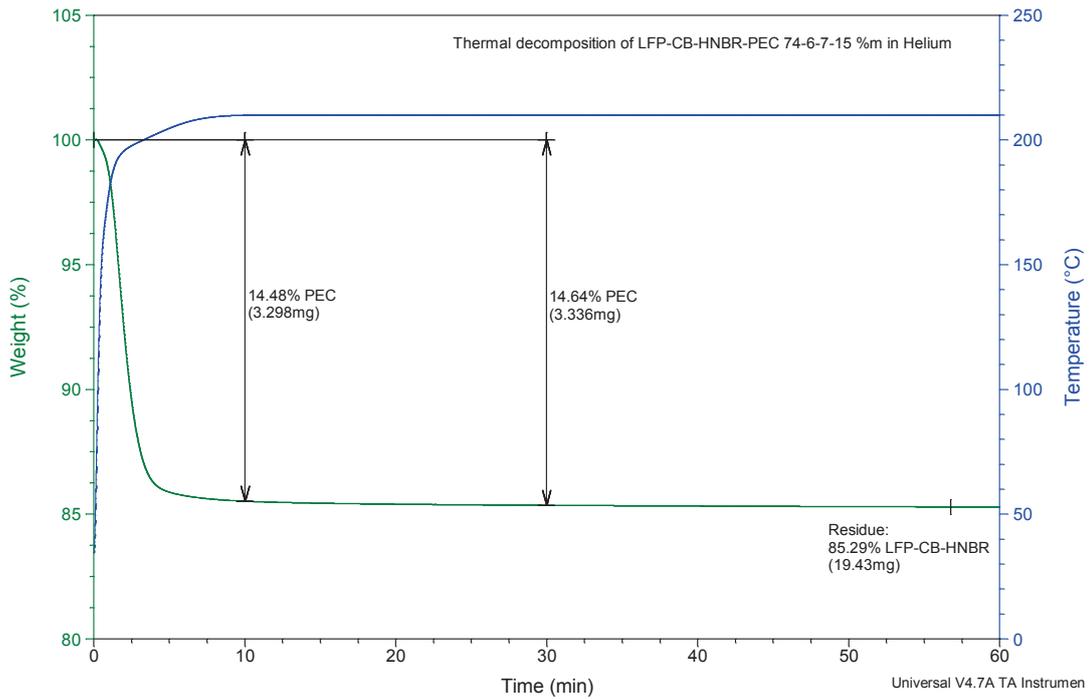


Figure IV.23 : ATG de l'électrode MCL 87-7-6 avant l'étape de décomposition thermique du PEC en isotherme à 210 °C

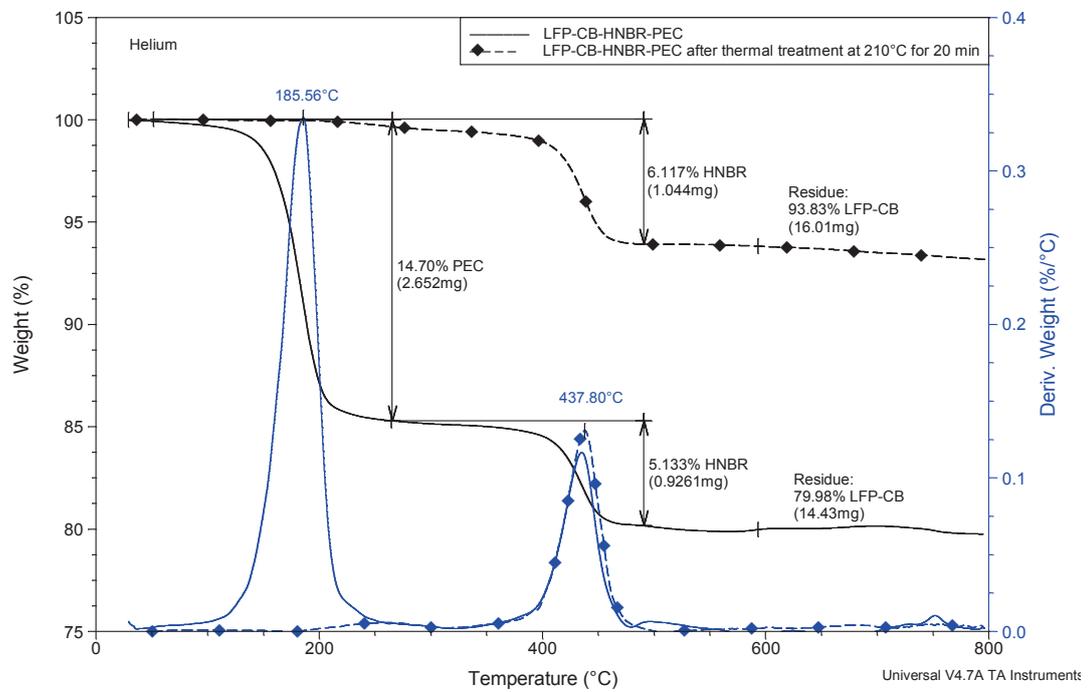


Figure IV.24 : ATG de l'électrode MCL 87-7-6 avant et après l'étape de décomposition thermique du PEC

Il apparait que 99 %m du PEC introduit au sein de l'électrode se décompose au bout de 10 minutes et 100 % au bout de 30 minutes. C'est à partir de cette analyse que le protocole du traitement thermique (20 minutes à 210°C) a été fixé. On observe effectivement une absence quasi-totale de résidus au sein de l'électrode après le traitement thermique.

Le Tableau IV.8 présente la composition des électrodes après la décomposition du PEC ainsi que l'épaisseur et le taux de porosité déterminé par la relation suivante :

$$P = \frac{V_{\text{réel}} - V_{\text{théorique}}}{V_{\text{réel}}} \times 100 \quad \text{Eq. IV.1}$$

Avec P : Porosité (%)

$V_{\text{réel}}$: Volume réel observé de l'électrode (cm³)

$V_{\text{théorique}}$: Volume théorique de l'électrode déterminée à partir de sa composition (cm³)

Référence	LiFePO ₄		CB		HNBR		Epaisseur	Porosité
	%m	%v	%m	%v	%m	%v		
MCL 81-11-8	81	61,5	11	15,4	8	23,1	100	40
MCL 82-9-9	82	61,6	9	12,8	9	25,6	90	40
MCL 87-7-6	87	71,1	7	10,8	6	18,1	100	26

Tableau IV.8 : Composition des électrodes après décomposition thermique du PEC

Le taux de porosité des électrodes correspond exactement, au % près, au taux volumique de PEC initialement présent. De plus, une fois le polymère sacrificiel décomposé, le taux de charges de l'électrode peut atteindre 94 % soit 82 %v (MCL 87-7-6) avec une épaisseur de seulement 100 μm. Ce procédé est bien évidemment transposable à un procédé usuel d'élaboration de matériaux composite par extrusion. Le polymère sacrificiel a donc parfaitement joué son rôle pour le contrôle de la porosité mais également de plastifiant ou du moins d'additif favorisant une mise en œuvre beaucoup mieux contrôlée. Il apporte ainsi une rupture technologique dans l'élaboration des matériaux composites.

II.3 Conclusion

Afin d'augmenter la porosité, nous avons étudié la possibilité d'utiliser un polymère sacrificiel. Sous l'effet de la température, celui-ci se décompose et laisse place à des cavités d'air (porosité). Le choix du polymère sacrificiel s'est basé principalement sur sa température de décomposition et s'est porté sur le polyéthylène carbonate (PEC). En effet, sa température de décomposition étant d'environ 200 °C, il répond parfaitement à nos contraintes de procédé. De plus, il se décompose en dioxyde de carbone et en carbonate d'éthylène, lequel va par la suite également se décomposer en dioxyde de carbone et en eau. L'avantage de cette décomposition est considérable, d'une part parce que les gaz de décomposition sont des gaz naturels, non toxiques pour l'opérateur ou pour l'environnement, d'autre part parce que l'éthylène carbonate est un composé de l'électrolyte. Sa présence au sein de l'électrode en cas de résidus n'est donc pas gênante, voire intéressante pour favoriser la mouillabilité de l'électrode par l'électrolyte. L'intérêt d'utiliser le PEC a ainsi été rapidement mis en évidence. D'une part nous avons désormais un contrôle parfait du taux de porosité puisque celui-ci correspond exactement au taux volumique de polymère sacrificiel initialement introduit. En tant que perspective, il serait essentiel d'étudier la morphologie des pores, celle-ci dépendant fortement de la distribution de taille des nodules de PEC et donc des conditions de mélange. D'autre part, il joue également un rôle important de plastifiant en diminuant le couple de mélange de 80 % (2000 N.cm contre 10000 N.cm) et la température d'auto-échauffement de 75 % (20°C contre 80°C). Ainsi, des électrodes contenant plus de 90%_m de charges avec un taux de matières actives supérieur à 80 %_m et un taux de porosité de 40 % ont été réalisées totalement par voie sèche. Pour répondre parfaitement à la problématique du sujet de thèse, la dernière étape consiste maintenant à vérifier les performances électrochimiques de ces électrodes.

III. La caractérisation des électrodes

III.1 Morphologie des électrodes

III.1.1 Matériels et méthodes

Les électrodes élaborées ont été caractérisées par MEB à l'aide d'un FEI QUANTA 250. Les clichés présentés portent seulement sur l'électrode MCL 82-9-9. La morphologie de l'électrode avant et après la décomposition thermique du polymère sacrificiel est comparée avec celles de l'électrode MCL 82-9-9 ancienne génération, c'est à dire sans l'utilisation du polymère sacrificiel. Du fait de leur conductivité électrique, aucune métallisation n'a été réalisée. L'analyse a été faite sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Torr. La tension d'accélération des électrons ainsi que la distance de travail ont été fixée à 10 kV et 10 mm respectivement.

III.1.2 Résultats et discussions

La Figure IV.25 et la Figure IV.26 montrent la morphologie de l'électrode MCL 82-9-9 avant et après la décomposition thermique du PEC, respectivement. Nous observons très bien l'effet du traitement thermique par l'apparition de pores une fois le polymère sacrificiel décomposé. Les charges sont également nettement plus visibles malgré des conditions d'observation identiques. En effet, les particules de LiFePO_4 et de noir de carbone sont parfaitement observables une fois le PEC décomposé.

La Figure IV.27 présente la morphologie d'une électrode MCL 82-9-9 ancienne génération. Malgré une vue de coupe, contrairement aux précédents clichés, aucun pore n'est visible. Les charges semblent être regroupées et enrobées de liant, ce qui rend difficile a priori, voire impossible, l'accès à la matière active par l'électrolyte.

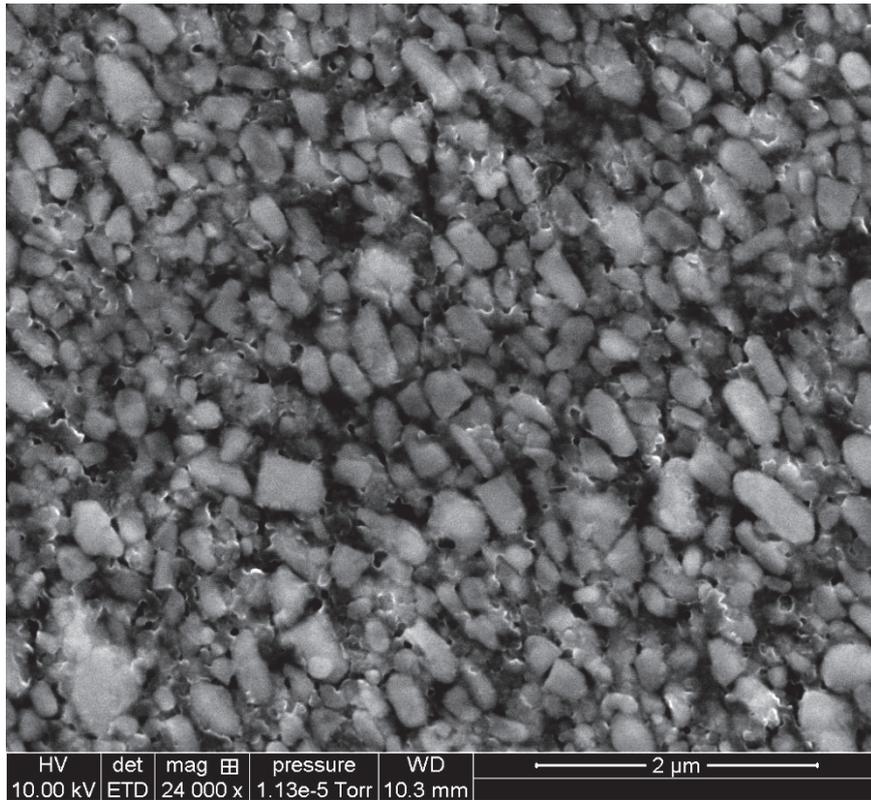


Figure IV.25: Image MEB de l'électrode avec PEC (vue de face)

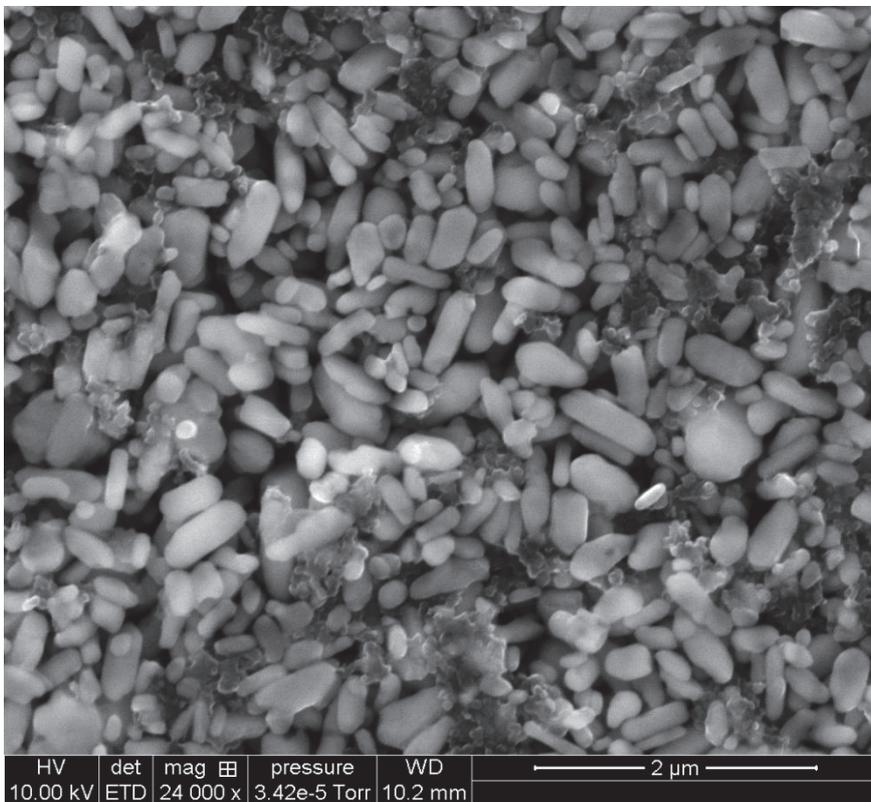


Figure IV.26 : Image MEB de l'électrode après décomposition du PEC (vue de face)

