## UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

### ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2010

N° attribué par la bibliothèque

## Optimisation d'électrodes composites, pour accumulateurs Li-ion de puissance, élaborées en milieu aqueux

## THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences des Matériaux Spécialité : Chimie du Solide

> *Présentée et soutenue publiquement par*

## **Claire FONGY**

Le 18 novembre 2010, devant le jury ci-dessous

Président M. Guy OUVRARD, Professeur 

IMN - Université de Nantes

Reprosteure

M. Sulvein ERANCER, Maître de conférences

ICCMO, Uni

Rapporteurs

- Examinateurs N
- M. Sylvain FRANGER, Maître de conférences ICCMO Université d'Orsay
  M. Christian MASQUELIER, Professeur LRCS Université de Picardie
  M. Loic ANTOINE, Ingénieur ADEME Angers
  M. Jean-Michel DEROCHETTE, Industriel Prayon Belgique
  M. Dominique GUYOMARD, Directeur de Recherche IMN Université de Nantes
  M<sup>me</sup> Séverine JOUANNEAU, Ingénieur-chercheur CEA Grenoble
  M. Bernard LESTRIEZ, Enseignant-chercheur IMN Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Dominique GUYOMARD

Co-encadrants de thèse : M<sup>me</sup> Séverine JOUANNEAU M. Bernard LESTRIEZ

## Remerciements

A l'instant fatidique de clôturer cet épisode "thèse" de ma vie vient le moment de l'écriture des remerciements, exercice très périlleux tant il est difficile d'exprimer par de simples mots toute ma gratitude aux personnes que j'ai croisées sur ce chemin...

Aux oubliés, parce que je suis presque sure qu'il y en aura, ne m'en veuillez pas (trop)!

Un profond merci général à tout le personnel du Laboratoire des Batteries Avancées (LBA) du CEA Grenoble et à l'équipe ST2E de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) et plus particulièrement à Sébastien Martinet, Sébastien Patoux et Guy Ouvrard pour leur accueil au sein de ces équipes.

Dans cette collaboration très fructueuse entre le LBA et l'IMN, je ne peux que rappeler l'énorme investissement de mon directeur de thèse Dominique Guyomard et de mes deux encadrants Séverine Jouanneau et Bernard Lestriez. Ils m'ont accompagnée, écoutée, soutenue, et faite évoluer tout au long de ces trois années de thèse. Leur disponibilité et leurs conseils toujours avisés ont formé le docteur que je peux me vanter d'être aujourd'hui! Un immense merci à tous les trois pour votre aide si précieuse!

J'ajouterai que j'ai une pensée toute particulière pour Séverine qui a toujours su m'aiguiller dans ces recherches parfois obscures et pour Bernard qui m'a très largement épaulée dans ce travail, surtout pendant la fameuse période de rédaction!

En parlant de conseils avisés, je remercie également profondément les rapporteurs Christian Masquelier et Sylvain Franger pour leur analyse parfois critique mais judicieuse de mon travail de thèse, qui ouvre de nouvelles perspectives. J'associe à ces remerciements le président du jury Guy Ouvrard, ainsi que Jean Michel Derochette et Loic Antoine pour avoir accepté d'examiner mes résultats. A Grenoble comme à Nantes, j'adresse un merci particulier à tous ceux qui m'ont aidé de quelque manière que ce soit : à Willy Porcher, mon mentor au labo qui m'a lancée dans la bataille et sur qui j'ai toujours pu compter ; à toute la filière FECB de Séverine et plus précisément à l'équipe formulation Willy, Florence Masse et Sophie Chazelle ; aux deux Caroles Bourbon & Pagano sans qui le LBA ne pourrait survivre ; à Djamel Mourzagh le roi des Arbins ; à Sakina Yahiaoui, Pierre Bachaud et Sylvie Mottelier pour les analyses chimiques ; à Patrick Soudan et Kalid Seid pour les mesures de conductivité électronique ; à Stéphane Grolleau pour les analyses BET-BJH ; à Marine Cuisinier pour la DRX ; à Anne-Claire Gaillot et Philippe Moreau pour les observations MET et enfin (!) merci aux secrétaires de choc sans qui on serait bien perdu : j'ai nommé Kim Jean, Marie-Christine Gilhard et Catherine Rochas.