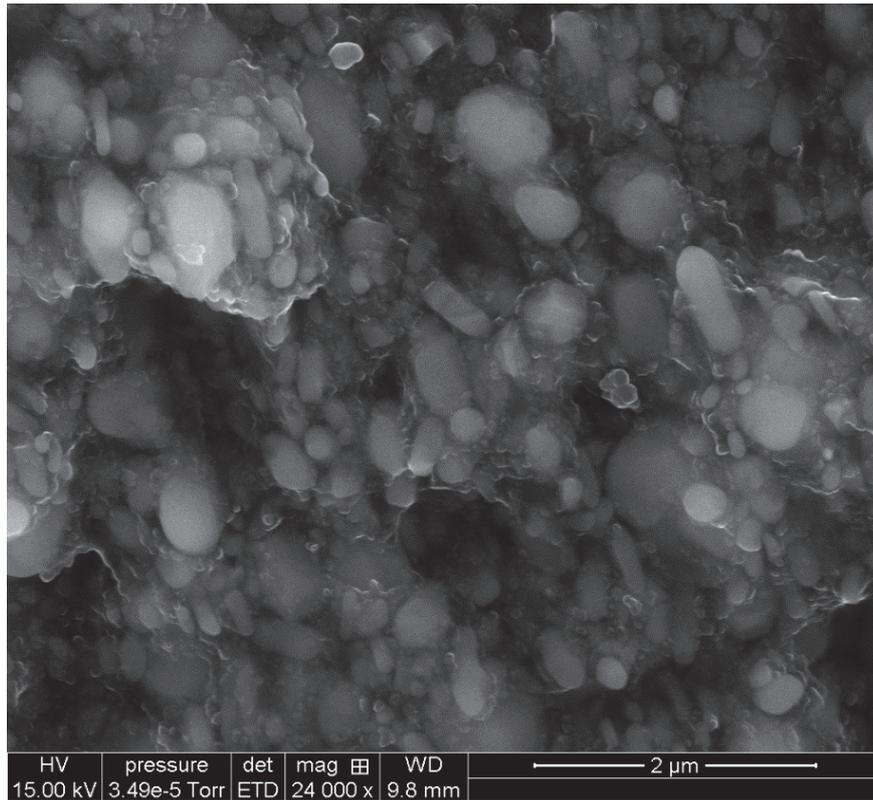


Figure IV.27 : Image MEB de l'ancienne électrode LFP-CB-HNBR 82-8-10 %m (vue de coupe)

L'utilisation du PEC nous a donc permis d'obtenir une morphologie de l'électrode parfaitement similaire à celle des électrodes usuelles réalisées par voie solvant comme le montre la Figure IV.28.

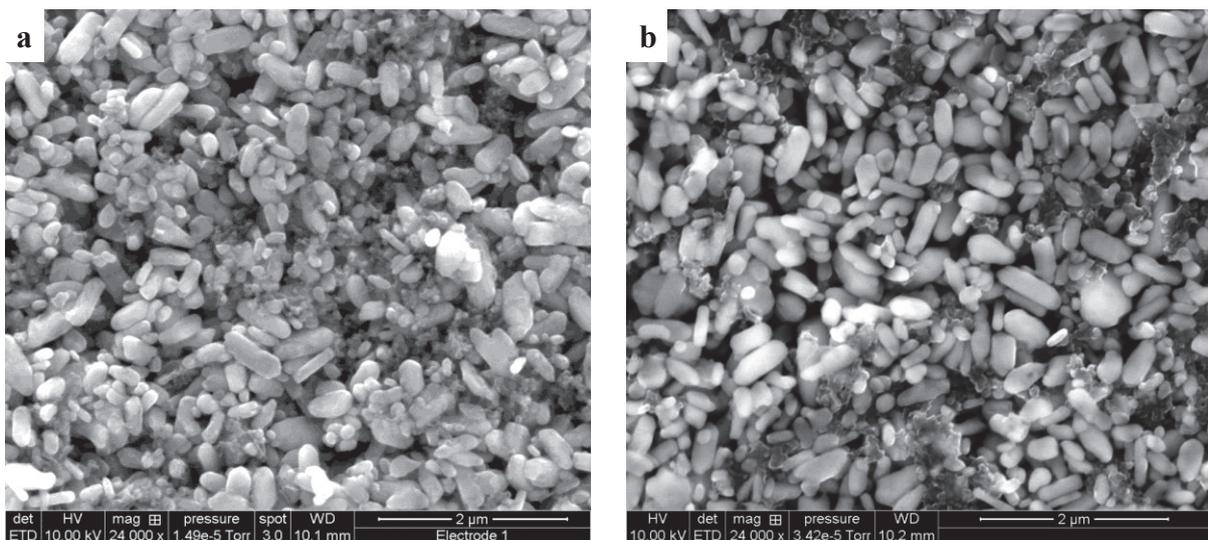


Figure IV.28 : Electrode voie solvant LFP-CB-HNBR 89-6-5 (a) vs électrode voie sèche après traitement thermique LFP-CB-HNBR 82-9-9 (b)

III.2 Conductivité électrique des électrodes

III.2.1 Matériels et méthodes

Les mesures de conductivité électrique sont réalisées par spectrométrie diélectrique sur des échantillons de 20 mm de diamètre. L'intérêt de cette étude est de comparer l'impact d'une part du procédé d'élaboration (voie sèche et voie solvant) et d'autre part du substrat collecteur sur les propriétés électriques de l'électrode. En effet, il a été démontré une instabilité électrochimique du revêtement TiB_2 sur le substrat Al malgré une nette amélioration de la conductivité électrique qu'il apporte à l'électrode par rapport au substrat Al classique. De ce fait, il a été proposé de remplacer le TiB_2 par un revêtement plus commun qui est le carbone. En complément à celui-ci, le partenaire du projet HEF a également proposé un autre revêtement que j'intitulerai « A » pour des raisons de confidentialités.

III.2.1 Résultats et discussions

La Figure IV.29 et Tableau IV.9 montrent l'impact de la nature du revêtement du substrat collecteur de courant sur la conductivité électrique de l'électrode.

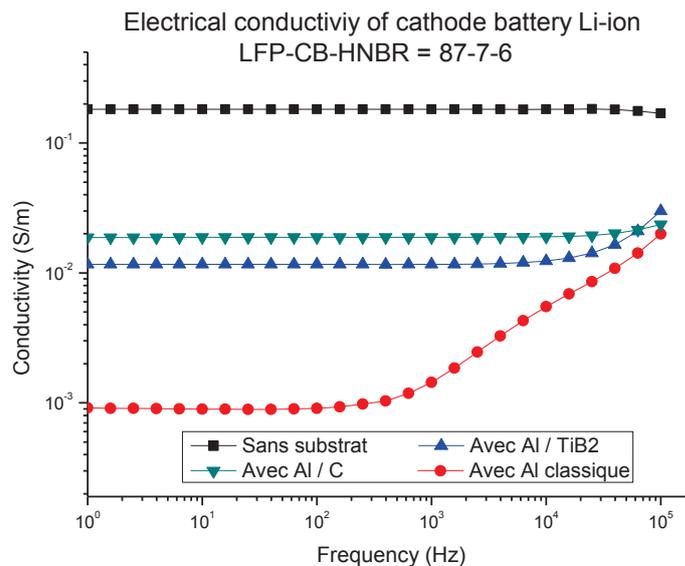


Figure IV.29 : Conductivité électrique de l'électrode MCL 87-7-6 selon le type de substrat collecteur de courant

	Sans substrat	Substrat Al	Substrat Al/TiB ₂	Substrat Al/C
Résistance (Ω)	5	1020	49	47
Conductivité (S/m)	1,8.10⁻¹	9.10⁻⁴	1,2.10⁻²	1,9.10⁻²
Conductivité (Ω.cm².μ⁻¹)	0,06	11	0,86	0,53

Tableau IV.9 : Propriété électrique de l'électrode MCL 87-7-6 selon le type de substrat collecteur

Comme démontré dans le chapitre II, la première observation est la forte baisse de la conductivité de l'électrode en présence du substrat quelque soit la nature du revêtement. Ceci est dû à la résistance de contact film-substrat. Ensuite, comme démontré également, il apparaît que le revêtement TiB₂ permet de réduire considérablement cette résistance de contact et d'augmenter d'un facteur 10 la conductivité électrique de l'électrode par rapport au substrat Al classique. Enfin, le revêtement carbone présente de très bonnes performances puisqu'il permet d'obtenir une conductivité électrique en unité SAFT de 0,5 Ω.cm².μ⁻¹ respectant ainsi le cahier des charges. En effet, la conductivité d'une électrode usuelle réalisée par voie solvant est généralement comprise entre 0,3 et 0,6 Ω.cm².μ⁻¹. De plus, contrairement au TiB₂ le revêtement carbone est parfaitement compatible aux batteries Li-ion (bonne stabilité électrochimique).

La Figure IV.30 et Tableau IV.10 présentent la conductivité électrique des électrodes poreuses réalisées par voie sèche à l'aide du polymère sacrificiel et la compare avec une électrode réalisée par voie solvant chez SAFT. En comparant l'électrode MCL 87-7-6 voie sèche avec l'électrode MCL 89-6-5 voie solvant qui sont de composition assez proche, nous prouvons là encore que la conductivité électrique des électrodes n'est pas altérée par le changement de procédé d'élaboration, bien au contraire. Ceci est tout simplement dû au fait qu'en voie solvant, les charges conductrices sont mieux dispersées qu'en voie sèche affectant ainsi la percolation électrique. Les meilleures performances électriques sont obtenues par l'électrode MCL 82-9-9 de porosité 40%. Ces performances sont liées à la diminution du taux volumique de matière avec le taux de porosité favorisant ainsi la percolation électrique de charges comme expliqué par la Figure IV.7. Enfin, le nouveau substrat Al fonctionnalisé « A » fournit par HEF permet d'obtenir une résistance de contact encore plus faible que tout les autres revêtements vus jusqu'à présent, augmentant ainsi d'un facteur 3 la conductivité électrique de l'électrode par rapport au revêtement carbone.

Des tests chez le partenaire SAFT ont également prouvé sa stabilité électrochimique.

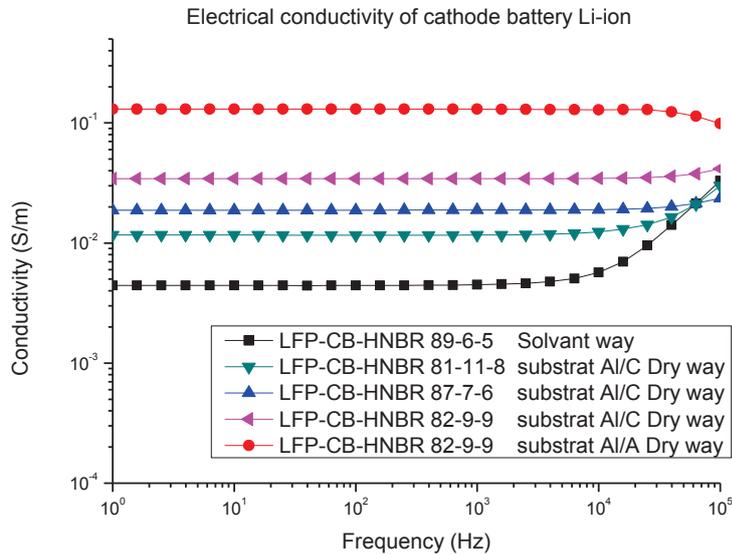


Figure IV.30 : Conductivité électrique des électrodes poreuses élaborées par voie sèche et comparaison avec une électrode réalisée par voie solvant chez le partenaire SAFT

Composition MCL	89-6-5 Voie solvant	81-11-8 Voie sèche	87-7-6 Voie sèche	82-9-9 Voie sèche	82-9-9 Voie sèche
Substrat	Al	Al/C	Al/C	Al/C	Al/A
Conductivité (S/m)	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu^{-1}$)	2,2	0,9	0,5	0,3	0,08

Tableau IV.10 : Propriétés électriques des électrodes poreuses (voie sèche vs voie solvant)

III.3 Mouillabilité des électrodes

III.3.1 Matériels et méthodes

La mouillabilité des électrodes par l'électrolyte a été définie à l'aide d'un tensiomètre Krüss K100 équipée d'une microbalance (sensibilité de mesure 10^{-7} g). Il s'agit de la méthode de Washburn [31]. Le principe de base consiste à mettre en contact l'électrode avec l'électrolyte en l'immergeant jusqu'à détecter une prise de masse de 0.005 g. La position de l'électrode est ensuite fixée et la prise de masse au cours du temps est mesurée. La Figure IV.31 présente le principe de l'analyse. L'étude a porté sur deux électrodes élaborées par voie sèche (ancienne et nouvelle génération avec polymère sacrificiel) et une électrode élaborée par voie solvant chez SAFT. Les mesures ont été réalisées par Elodie Lacassagne également doctorante dans le projet GREENELION sur la thématique de mouillabilité des électrodes (voie solvant et voie sèche).

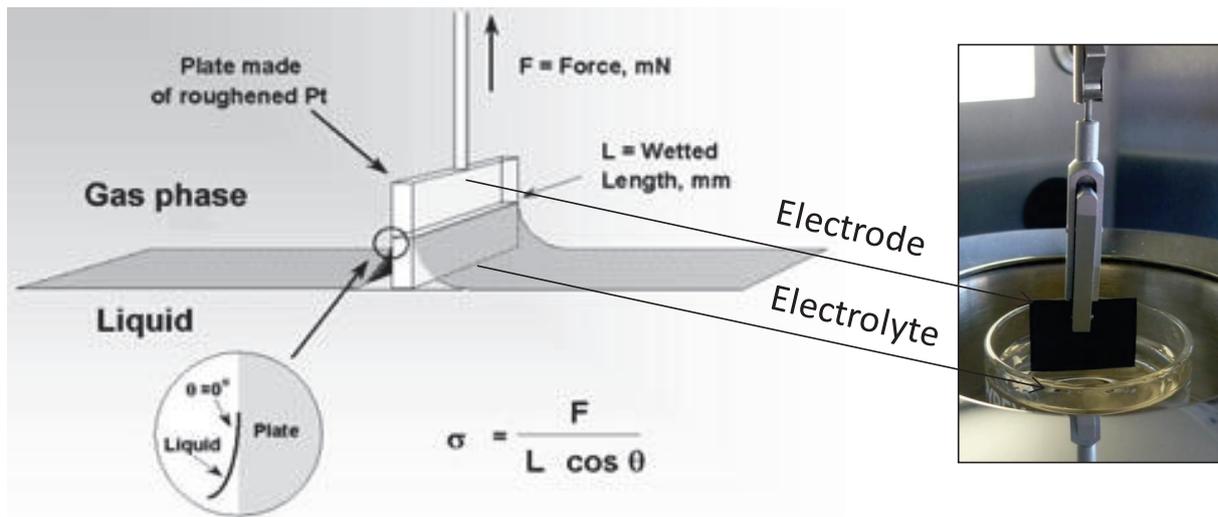


Figure IV.31 : Principe de mesure de la mouillabilité par tensiomètre (Méthode de Wilhelmy)

Selon Washburn, la dynamique d'imprégnation d'un milieu poreux par un liquide en fonction du temps t est défini par la relation suivante :

$$h^2 = \frac{r_{\text{eff}} \cdot \gamma_{\text{lv}} \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot t = \left(\frac{\Delta m}{\rho \cdot A_e \cdot P} \right)^2 \quad \text{Eq. IV.2}$$

Avec h : Hauteur d'imprégnation

r_{eff} : Rayon effectif des pores

γ_{lv} : Tension de surface liquide-vapeur

θ : Angle de contact

η : Viscosité du liquide

Δm : Variation de masse (masse d'électrolyte ayant pénétré dans l'électrode)

ρ : Densité de l'électrolyte

P : Porosité de l'électrode

Ainsi, la masse de liquide imprégnée varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps. Le coefficient de proportionnalité est dit coefficient de pénétrabilité. De manière générale, r_{eff} est déterminé en utilisant un liquide dit « parfaitement mouillant » ($\cos \theta = 1$). Cette loi permet donc de déterminer la taille des pores, la vitesse d'imprégnation ainsi que l'angle de contact de l'électrolyte avec l'électrode.

III.3.2 Résultats et discussions

La Figure IV.32 présente l'évolution de la masse d'électrolyte imprégnée par capillarité dans les électrodes en fonction de la racine carrée du temps.

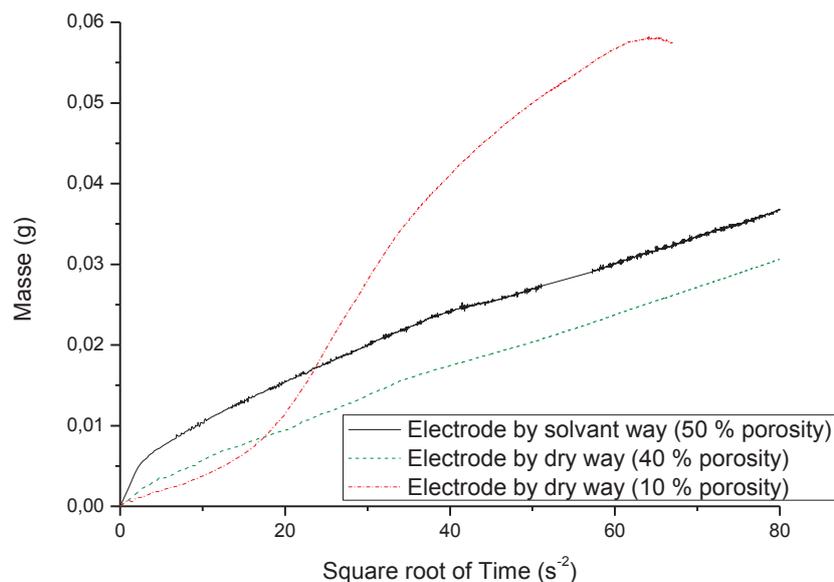


Figure IV.32 : Ascension de l'électrolyte dans les électrodes (Méthode de Washburn)

Les profils linéaires des courbes des électrodes poreuses (voie solvant et voie sèche) présentent des allures identiques et classiques de progression capillaire dans des milieux poreux isotrope contrairement à l'électrode non poreuse réalisée par voie sèche (ancienne génération, sans polymère sacrificiel). Dans cette dernière, l'évolution de la masse ne suit pas la loi de Washburn. En effet, elle correspondrait non pas à une montée capillaire de l'électrolyte à travers les pores mais au phénomène de gonflement progressive du liant de l'électrode par l'électrolyte dans la zone immergée.

Pour les électrodes poreuses, le coefficient de pénétrabilité semble également être identique. Quant à la différence de masse, elle est due à la différence de porosité (50 % en voie solvant et 40 % en voie sèche).

Cette analyse montre donc que les nouvelles électrodes réalisées par voie sèche à l'aide du polymère sacrificiel ont désormais un taux de porosité et une configuration de pores similaires aux électrodes usuelle réalisées par voie solvant. Ce résultat signifie que la diffusion des ions Li^+ de l'électrolyte vers la matière active devrait s'opérer de manière assez similaire. Cette caractéristique est l'une des propriétés les plus importantes d'une électrode de batterie Li-ion. Cela laisse présager un comportement faradique, des électrodes réalisées par voie sèche, satisfaisant.

III.4 Performances électrochimiques des électrodes

III.4.1 Matériels et méthodes

Tout comme les premières électrodes, les tests électrochimiques sont réalisés dans une cellule de laboratoire de type pile bouton CR2032. La caractérisation est également réalisée en mode galvanostatique, sous un régime C/5. Les caractéristiques de l'électrode testée ainsi que le courant de charge/décharge correspondant sont présentées dans le Tableau IV.11.

Cathode $\text{LiFePO}_4\text{-CB-HNBR}$			
Référence	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	I pour C/5 (mA)
MCL 81-11-8	100	40	0,7

Tableau IV.11 : Caractéristiques et courant de charge/décharge des électrodes testées

III.4.2 Résultats et discussion

La Figure IV.33 montre la variation de potentiel observée au cours du cyclage galvanostatique en régime C/5 (vitesse de cyclage) sur les 10 premiers cycles. L'électrode présente désormais un très bon comportement électrochimique avec un plateau à environ 3,5 V correspondant à l'oxydation du LiFePO_4 . Ceci confirme que le manque de porosité était bel et bien le facteur limitant de nos premières électrodes élaborées par voie sèche.

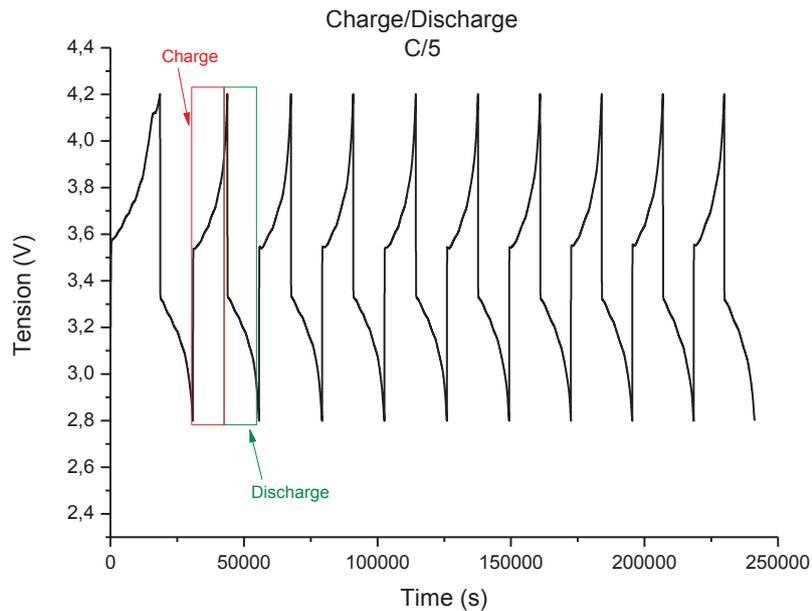


Figure IV.33 : Variation de la tension en fonction du temps lors du cyclage galvanostatique de l'électrode MCL 81-11-8 voie sèche nouvelle génération (avec polymère sacrificiel)

La Figure IV.34 montre la variation de potentiel observée en fonction de la capacité spécifique Q (mA.h/g) de l'électrode. Cette dernière est déterminée par la relation suivante :

$$Q = \frac{I \times t}{m} \quad \text{Eq. IV.3}$$

Avec I : Intensité du courant imposé (mA)

t : Temps (h)

m : Masse de la cathode sans substrat (g)

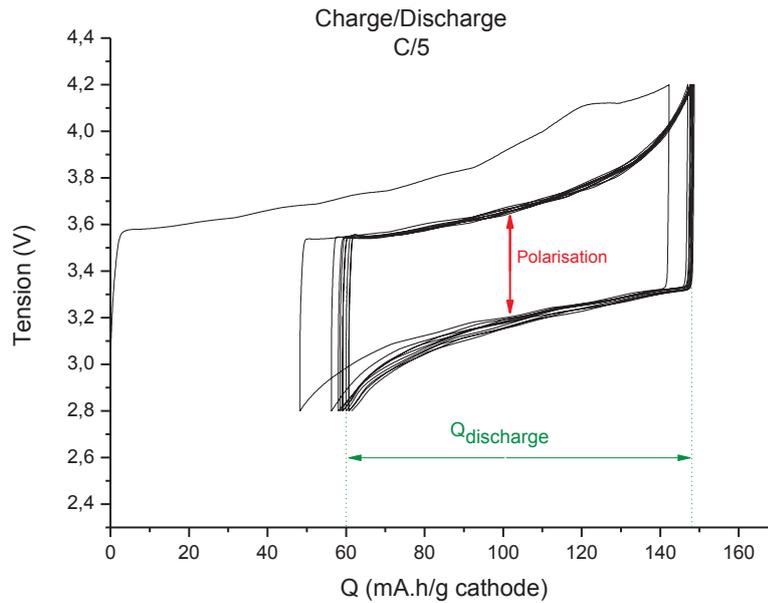


Figure IV.34 : Variation de la tension en fonction de la capacité lors du cyclage galvanostatique de l'électrode MCL 81-11-8 voie sèche nouvelle génération (avec polymère sacrificiel)

Durant les 10 premiers cycles, la capacité spécifique de la batterie semble être constante et d'environ 90 mA.h/g. En effet, la première charge réclame une capacité d'environ 150 mA.h/g. Ensuite, à la décharge, seulement 60 % de cette capacité est restituée. Cette performance est très prometteuse même si elle reste encore faible en comparaison à la capacité théorique d'environ 170 mA.h/g qui est, notons le, très rarement atteinte habituellement (Tableau IV.12)[32].

Li Precursor	Fe Precursor	P Precursor	Metal Dopant	Molar Ratio	Carbon Source	Product	Particle Size (nm)	Discharge Capacity (mAh/g)
Li ₂ CO ₃	Fe(CH ₃ CO ₂) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1		LiFePO ₄	<30	162 (C/10)
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1		LiFePO ₄		92
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1	Polyvinyl alcohol	LiFePO ₄ /C	200-300	156 (C/10)
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1.03:1:1	Malonic acid	LiFePO ₄ /C	100-200	149 (C/5)
Li ₂ CO ₃	FePO ₄ (H ₂ O) ₂			1:1	Cellulose acetate/sucrose	LiFePO ₄ /C	200-300	160 (C/4)
LiF	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1		LiFePO ₄	500	151 (C/15)
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1.03:1:1	Malonic acid	LiFePO ₄ /C	188	161 (C/10)
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄				LiFePO ₄		
LiF	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1		LiFePO ₄	300-600	149 (C/5)
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1		LiFePO ₄	1,000	111 (C/8)
Li ₂ CO ₃	Fe(C ₂ O ₄) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	MnCO ₃	0.5:y:1:1-y		LiFe _{0.5} Mn _y PO ₄		160 (C/2)
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1.0:97:1		LiFePO ₄ /Fe ₂ P		
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1		LiFePO ₄		
Li ₂ CO ₃	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄		1:1:1	Chitosan gel	LiFePO ₄ /C		90 (C/5)
LiOH·2H ₂ O	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄		1:1:1	Glucose, Carbon gel	LiFePO ₄ /C	500	163 (C/10)
LiOH·H ₂ O	FePO ₄ ·4H ₂ O			1:1	Polypropylene	LiFePO ₄		
LiOH·H ₂ O	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ H ₂ PO ₄	Nb ₂ O ₅	0.99:1:1.0:0.1	Polypropylene	Li _{0.99} FeNb _{0.01} PO ₄		
Li ₂ CO ₃	FeSO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄				LiFePO ₄		
LiOH·H ₂ O	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄		3:1:1		LiFePO ₄		115 (C/2)

Tableau IV.12 : Paramètres influençant la capacité d'une électrode en LiFePO₄ [32]

La polarisation, généralement d'environ 0,1 V, correspond à la différence de potentiel, pour une même composition en lithium du matériau d'électrode, entre les courbes de charge et de décharge. Elle comprend à la fois des contributions cinétiques (diffusion des porteurs de charge au sein des différents constituants de l'électrode et transferts aux différentes interfaces) et thermodynamiques (créations de distorsions locales pour permettre l'entrée ou la sortie d'ion de la structure du matériau d'électrode). Une polarisation élevée est donc le signe de processus électrochimique s'effectuant avec difficulté. Dans notre cas, elle est d'environ 0,5 V. Cette forte polarisation est probablement due aux résistivités locales liées aux interactions liant-particule faisant l'objet du 3^{ème} chapitre (bound rubber).

La Figure IV.35 montre la variation de la capacité spécifique au cours du cyclage.

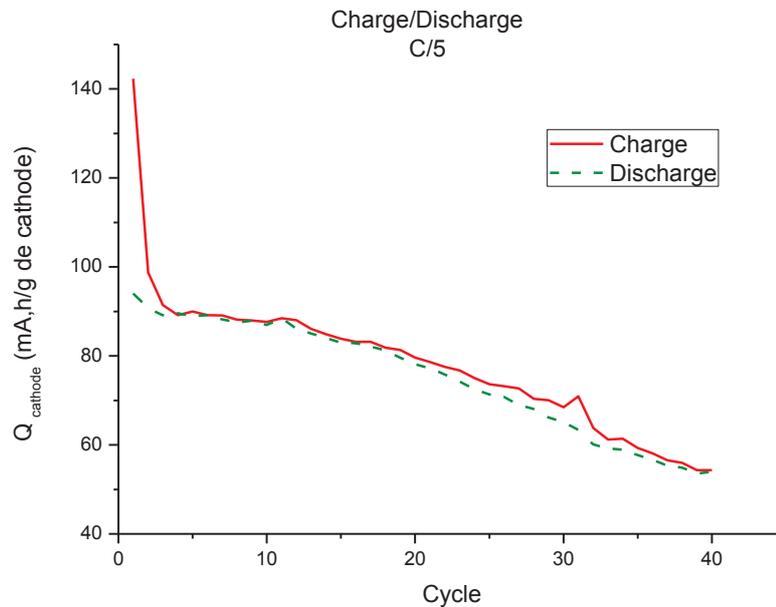


Figure IV.35 : Variation de la capacité en fonction du nombre de cycle lors du cyclage galvanostatique de l'électrode MCL 81-11-8 voie sèche nouvelle génération (avec polymère sacrificiel)

Il apparaît qu'après 40 cycles de charge/décharge, la capacité de la batterie chute de 40 % pour atteindre une capacité d'environ 55 mA.h/g.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cette perte de performances et les plus probables sont la qualité de la matière active, les interactions charges-liant et enfin le gonflement du liant à l'électrolyte.

En effet, concernant la matière active, l'environnement (notamment humidité,...) couplé à la durée de stockage ont un impact important sur ces propriétés, d'autant plus qu'il s'agit ici du composé LiFePO_4 . Or dans notre cas, la matière active était stockée depuis 2 ans en dehors d'une boîte à gants. Sa qualité n'est donc plus assurée. Concernant le liant, nous avons effectivement montré dans l'étude portant sur sa stabilité chimique qu'il présentait un taux de gonflement de 1,7 tout en restant bien évidemment inerte. Ce gonflement peut alors engendrer une dépercolation des charges réduisant ainsi les performances de l'électrode. Cependant ceci peut facilement être limité en réticulant le liant.

En ce qui concerne l'électrode MCL 82-9-9, elle a été caractérisée par le partenaire SAFT et a montré une capacité spécifique de 145 mAh/g. Après 25 cycles de charges/décharges, cette dernière a baissé de seulement 6%. Au vu de ces résultats nous pouvons désormais dire que nous avons répondu à la problématique de la thèse concernant l'élaboration d'électrodes de batterie Li-ion totalement par voie sèche, fonctionnelles, d'épaisseur, de conductivité électrique et de porosité similaires à une électrode usuelle élaborée par voie solvant. Les performances électrochimiques restent encore à être améliorées notamment en terme de cyclabilité.

Le procédé d'élaboration a donc été appliqué à plus grande échelle au sein d'une unité pilote (scale up) d'Hutchinson. Le mélangeage des constituants est alors réalisé non pas au sein d'un mélangeur interne de type Haake mais à l'aide d'un mélangeur ouvert et d'une extrudeuse monovis (Figure IV.36). En complément du HNBR, un autre liant de la famille des thermoplastiques (TP) a également été étudié sur extrudeuse bi-vis (Figure IV.37). A noter que l'emploi d'un polymère sacrificiel permet d'élargir considérablement la gamme de liant, de par son rôle de plastifiant. La caractérisation électrochimique, réalisée également par la SAFT, a montré de bonnes performances, validant ainsi le procédé d'élaboration.



Figure IV.36 : Mélangeur ouvert (unité pilote Hutchinson)

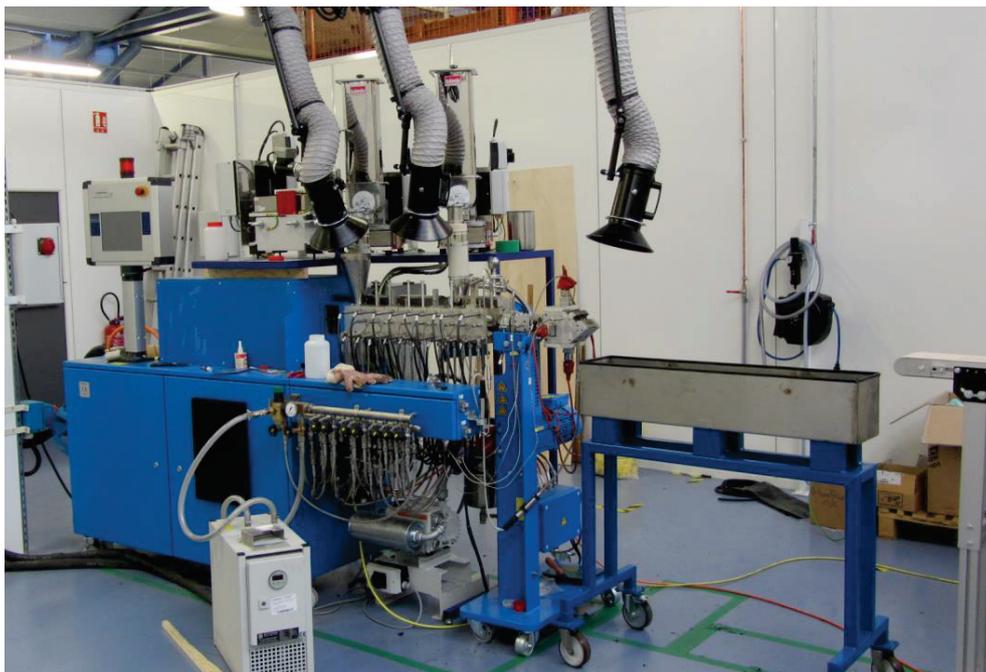


Figure IV.37 : Extrudeuse bi-vis (unité pilote Hutchinson)

IV. Conclusion

Les premières électrodes réalisées par voie sèche présentaient des propriétés électriques et des taux de charges respectant parfaitement le cahier des charges. Cependant, l'une des caractéristiques principales d'une électrode qui est sa porosité n'avait pas été validée. En effet, elle était de seulement 10 % contre une porosité usuelle de 30 à 40 % en voie solvant. Ainsi, toute conductivité ionique n'était pas envisageable, rendant l'électrode inactive. Pour répondre à cette problématique, nous avons proposé d'utiliser deux voies potentielles pour le contrôle de la porosité lors du procédé même d'élaboration.

Dans un premier temps, nous avons opté pour l'emploi d'un agent porogène (azobisformamide), présent sous forme de poudre, qui, à une température bien définie, se décompose et crée des pores au sein du matériau de l'électrode. Malheureusement, il a été observé une imperméabilité du substrat (collecteur de courant) et parfois du liant présent à l'extrême surface de l'électrode aux gaz de décomposition. Le résultat négatif est la création de bulles macroscopiques à l'interface substrat-film. De plus, des résidus à hauteur d'environ 20 %m restent présents après le traitement thermique, pouvant entraîner une baisse de performances de l'électrode.

Nous avons donc dans un deuxième temps décidé d'employer un polymère sacrificiel. Tout comme l'agent porogène, en le décomposant thermiquement, les gaz libérés font apparaître des cavités d'air définissant ainsi la porosité. Pour sa température de décomposition qui est d'environ 190°C, le choix s'est porté sur le polyéthylène carbonate (PEC). Après avoir vérifié ses propriétés par ATG, GC MS et DSC, nous avons réalisé des électrodes poreuses entièrement par voie sèche ; et démontré que l'emploi du PEC permettait non seulement d'atteindre des taux de porosité respectant le cahier des charges (40 %) mais également qu'il permettait un contrôle parfait de ce taux. En effet, ce dernier correspond exactement au taux volumique de PEC initialement introduit dans l'électrode. De plus, l'emploi d'un polymère sacrificiel a permis de faciliter considérablement la mise en œuvre de l'électrode en réduisant significativement le couple de mélange au Haake ainsi que la température d'auto-échauffement. Il joue donc un second rôle, très important, celui de plastifiant ou d'agent facilitant considérablement la mise en œuvre de ces formulations très fortement chargés en particules.

Les électrodes, caractérisées par MEB et par tensiomètre, montrent des morphologies ainsi qu'une mouillabilité par l'électrolyte désormais similaires aux électrodes usuelles réalisées par voie solvant.

De plus, les fonctionnalisations du substrat Al : par le carbone et par le composé « A » de HEF, ont permis de favoriser l'adhésion de l'électrode et d'atteindre des conductivités électriques environ 10 fois plus élevées que celles exigées dans le cahier des charges ($0,04 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu^{-1}$ contre une conductivité usuelle de 0.3 à $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu^{-1}$).

Enfin, les performances électrochimiques des électrodes poreuses ont été vérifiées par cyclage galvanostatique (montage en pile bouton). Il a été observé un réel comportement d'accumulateur avec une capacité spécifique de $145 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Cependant une baisse de performances au cyclage a été mise en évidence. En effet, la capacité de la batterie chute de 6% au bout de 25 cycles de charge/décharge. Ce phénomène peut être expliqué par la mauvaise qualité de la matière active (mauvais stockage), les interactions charges-liant (bound rubber) ainsi qu'au léger gonflement du liant par l'électrolyte.

Des électrodes ont alors été élaborées, selon le même procédé, en unité pilote (scale up) chez Hutchinson. Elles ont montré de très bonnes performances électrochimiques nous permettant d'être très optimistes quant à une industrialisation du procédé d'élaboration d'électrodes par voie sèche.

Bibliographie

1. Stevens and Emblem. *Industrial Chemist* 1951; 391.
2. Prakash, A.S., W.A. Swam, and A.N. Strachan. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1975: 46-50.
3. Reyes-Labarta, J.A. and A. Marcilla. *Journal of Applied Polymer Science* 2008; 110: 3217-3224.
4. Merzouki, A. and N. Haddaoui, *Development and evaluation of the porous structure and its effect on the conductivity of conductive polymer composites* LPCHP: Sétif.
5. Guarino, V., P.A. Netti, and L. Ambrosio. *AIP Conference Proceedings* 2008; 1042: 201-203.
6. Subramania, A., N.T. Kalyana Sundaram, and N. Sukumar. *Journal of Power Sources* 2005; 141: 188-192.
7. Washburn, N.R., C.G. Simon, A. Tona, H.M. Elgandy, A. Karim, and E.J. Amis. *Journal of Biomedical Materials Research* 2002; 60: 20-29.
8. Zeng, M., Z. Fang, and C. Xu. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 91: 2840-2847.
9. Ohji, T. and M. Fukushima. *International Materials Reviews* 2012; 57: 115-131.
10. Chan, K. and K.K. Gleason. *Journal of The Electrochemical Society* 2006; 153: C223-C228.
11. Li, W., J.O. Tegenfeldt, L. Chen, R.H. Austin, S.Y. Chou, P. Kohl, J. Krotine, and J.C. Sturm. *Nanotechnology* 2003; 14: 578-583.
12. Devlin, N.R. and D.K. Brown. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2010; 28: C6I7-C6I10.
13. Patil, S.B., V. Chu, and J.P. Conde. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2007; 25: 455-458.
14. Wu, X., H.A. Reed, Y. Wang, L.F. Rhodes, E. Elce, R. Ravikiran, R.A. Shick, C.L. Henderson, S.A. Bidstrup Allen, and P.A. Kohl. *Journal of The Electrochemical Society* 2003; 150: H205-H213.
15. Vogel, C. and H.W. Siesler. *Macromolecular Symposia* 2008; 265: 183-194.
16. Williamson, J. and C.P. Wong. *Wafer level batch packaging (WLBP): incorporation of air pores/foams in a polyimide matrix using a low modulus sacrificial commercial polymer*. in *Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, 2000. Proceedings. International Symposium on*. 2000.
17. Yildirim, Y., B. Doğan, S. Muğlali, F. Saltan, M. Özkan, and H. Akat. *Journal of Applied Polymer Science* 2012; 126: 1236-1246.
18. Chen, Y.-C. and P.A. Kohl. *Microelectronic Engineering* 2011; 88: 3087-3093.
19. Gupta, M.G., P.J. Joseph, and P.A. Kohl. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 105: 2655-2662.
20. Li, X.H., Y.Z. Meng, Q. Zhu, and S.C. Tjong. *Polymer Degradation and Stability* 2003; 81: 157-165.
21. Spencer, T.J. and P.A. Kohl. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96: 686-702.
22. Luinstra, G.A. and E. Borchardt, *Material Properties of Poly(Propylene Carbonates)*, in *Synthetic Biodegradable Polymers*. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 29-48.
23. Chen, X., J.G. Sant'Angelo, and M.P. Hurley. *Poly(ethylene carbonate) as Low Temperature Decomposition and High Oxygen Barrier Packaging Material*. in *Laminations & Coatings Conference Proceedings*. 1999.
24. Jeon, J.Y., J.J. Lee, J.K. Varghese, S.J. Na, S. Sujith, M.J. Go, J. Lee, M.-A. Ok, and B.Y. Lee. *Dalton Transactions* 2013; 42: 9245-9254.

25. Acemoglu, M., F. Nimmerfall, S. Bantle, and G.H. Stoll. *Journal of Controlled Release* 1997; 49: 263-276.
26. Stoll, G.H., F. Nimmerfall, M. Acemoglu, D. Bodmer, S. Bantle, I. M¹/₄ller, A. Mahl, M. Kolopp, and K. Tullberg. *Journal of Controlled Release* 2001; 76: 209-225.
27. Dadsetan, M., E.M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, and J.M. Anderson. *Journal of Controlled Release* 2003; 93: 259-270.
28. Unger, F., U. Westedt, P. Hanefeld, R. Wombacher, S. Zimmermann, A. Greiner, M. Ausborn, and T. Kissel. *Journal of Controlled Release* 2007; 117: 312-321.
29. Abdallah, J., M. Silver, S.A. Bidstrup Allen, and P.A. Kohl. *Journal of Materials Chemistry* 2007; 17: 873-885.
30. White, C.E. and C.L. Henderson. *Photosensitive copolycarbonates for use as sacrificial materials in the fabrication of microfluidic and microelectromechanical devices*. 2004.
31. Washburn, E.W. *Physical Review* 1921; 17: 273-283.
32. Toprakci, O., H.A.K. Toprakci, L. Ji, and X. Zhang. *ChemInform* 2011; 42: 50-73.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif d'apporter une solution environnementale à l'élaboration des cathodes de batteries Li-ion en supprimant tout solvant. Le procédé retenu pour répondre à cette problématique, est le mélangeage par mélangeur interne de type Haake à l'échelle laboratoire et par extrudeuse à l'échelle industrielle. Le procédé d'élaboration étant fortement lié à la nature du liant (en voie usuel, le liant polymère doit être soluble dans le solvant), nous avons dans un premier temps étudié un nouveau polymère permettant une mise en œuvre par voie sèche. De la famille des élastomères, le HNBR 3467 a parfaitement répondu à nos attentes en termes de viscosité de mise en œuvre et de stabilité chimique et électrochimique à l'électrolyte. De plus nous avons montré que le taux de nitrile jouait fortement sur cette stabilité.

Une fois le liant sélectionné, nous avons rapidement prouvé la faisabilité du projet en réalisant des électrodes entièrement par voie sèche avec des taux de matière active supérieurs à 80 %m (taux volumique en matière active et agent conducteur de 75 %vol). La conductivité électrique de ces électrodes a été dans un premier temps optimisée en réalisant une étude comparative d'agents conducteurs. Ensuite, il a été mis en évidence une forte résistance de contact à l'interface film-substrat collecteur, liée d'une part à la couche d'alumine présente à la surface du substrat et à la migration des chaînes du liant à la surface du film. Le partenaire du projet HEF a donc proposé différents revêtements du substrat afin de réduire cette résistance de contact. Malgré une très nette amélioration apportée par le revêtement TiB_2 , celui-ci a montré une instabilité à l'électrolyte. Cependant les deux autres revêtements (carbone et « A »), stable électrochimiquement, ont permis d'atteindre des conductivités électriques 10 fois plus élevées que celles des électrodes usuelles élaborées par voie solvant ($0,04 \Omega \cdot cm^{-2} \cdot \mu^{-1}$ contre une conductivité usuelle de 0.3 à $0.8 \Omega \cdot cm^{-2} \cdot \mu^{-1}$). Malheureusement les premières électrodes réalisées par voie sèche présentaient aucune réponse électrochimique (performances en pile bouton quasi-nulles). La raison principale était la faible porosité des électrodes. Alors qu'en voie solvant, celle-ci est obtenue à l'étape de séchage de l'électrode. En s'évaporant, le « vide » laissé par le solvant permet d'atteindre des taux de porosité de 50 à 60 %. Celui-ci est ensuite réduit et fixé à environ 30 à 40 % par l'étape finale de calandrage.

En voie sèche, les différentes étapes de mélangeage, de pressage et de calandrage conduisent à une porosité finale de l'électrode de seulement 10 %, ce qui est relativement faible pour notre application.

De plus, nous avons mis en évidence la présence d'une forte interaction (présence de liaison covalente mise en évidence par spectrométrie infrarouge et RMN) entre la surface des charges (agent conducteur et matière active) et la fonction nitrile du liant. Cette interaction conduit à la formation d'une couche de polymère adsorbé et/ou greffé à la surface des charges (bound rubber). Celle-ci a l'unique avantage d'améliorer la dispersion des charges et donc d'augmenter le seuil à partir duquel les propriétés mécaniques et rhéologiques du composite diminuent. Cependant il a l'inconvénient de recouvrir les charges d'un film polymère isolant dont la conséquence est de diminuer la conductivité électrique de la cathode ainsi que les échanges d'ion Li^+ avec l'électrolyte.

Ainsi, afin d'améliorer la conductivité ionique et limiter au maximum l'impact de l'interaction charge-liant, nous avons étudié les moyens d'augmenter le taux de porosité. Ne pouvant employer de solvant, nous nous sommes proposés d'utiliser la source d'énergie prépondérante au sein de ce procédé d'élaboration par voie sèche qui est la chaleur. La solution retenue a été l'emploi d'un polymère sacrificiel. En se décomposant thermiquement, les gaz libérés font apparaître des cavités d'air définissant ainsi la porosité. Pour sa température de décomposition qui est d'environ 190°C, le choix s'est porté sur le polyéthylène carbonate (PEC). Son emploi a permis non seulement d'atteindre des taux de porosité respectant le cahier des charges (40 % vol) mais également un contrôle parfait de ce taux (%v PEC = taux de porosité). De plus, il joue un second rôle, très important, celui de plastifiant en réduisant significativement le couple de mélange au Haake ainsi que la température d'auto-échauffement.

La dernière étape a alors consisté à vérifier le comportement électrochimique des électrodes poreuses. Celles-ci ont alors montré un comportement fonctionnel de type accumulateur avec une capacité spécifique d'environ 145 mA.h/g. La porosité est donc apparue comme étant belle et bien le facteur limitant de nos premières électrodes. Les électrodes ont cependant présenté une baisse de 6 % de la capacité au bout de 25 cycles charge/décharge. Ceci peut être dû à la qualité de la matière active, aux interactions charge-liant et enfin au gonflement du liant à l'électrolyte. A titre de perspectives, il serait donc bon d'étudier d'autre famille de polymère tel que les thermoplastiques.

En effet, l'emploi d'un polymère sacrificiel permet d'élargir considérablement la gamme de polymères pouvant servir de liant, de part son rôle de plastifiant.

Avec une électrode réalisée totalement par voie sèche, d'épaisseur inférieure à 100 μm , électriquement conductrice, avec un taux de matière active supérieur à 80 %m, un taux de porosité de 40 %vol et enfin un réel comportement d'accumulateur une fois montée en « pile bouton », l'objectif de la thèse a donc parfaitement été atteint.

Des électrodes ont également été élaborées, selon le même procédé, en unité pilote (scale up) chez Hutchinson à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. Elles ont aussi montré de très bonnes performances électrochimiques nous réconfortant donc quant à une industrialisation du procédé d'élaboration d'électrodes par voie sèche.

Les photos ci-dessous, prises en décembre 2013, montrent que des LED ont pu être alimentées par une de nos batteries, répondant alors à l'objectif de mon directeur de thèse.

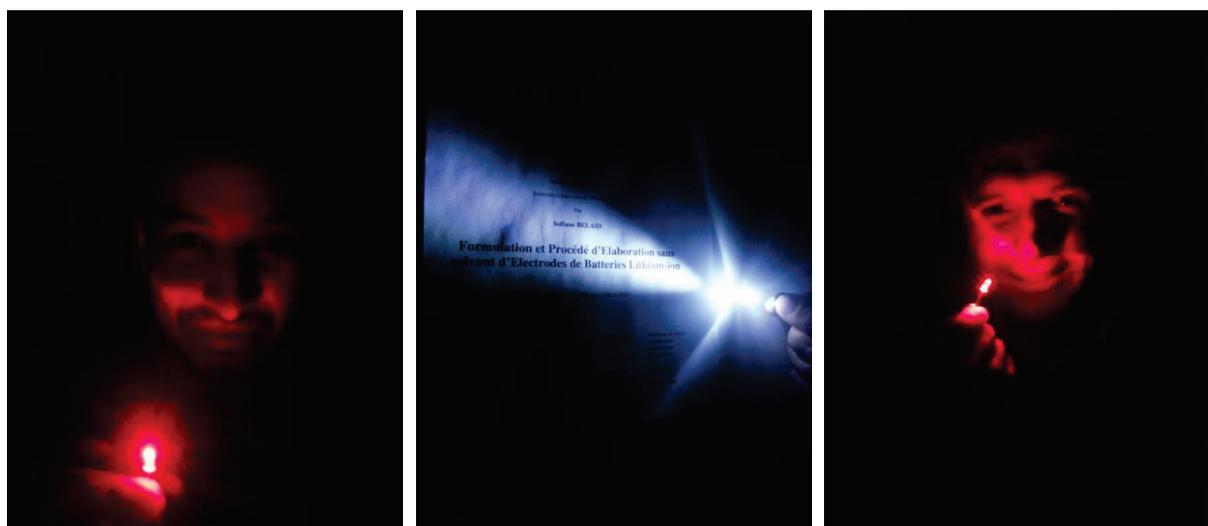
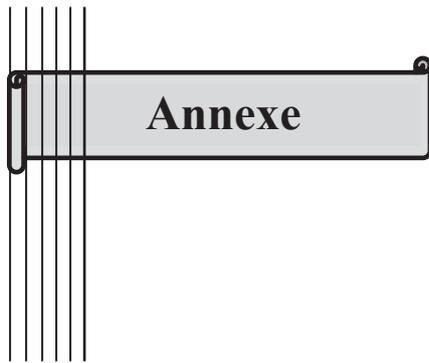


Figure 1 : LED alimentées par une de nos batteries (de gauche à droite : moi, la première page de mon manuscrit et mon directeur de thèse)

Enfin, l'emploi du polymère sacrificiel peut parfaitement être appliqué à l'élaboration de matériaux composite de manière générale. En levant la barrière de concentration en charges, il apporte une autre réelle rupture technologique.



Rheological and Electrical Properties of EVA Copolymer filled with Bamboo Charcoal

Rheological and electrical properties of EVA copolymer filled with bamboo charcoal

Sofiane Belaïd · Gisèle Boiteux · Philippe Cassagnau

Received: 22 August 2012 / Revised: 12 November 2012 / Accepted: 3 December 2012
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

Abstract The electrical and rheological properties of an ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer filled with bamboo charcoal were investigated. The composites were prepared by melt process in an internal batch mixer. Size distribution analysis showed that $d_{(50)}$ and $d_{(90)}$ values of the bamboo charcoal particles are 12.7 and 40 μm , respectively, with a mean diameter of 22 μm . Scanning electron microscopy proved that the particles of bamboo charcoal present a rectangular shape. The electrical percolation threshold was observed at 0.18 volume fraction (35 wt%) of bamboo. Beyond the percolation threshold, a considerable increase in electrical properties was observed up to a limit value of 10^{-2} S/m. The rheological percolation was studied from different rheological models. As a result, the rheological percolation threshold was observed at 0.3 volume fraction (50 wt%) of bamboo charcoal contents. So, the electrical percolation occurs before the rheological percolation. This is principally due to the filler's characteristics such as the specific surface area, the aspect ratio, and the surface properties. Finally, the bamboo charcoal confers high electrical properties to the EVA composite without inducing strong changes in its viscoelastic properties.

Keywords Bamboo charcoal · EVA · Percolation · Viscoelasticity · Electrical conductivity · Biocomposites

S. Belaïd · G. Boiteux · P. Cassagnau (✉)
Université de Lyon, 69003 Lyon, France
e-mail: philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr

S. Belaïd · G. Boiteux · P. Cassagnau
CNRS UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Université de Lyon 1, 15 Boulevard A. Latarjet, 69622 Villeurbanne, France

Introduction

Electrically conductive polymers present a great interest in many applications such as pressure-sensitive sensors, transducers, EMI-shielding materials, aircraft, telecommunication, and nuclear reactors. To improve the electrical conductivity of polymer materials, it is a common practice to load polymer matrices with conducting fillers like metallic fillers or more recently carbon fillers: carbon black, graphite, carbon fibers, and nanotubes. At a critical volume fraction of the conductive filler, an abrupt increase of the composite conductivity is observed, indicating the percolation threshold corresponding to the formation of a conductive filler network in the polymer. For example, Sohi et al. (2011) show that the percolation threshold for the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate (EVA 2803) composites was 0.14, 0.07, and 0.03 per volume for conducting CB, SCF (carbon fiber), and multiwalled carbon nanotube, respectively. Actually, this study clearly showed that the percolation threshold principally depends, as expected, on the aspect ratio of the conductive particles.

In order to go further in the understanding of the composite microstructure, the rheological properties can also be investigated and compared with the electrical properties. Actually, due to the formed filler network above a critical concentration of fillers, the composite melt behaves solid-like rather than liquid-like. This liquid–solid transition corresponds to the rheological percolation threshold (Cassagnau 2008). This has been studied for various types of conductive fillers in different matrices (Du et al. 2004; Lee et al. 2007; Leboeuf et al. 2008; Bose et al. 2009; Martins et al. 2010; Poetschke et al. 2010; Charman et al. 2011; Sumfleth et al. 2011; Huang et al. 2012).

Generally, carbon fillers are produced by the incomplete combustion of heavy petroleum products. So, it will be

interesting to find an environmentally functional material that could have the same properties. Note that recently, bamboo and other natural fibers from renewable resources such as pineapple, banana, henequen, sisal, jute, wood, saw dust, coconut (coir), rice husk, and wheat straw have been extensively studied as reinforcing agents in different polymer matrices. Actually, the bamboo fiber is the most promising filler. It is one of the world's best known natural engineering materials and perhaps it is also one of the most underutilized natural resources available abundantly in Southeast Asian countries. Bamboo has been used traditionally in the fabrication of village houses as a structural material. In Hong Kong, 7,500 tons of bamboo scaffolding is generated from the construction industry annually (Kantarelis et al. 2010).

Finally, bamboo charcoal obtained by pyrolysis of bamboo gives good properties such as the prevention from electromagnetic waves, adsorbent, deodorization, good resolvability, antistatics, highly caloric fuel, and antibacterial (Mingjie 2004; Li et al. 2010; Huang et al. 2012). In 1878, a filament of bamboo charcoal has already been used by Thomas Edison for the first incandescent lamp.

Up to now, only thermal and mechanical properties of the bamboo-reinforced polymer composites have been studied as in the works of Chattopadhyay et al. (2010). However, its utilization has not been fully explored and the electrical conductive properties of bamboo charcoal-based composites are expected. Consequently, our work aims to study the electrical and rheological behavior of composites filled with bamboo charcoal. In order to compare our results with the works of Sohi et al. (2011), the matrix used in the present study is an ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer.

Experimental part

Materials

The EVA used in this study was supplied by Arkema Evatane[®]. An EVA 2803 containing 28 wt% of vinyl acetate was used in the present study. The melt index of the grade is 3 g/10 min. The zero shear viscosity of the copolymer is 2.2×10^4 Pa s at 160 °C.

The bamboo charcoal (BC) was kindly supplied by Bamboo Fibers Technology, Lahontan, France. The mean diameter of the bamboo charcoal particles is 22 μm (Fig. 1

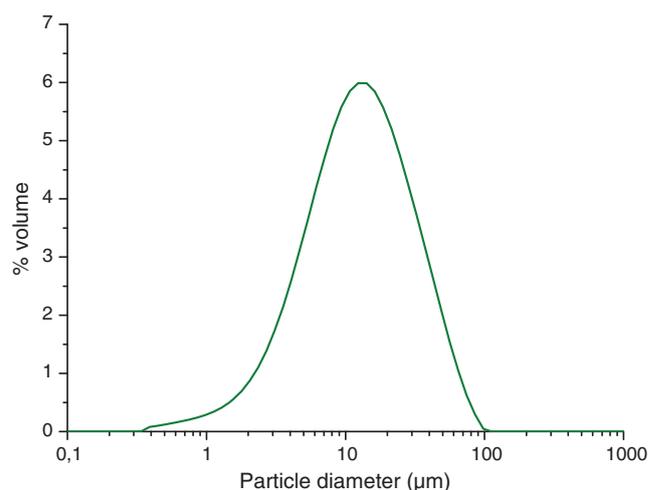


Fig. 1 Particle size distribution of bamboo charcoal particles

and Table 1) with a density of 1.9. The electrical conductivity of the compressed bulk sample of bamboo charcoal was measured between two electrodes with an electrometer Keithley 237 (high-voltage source measure). The electrical conductivity was measured to be 11 S/m. For comparison, the conductivity of a carbon black Ensaco 250 P, measured following the same conditions, was close to 35 S/m. Consequently, the electrical conductive properties of the bamboo charcoal particles are similar to those of conductive carbon black.

Composites preparation

The different composites were prepared by melt processing in an internal batch mixer (Rheomix 600) to obtain EVA composites filled with 20, 30, 35, 40, 50, 60, and 70 wt% of BC fillers. EVA granules were dried in a vacuum oven for 24 h at 50 °C prior to the composite preparation.

The mixing chamber has a capacity of 60 cm³, and the fill rate was fixed to 85 %. The melt dispersion of CB fillers in EVA was carried out at 120 °C for 10 min. The mixing speed of the rotors was set at 50 rpm.

The samples were then compression-molded into 0.6-mm-thick sheets in a Collin P200P press for electrical and rheological analysis. The composite compositions were precisely determined by a thermogravimetric analyzer with a

Table 1 Characteristic size of bamboo charcoal particles

$d_{(10)}$	$d_{(50)}$	$d_{(90)}$	Mean diameter	Specific area
μm	μm	μm	μm	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
3.6	12.7	39.6	22	0.82

TA Instrument (TGA Q500). Samples were heated at 10 °C/min from room temperature to 700 °C in a nitrogen flow of 60 cm³/min.

Measurement of electrical properties

The ac conductivity of the different composites was performed using a TA Instruments DEA 2970 Dielectric Analyzer. The sample is placed between parallel-plate sensors. A maximum force of 250 N was applied to ensure an optimal contact. A sinusoidal voltage of 1 V was applied between parallel plate sensors. The frequencies tested ranged from 10 Hz to 100 kHz with six data points on each decade. The measurements were performed in ambient temperature conditions.

Capacitance and conductance were measured as a function of time, temperature, and frequency to obtain the dielectric constant, permittivity (ϵ'), dielectric loss (ϵ''), and ac conductivity (σ_{ac})

Measurement of rheological properties

The complex shear modulus (storage modulus G' and loss modulus G'' of different composites) was measured using an AR2000 Rheometer from TA Instruments, and 25-mm parallel plate fixtures were used for all the tests with a gap setting of about 0.6 mm. All measurements were performed at 160 °C. The linear viscoelasticity domain of the samples was determined from a stress sweep experiment at the frequency controlled at 6.23 rad s⁻¹. The experiments were performed in dynamic oscillation frequency sweeps

from 100 to 0.001 rad s⁻¹. The applied stress was 80 Pa in the range of 100–0.1 rad s⁻¹ and 150 Pa in the range of 0.1–0.001 rad s⁻¹.

Morphology analysis

A Mastersizer 2000 was used for measuring the bamboo charcoal particle size distribution which is shown in Fig. 1 (see Table 1 for the corresponding values). This distribution shows that $d_{(10)}$, $d_{(50)}$, and $d_{(90)}$ values are 3.6, 12.7, and 40 μm , respectively ($d_{(x)}$ is the diameter at which x (in percent) of the particles are smaller).

The mean diameter of bamboo charcoal particle is 22 μm . The specific surface area was also determined with a Mastersizer 2000 and the value is 0.82 m² g⁻¹. The uniformity coefficient of the sample is then 1.18. This coefficient, defined as the ratio between $d_{(60)}$ and $d_{(10)}$, measures the “width” of the distribution.

The filler particles were also studied by scanning electron microscopy (SEM), HITACHI S800 (HITACHI Corp.). Figure 2 displays the SEM micrographs of bamboo charcoal particles.

SEM images and the size distribution analysis show that bamboo charcoal particles present a rectangular shape with low specific surface area unlike carbon black fillers. The dispersion of these BC particles in the EVA matrix was also evidenced by a SEM observation. The samples were fractured in liquid nitrogen, and the fractured surfaces were gold–palladium-sputtered prior to observation. As a result, Fig. 3 shows the SEM micrographs of bamboo charcoal–EVA composites at different loadings.

Fig. 2 Scanning electron micrograph of bamboo charcoal particles

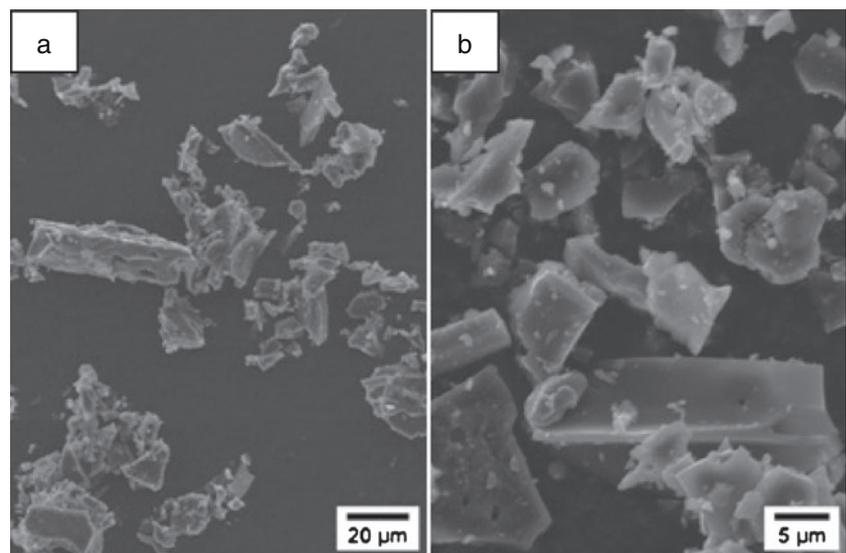
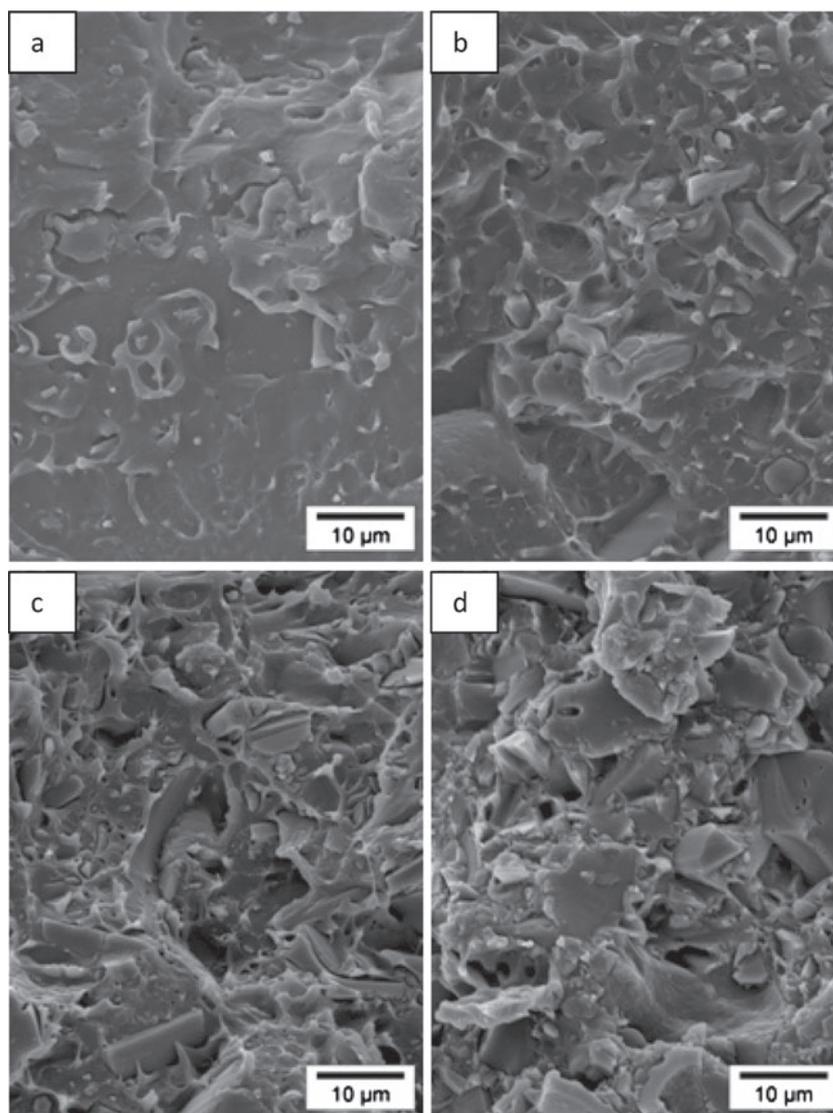


Fig. 3 SEM images of bamboo charcoal particles dispersed in EVA matrix at different loadings: **a** 11 vol% (20 wt%), **b** 25 vol% (40 wt%), **c** 33 vol% (50 wt%), **d** 54 vol% (70 wt%)



Results and discussion

Electrical properties

For different loading of bamboo charcoal, Fig. 4 shows the evolution of the ac conductivity as a function of frequency. At low filler concentrations, the electrical response of the composite is equivalent to the matrix response, which is an insulator because there is no possible contact between particles. At a critical volume fraction of filler around 0.2, the conductivity increases abruptly due to the formation of a conductive filler network (conductive path). The composite becomes electrically conductive. This critical volume fraction is defined as the electrical percolation threshold.

On the other hand, the electrical percolation threshold is observed when the ac conductivity is independent

of the frequency. This can be explained by the following equation (Jonscher 1977; Dyre and Schroder 2000; Barrau et al. 2003; Leyva et al. 2003; Dang et al. 2004; Sohi et al. 2011):

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + 2\pi f \varepsilon'' \quad (1)$$

where σ_{ac} is the ac conductivity, σ_{dc} is the dc conductivity, f is the frequency, and ε'' is the loss factor. σ_{dc} is the parameter that defines the ionic/electronic conductivity. It is nonfrequency dependent.

Consequently, when the composite is conductive, this component becomes predominant and σ_{ac} becomes non-frequency dependent. Below 20 vol% of bamboo charcoal, the ac conductivity is dependent on the frequency showing that the conductivity is only due to the polarization. Beyond 20 vol%, the ac conductivity becomes frequency independent due to the conductive filler network. So, the

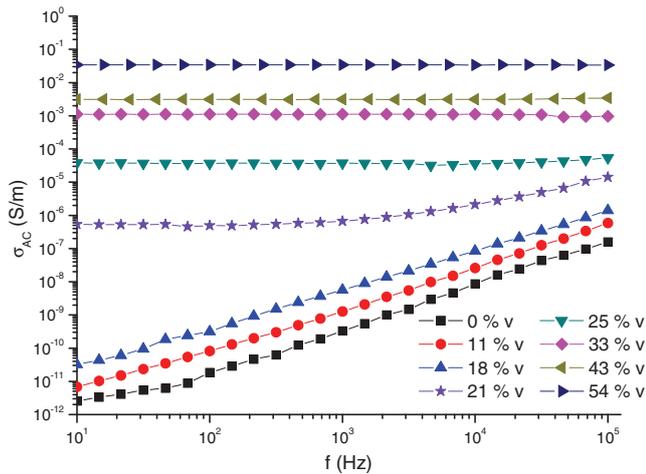


Fig. 4 ac conductivity versus frequency for different volume percent of bamboo charcoal

dc conductivity is dominant. The electrical percolation can be clearly evidenced from the variation of dc conductivity versus the filler’s concentration as shown in Fig. 5.

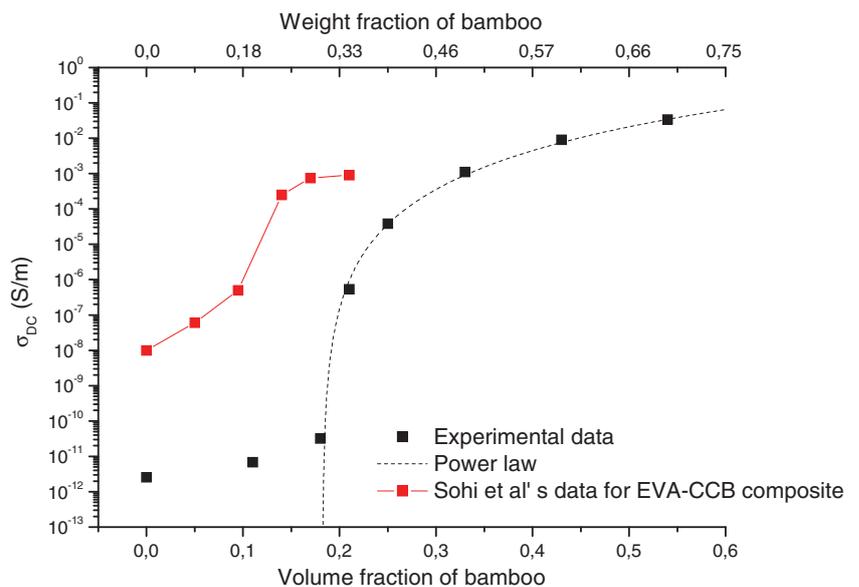
According to the literature (Stauffer 1979; 1985; Balberg 2002; Mierczynska et al. 2007; Bauhofer and Kovacs 2009; Bose et al. 2009; Dang et al. 2011; Levchenko et al. 2011), a power law can be derived above the percolation threshold:

$$\sigma(\Phi) \propto (\Phi - \Phi_c)^t \tag{2}$$

where Φ is the volume fraction of filler, Φ_c is the percolation threshold, and t is the critical exponent. According to Fig. 5, we derive the following values of Φ_c and t : $\Phi_c = 0.18$ (30 wt% of bamboo charcoal) and $t = 4.1$.

For spherical fillers, theoretically, $\Phi_c = 0.16$ and t is in the range of 1.6–2 (Dang et al. 2011). Kovacs et al. (2007) suggest that t increases with the percolation threshold. In

Fig. 5 Variation of the dc conductivity of the composite versus the volume fraction of bamboo charcoal. The dashed curve is the power law according to Eq. 2. For comparison with carbon black, the result of Sohi et al. (2011) have been plotted



another study, Bauhofer and Kovacs (2009) suggest that the high value of t is due to the high tunneling barriers between fillers.

Balberg (1987) proved that this exponent t depends strongly on the geometrical properties of the filler. For example, Balberg (2002) found a value of $t = 6.4$ for polyethylene/carbon black composites with a low structure of carbon black (spherical shape with a large diameter giving a very low specific surface area). However, the high value of t could also be due to a heterogeneous filler distribution in the composite. On the other hand, Sohi et al. (2011) showed that the percolation threshold of a carbon black–EVA 2803 composite was observed at $\Phi_c = 0.14$. Compared with the present results, this slight difference is also probably due to the low specific area of bamboo charcoal ($0.82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) compared with the one of CB used in their work ($\approx 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Beyond the percolation threshold, a considerable increase in electrical properties was observed with the concentration of bamboo charcoal till reaching the limit value of 10^{-2} S m^{-1} . Sohi et al. observed that beyond the percolation (from $\Phi = 0.17$), the conductivity of a CB–EVA 2803 composite was asymptotic at 10^{-3} S m^{-1} as shown in Fig. 5 for a comparative purpose. Consequently, when the conductive filler network is formed, the conductivity of the EVA composite is better with bamboo charcoal than with carbon black while the electrical conductivity of the CB ($\sim 500 \text{ S m}^{-1}$) used in a study by Sohi et al. is 50 times higher than the bamboo charcoal one ($\sim 11 \text{ S m}^{-1}$). Furthermore, as shown in Fig. 5, the variation of the electrical conductivity at the percolation threshold is straightforward for bamboo charcoal.

To sum up, the present work proves that bamboo charcoal can be a challenging and competitive filler for improving the

electrical properties of polymer composites. Indeed, bamboo charcoal is as efficient as carbon black to be used as a conductive filler.

Rheological properties

The frequency dependence of the storage modulus $G'(\omega)$ and the loss modulus $G''(\omega)$ for different bamboo charcoal loadings is shown in Fig. 6a, b, respectively. As expected, the addition of bamboo charcoal considerably modifies the viscoelastic behavior of the molten EVA composite. However, at the lowest filler concentrations, ($\Phi = 11, 18,$ and 25 vol%), the composites have approximately the same response than the EVA matrix except in the low-frequency domain ($\omega < 0.01$ rad s^{-1}) where a second relaxation zone is clearly evidenced by the variation of the storage modulus. In this domain of relaxation, the loss modulus dominates the storage modulus and it can be then admitted that the percolation threshold is higher than the bamboo charcoal concentration of 25 vol%. The presence of this second

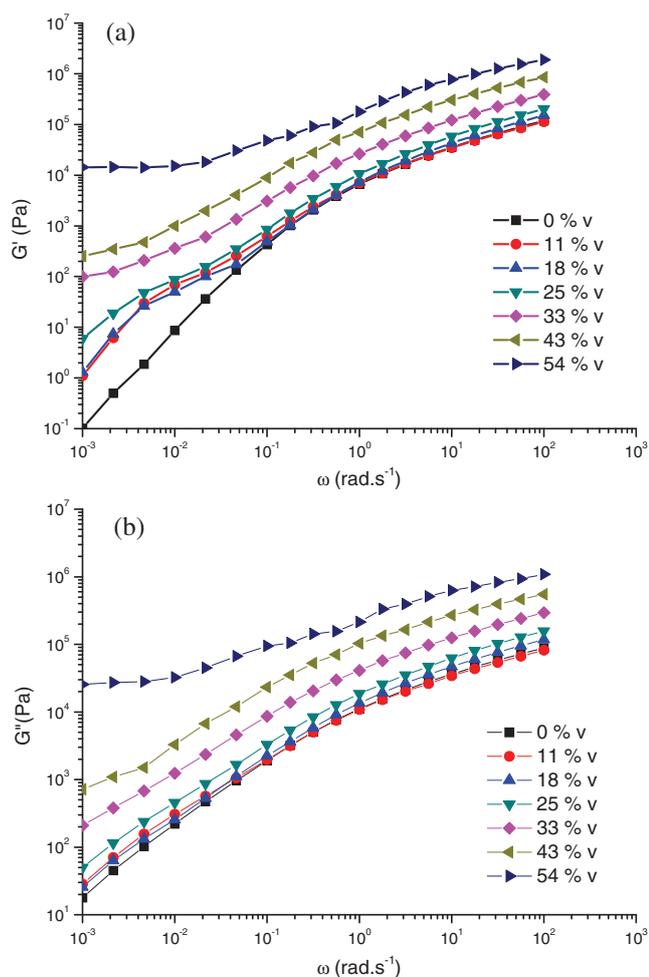


Fig. 6 Variation of storage G' (a) and loss G'' (b) modulus versus frequency for different bamboo charcoal loadings

relaxation domain ($\lambda \sim 200$ s) which appears in the low-frequency zone ($\omega\lambda = 1$) of the complex shear modulus can be explained by an adsorption of polymer chains on the bamboo charcoal surface.

Such phenomenon is well known in carbon black-filled rubbers and is called bound rubber (Choi 2002; 2004; Qu et al. 2011). According to the work of Vignaux-Nassiet et al. (1998), chain adsorption creates a monomolecular layer whose thickness is comparable to the bulk radius of gyration of the chains and whose relaxation time scales in the same way as branches of star polymers. More recently, Carrot et al. (2012) proved that this type of relaxation is also the trace of the existence of an effective interfacial tension between the agglomerates containing high amounts of filler and the polymer matrix.

By increasing the bamboo charcoal loading, filler–filler and filler–polymer networks are formed and the appearance of a transition from a liquid-like behavior to a solid-like behavior is expected (Krishnamoorti and Giannelis 1997; Du et al. 2004; Zhou et al. 2007; Cassagnau 2008; Leboeuf et al. 2008; Bose et al. 2009; Chapartegui et al. 2010; Song and Zheng 2011; Sumfleth et al. 2011) from the apparition of a secondary plateau of the storage modulus at low frequencies which is obviously higher than the loss modulus. This secondary plateau of the storage modulus G' is clearly observable for $50, 60,$ and 70 wt% ($33, 43,$ and 54 vol%, respectively) filler contents. Thus, we can say that the sol–gel transition, which defines the rheological percolation threshold, appears between a 0.25 and 0.33 volume fraction (40 and 50 %wt, respectively) of bamboo charcoal in the EVA matrix. On the other hand, the change from liquid-like to solid-like behavior due to the formation of the filler–filler and filler–polymer network is also observable in Fig. 7 from the variation of the absolute complex viscosity

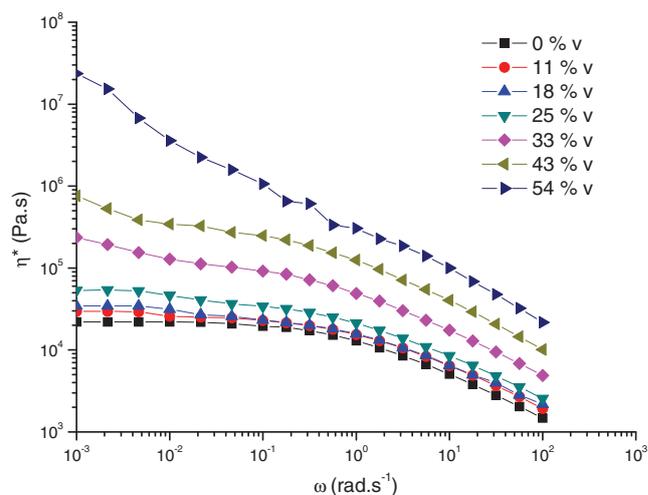


Fig. 7 Variation of the absolute complex viscosity $|\eta^*|$ versus frequency for different bamboo charcoal loadings

versus frequency. Actually, the solid-like behavior response is subsequently an apparent yield stress and a shear-thinning dependence on viscosity. According to Larson (1999), it was suggested that this yield behavior is due to filler–filler interactions.

From a quantitative point of view, Lertwimolnun and Vergnes (2006) used the Carreau–Yasuda model with yield stress to describe the frequency dependence of the absolute complex viscosity of nanocomposites:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \tag{3}$$

where σ_0 is the yield stress, η_0 is the zero shear viscosity, λ is the relaxation time, a is the Yasuda parameter, and n is the dimensionless power law index. Above the rheological percolation threshold, η_0 is not observable but is theoretically found with the Carreau–Yasuda’s model.

According to Carrot et al. (2010), the matrix mode behavior of the composite can be described by multiplying the viscosity of the virgin EVA matrix by a function describing the hydrodynamic interactions in the form of that proposed by Krieger and Dougherty (1959) and Krieger (1972). Assuming that the hydrodynamic interactions dominate at the high frequencies, the concentration dependence of the viscosity was then derived by applying the Krieger–Dougherty equation at $\omega = 100 \text{ rad s}^{-1}$:

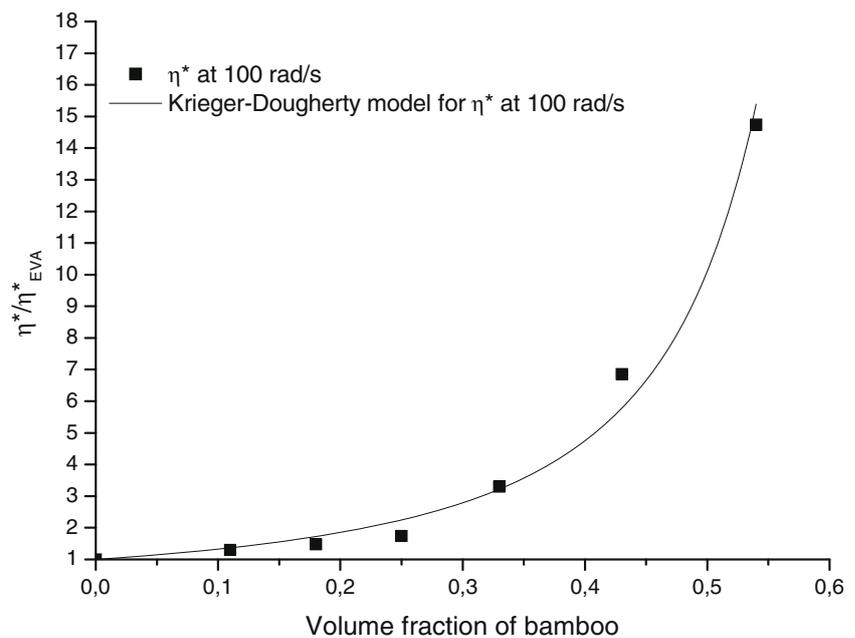
$$\eta_c = \eta_m \left[1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right]^{-[\eta]\Phi_m} \tag{4}$$

where η_m is the viscosity of the matrix, Φ_m is the maximum packing fraction of the particle at which the viscous flow can occur, and $[\eta]$ is the intrinsic viscosity. We finally found $\Phi_m = 0.69$ and $[\eta] = 2.6$. These values mean that

the arrangement of bamboo charcoal particles is random and that their particle size is fairly homogeneous ($\Phi_m = 0.64$ for a random close packing and $\Phi_m = 0.74$ for a closest packing) (German 1989; Pishvaei et al. 2006). Actually, for ideal spherical particles $[\eta] = 2.5$ according to the Einstein law. The variation of the relative viscosity of the composite versus the volume fraction of particles is shown in Fig. 8.

To model the variation of the absolute complex viscosity according to Eq. 3, the dependence of the zero viscosity on the filler concentration was derived from the Krieger–Dougherty equation (Eq. 4). Actually, Eq. 3 expresses the complex behavior of the filler concentration dependence of the viscosity versus frequency. The modeling was divided in two parts depending on the concentrations below or beyond the percolation threshold. Figure 9a shows that below the percolation threshold, the hydrodynamic interactions are the dominant ones as a simple Carreau–Yasuda model ($\sigma_0 = 0$) fits well the variation of the absolute complex viscosity. However, as previously discussed, a second mechanism of relaxation is observed due to chain adsorption on the bamboo charcoal surface. This second mechanism of relaxation cannot be depicted by the present model, a second relation domain should be added in the Carreau–Yasuda equation. Beyond the percolation threshold, Fig. 9b shows that Eq. 3 fits perfectly the yield stress and shear thinning behavior of the EVA composites. The values of the yield stress are reported in Table 2. As expected, the yield stress increases with increasing bamboo charcoal concentration. Actually, this model means that the hydrodynamic interactions dominate in the high-frequency range whereas the particle–particle interactions are dominant in lower frequency due to the formation of the particle network.

Fig. 8 Variation of the relative viscosity η_c/η_m as a function of the particle volume fraction at 100 rad/s. The solid line shows the fit according to Krieger–Dougherty’s model (Eq. 4)



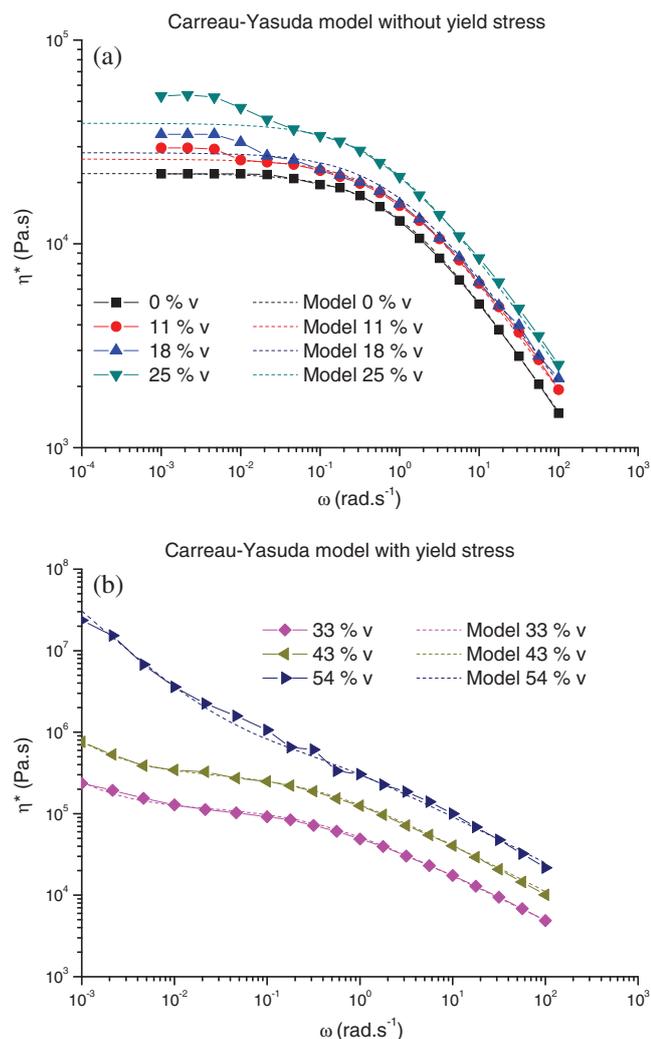


Fig. 9 Modeling of the variation of the absolute complex viscosity using the Carreau–Yasuda’s model (*dashed line*) at different bamboo charcoal concentrations. **a** Concentrations lower than the percolation threshold, $\sigma_0 = 0$. **b** Concentration higher than the percolation threshold, the model parameters are reported in Table 2

Finally, it can be concluded that the formation of the three-dimensional filler network, defined as rheological percolation, appears at nearly $\phi_R \approx 0.3$ volume fraction of bamboo charcoal. This rheological percolation threshold must be compared to the electrical percolation threshold $\Phi_c \approx 0.18$ as determined in the first part of the present

work. This strong difference could be explained by the filler–filler distance required to induce electron transfer in the first case and stress transfer in the latter (Huang et al. 2012). An electron may tunnel quantum mechanically between conductive fillers if the distance between each is less than 10 nm (Sherman et al. 1983; Zou et al. 2002). But this distance is too high for interaggregate polymer layers transfer the stress from a load to another. This is principally due to the filler’s characteristics such as the specific surface area, the aspect ratio, and other surface properties. For carbon nanotube composites, the rheological percolation threshold is smaller than the electrical percolation threshold due to filler’s shape and filler’s large surface areas (Lee et al. 2007; Martins et al. 2010; Poetschke et al. 2010; Sumfleth et al. 2011). In the case of carbon black composites, the rheological percolation threshold is higher than the electrical percolation threshold due to the filler’s spherical shape and its low surface areas. In fact, a filler–polymer network is more difficult to form than conductive network (Poetschke et al. 2010; Sumfleth et al. 2011; Huang et al. 2012). However, the bamboo charcoal particles do not have an aggregate structure like CB aggregates. With the bamboo charcoal particles having a large size (mean diameter of 22 μm and specific surface area of 0.82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and a sample of 600- μm thickness, only some particles need to make contact between each other or need to be spaced less than 10 nm to create a conductive pathway across the sample. Actually, in the case of microscale fillers, only a few conductive pathways are necessary for the sample to become conductor whereas much more contact is necessary to modify the viscoelastic behavior from a liquid to a yield stress fluid.

Conclusion

The electrical and rheological properties of an EVA copolymer filled with bamboo charcoal particles were investigated. SEM and size distribution analysis showed that bamboo charcoal particles present a rectangular shape with a low specific surface area (0.82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

The electrical percolation threshold was observed at $\Phi_c \approx 0.18$ volume fraction of bamboo charcoal composite contents. Furthermore, the maximum of the electrical conductivity at higher concentration was observed around

Table 2 Parameters of the Carreau–Yasuda’s model including yield stress (Eq. 3)

Vol% of bamboo	0	11	18	25	33	43	54
σ_0 (Pa)	–	–	–	–	130	460	30,000
η_0 (Pa s)	2.2×10^4	2.6×10^4	2.8×10^4	3.9×10^4	1.2×10^5	3.1×10^5	6.5×10^5
λ (s)	1.1	1.12	1.2	1.5	2.9	3.0	3.1
a	0.8	0.8	0.8	0.8	0.83	0.83	0.83
n	0.44	0.45	0.46	0.45	0.44	0.43	0.43

10^{-2} S/m. This level of electrical conductivity proves that bamboo charcoal is as efficient as carbon black and carbon nanotubes for electrical applications of polymer composites.

The rheological percolation threshold is more difficult to define from a relevant criteria point of view. The yield stress behavior of the absolute complex viscosity was used as the rheological criteria to determine the percolation threshold. Furthermore, the rheological behavior was successfully modeled from a modified Carreau–Yasuda equation. The rheological percolation was found at $\Phi_R \approx 0.3$ volume fraction of bamboo charcoal composite contents.

Finally, this work shows that electrical percolation occurs before rheological percolation. This difference can be explained from the microscopic scale of the bamboo charcoal particles. As a result, bamboo charcoal confers high electrical properties to the polymer matrix without inducing strong changes in its viscoelastic properties.

Acknowledgments Bamboo charcoal particles have been kindly supplied by the company “Bamboo Fibers Technology” (Lahontan, France). The authors would like to thank the “Centre Technologique des Microstructures” of the University Lyon 1 (France).

References

- Balberg I (1987) Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. *Phys Rev Lett* 59:1305–1308
- Balberg I (2002) A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites. *Carbon* 40:139–143
- Barrau S, Demont P, Peigney A, Laurent C, Lacabanne C (2003) DC and AC conductivity of carbon nanotubes–polyepoxy composites. *Macromolecules* 36:5187–5194
- Bauhofer W, Kovacs JZ (2009) A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos Sci Technol* 69:1486–1498
- Bose S, Bhattacharyya AR, Kulkarni AR, Poetschke P (2009) Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile–butadiene–styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending. *Compos Sci Technol* 69:365–372
- Carrot C, Majesté JC, Olalla B, Fulchiron R (2010) On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer–filler systems with agglomerates. *Rheol Acta* 49:513–527
- Carrot C, Olalla B, Fulchiron R (2012) Relaxation of loose agglomerates of magnesium hydroxide in a polymer melt. *Polymer* 53:5560–5567
- Cassagnau P (2008) Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer* 49:2183–2196
- Chapartegui M, Markaide N, Florez S, Elizetxea C, Fernandez M, Santamaria A (2010) Specific rheological and electrical features of carbon nanotube dispersions in an epoxy matrix. *Compos Sci Technol* 70:879–884
- Charman M, Leonardi F, Dominguez S, Bissuel C, Deraul C (2011) Dispersion of multiwalled carbon nanotubes in a rubber matrix using an internal mixer: effects on rheological and electrical properties. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 49:1597–1604
- Chattopadhyay SK, Khandal RK, Uppaluri R, Ghoshal AK (2010) Bamboo fiber reinforced polypropylene composites and their mechanical, thermal, and morphological properties. *J Appl Polymer Sci* 119:1619–1626
- Choi SS (2002) Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene-butadiene rubber. *Polym Adv Technol* 13:466–474
- Choi SS (2004) Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene–butadiene rubber compounds with different types of carbon black. *J Appl Polymer Sci* 93:1001–1006
- Dang ZM, Nan CW, Xie D, Zhang YH, Tjong SC (2004) Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites. *Appl Phys Lett* 85:97–99
- Dang Z-M, Shehzad K, Zha J-W, Mujahid A, Hussain T, Nie J, Shi C-Y (2011) Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites. *Compos Sci Technol* 72:28–35
- Du FM, Scogna RC, Zhou W, Brand S, Fischer JE, Winey KI (2004) Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* 37:9048–9055
- Dyre JC, Schroder TB (2000) Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev Mod Phys* 72:873–892
- German RM (1989) Particle packing characteristics. Metal Powder Industries Federation, Princeton
- Huang S, Liu Z, Yin C, Wang Y, Gao Y, Chen C, Yang M (2012) Dynamic electrical and rheological percolation in isotactic poly(propylene)/carbon black composites. *Macromol Mater Eng* 297:51–59
- Jonscher A (1977) The universal dielectric response. *Nature* 267:673–679
- Kantarelis E, Liu JL, Yang WH, Blasiak W (2010) Sustainable valorization of bamboo via high-temperature steam pyrolysis for energy production and added value materials. *Energy Fuel* 24:6142–6150
- Kovacs JZ, Velagala BS, Schulte K, Bauhofer W (2007) Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. *Compos Sci Technol* 67:922–928
- Krieger IM (1972) Rheology of monodisperse latices. *Adv Colloid Interface Sci* 3:111–136
- Krieger IM, Dougherty TG (1959) A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans Soc Rheol* 3:137–152
- Krishnamoorti R, Giannelis EP (1997) Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* 30:4097–4102
- Larson RG (1999) The structure and rheology of complex fluids. Oxford University Press, New York
- Leboeuf M, Ghamri N, Brule B, Coupeux T, Vergnes B (2008) Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of polyamides filled with carbon black. *Rheol Acta* 47:201–212
- Lee SH, Cho E, Jeon SH, Youn JR (2007) Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. *Carbon* 45:2810–2822
- Lertwimolnun W, Vergnes B (2006) Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polym Eng Sci* 46:314–323
- Levchenko V, Mamunya Y, Boiteux G, Lebovka M, Alcouffe P, Seytre G, Lebedev E (2011) Influence of organo-clay on electrical and mechanical properties of PP/MWCNT/OC nanocomposites. *Eur Polym J* 47:1351–1360
- Leyva ME, Barra GMO, Moreira ACF, Soares BG, Khastgir D (2003) Electric, dielectric, and dynamic mechanical behavior of carbon black/styrene–butadiene–styrene composites. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 41:2983–2997

- Li QS, Xu MS, Zhou GJ, Wang LQ (2010) Preparation and characterization of white bamboo charcoal PET fiber. *Chin Chem Lett* 21:995–998
- Martins JN, Bassani TS, Barra GMO, Oliveira RVB (2010) Electrical and rheological percolation in poly(vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Polym Int* 60:430–435
- Mierczynska A, Mayne-L'Hermite M, Boiteux G, Jeszka JK (2007) Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method. *J Appl Polymer Sci* 105:158–168
- Mingjie G (2004) Manual for bamboo charcoal production and utilization. Bamboo Engineering Research Center. E. Nanjing Forestry University
- Pishvaei M, Graillat C, Cassagnau P, McKenna TF (2006) Modelling the zero shear viscosity of bimodal high solid content latex: calculation of the maximum packing fraction. *Chem Eng Sci* 61:5768–5780
- Poetschke P, Abdel-Goad M, Pegel S, Jehnichen D, Mark JE, Zhou D, Heinrich G (2010) Comparisons among electrical and rheological properties of melt-mixed composites containing various carbon nanostructures. *J Macromol Sci Part A-Pure Appl Chem* 47:12–19
- Qu M, Deng F, Kalkhoran SM, Gouldstone A, Robisson A, Van Vliet KJ (2011) Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites. *Soft Matter* 7:1066–1077
- Sherman RD, Middleman LM, Jacobs SM (1983) Electron-transport processes in conductor-filled polymers. *Polym Eng Sci* 23:36–46
- Sohi NJS, Bhadra S, Khastgir D (2011) The effect of different carbon fillers on the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer-based composites and the applicability of different conductivity models. *Carbon* 49:1349–1361
- Song Y, Zheng Q (2011) Application of two phase model to linear viscoelasticity of reinforced rubbers. *Polymer* 52:593–596
- Stauffer D (1979) Scaling theory of percolation clusters. *Phys Rep-Rev Sect Phys Lett* 54:1–74
- Stauffer D (1985) Introduction to percolation theory. Taylor and Francis, London
- Sumfleth J, Buschhorn ST, Schulte K (2011) Comparison of rheological and electrical percolation phenomena in carbon black and carbon nanotube filled epoxy polymers. *J Mater Sci* 46:659–669
- Vignaux-Nassiet V, Allal A, Montfort JP (1998) Emulsion models and rheology of filled polymers. *Eur Polym J* 34:309–322
- Zhou Z, Wang S, Lu L, Zhang Y, Zhang Y (2007) Preparation and rheological characterization of poly(methyl methacrylate)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composites. *Compos Sci Technol* 67:1861–1869
- Zou JF, Yu ZZ, Pan YX, Fang XP, Ou YC (2002) Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 40:954–963