Dans un registre un peu moins scientifique, je ne peux m'empêcher de penser à tous les collègues (et assimilés) du LBA, férus d'une petite pause café (ou capuccino!), d'une p'tite bière bien désaltérante (Maredsous 8 svp!) ou d'un p'tit dancefloor à faire chauffer : Céline, Benj, Ed', Dodo, Pierre, Etienne, Binouze le bien nommé, Ricardo, Xav, Christophe, Chris 1K, Kim, Willy, Mélanie, Tibo & Elise, Cyril, Djamel, Cédric, Loic, Jean-Fred, Marc & Doro, les frères Berthom bien sur (!) et tous les autres... sans oublier notre Gillou national! Je ne verrai plus jamais les coupes de champagne de la même façon maintenant!! ;-)

Une petite pensée aussi pour la squatteuse du labo et du bureau (ahh ces sessions potins!), oui Hélène c'est bien toi ;-), et bien évidemment pour mes trois colocs de bureau adorables, Willy, Mélanie Alias et Céline Barchasz, mon éternel +1!

En vrac, merci encore pour les sorties ski labo, les sorties rando labo, les pique-nique labo, les restos labo, les pots de labo et les mythiques soirées labo organisées par notre Kim fétiche (poulette!!)! Trois ans de thèse si vite écoulés au sein d'une équipe de choc!

Bref bref, vous l'aurez compris... MERCI à vous tous (avec une mention spéciale aux gogodancers qui se reconnaitront! ;-) ) pour ces sorties/soirées grenobloises inoubliables!!

Et ce n'est pas parce que ce labo est devenu une vraie mine d'amis que je vais oublier les plus anciens, rescapés de l'ENSEEG, mes BoulEEGs chéris : Ju, Bobo, M, la prez Juju, Tagada & Pop (vivement le mariage!), Tonio et Thomas, dont la moitié a connu ou connaitra les joies d'une thèse et de la rédaction héhé! Enjoy Antoine!

Comment finir sans remercier mes parents adorés, mon frère et ma belle sœurette?!? Simplement merci d'avoir toujours été là pour moi... et promis, après 8 ans d'étude je m'arrête là!! ;-)

## Table des Matières

INTR	INTRODUCTION GENERALE1				
CHA	PITRE I	E: ETUDE	BIBLIOGRAPHIQUE	7	
I.1.	ACCUM	IULATEUR	ELECTROCHIMIQUE	9	
	I. 1. 1.	Fonctionne	ment et grandeurs caractéristiques	9	
	I. 1. 2.	Technologi	e lithium-ion	12	
		I. 1. 2. 1.	Principe de fonctionnement	12	
		I. 1. 2. 2.	Les électrodes	13	
		I. 1. 2. 3.	L'électrolyte	15	
	I. 1. 3.	Elaboration	ı d'un accumulateur Li-ion	16	
I.2.	ELECTH	RODES POU	R ACCUMULATEUR LI-ION	18	
	I. 2. 1.	Optimisati	on de la formulation et de la mise en œuvre	18	
	I. 2. 2.	Encre d'éle	ctrode	18	
		I. 2. 2. 1.	Dispersion d'une encre	18	
		I. 2. 2. 2.	Propriétés rhéologiques d'une encre	22	
	I. 2. 3.	Electrode e	nduite	25	
		I. 2. 3. 1.	Performances électrochimiques	26	
		I. 2. 3. 2.	Morphologie d'électrodes	27	

<u>CHA</u>	PITRE 1	: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.3.	ELECTI	RODES POUR ACCUMULATEUR LI-ION ELABOREES EN VOIE AQUEUS	Е. <b>29</b>
	I. 3. 1.	Voie aqueuse vs. voie organique	29
	I. 3. 2.	Travaux en voie aqueuse	30
I.4.	MATER	RIAU D'ELECTRODE POSITIVE : LE $LIFePO_4$	31
	I. 4. 1.	Structure cristallographique du LiFePO <sub>4</sub>	32
	I. 4. 2.	Comportement électrochimique du LiFePO <sub>4</sub>	32
	I. 4. 3.	Analyse du comportement électrochimique du LiFePO <sub>4</sub>	33
I.5.	MATEF	RIAU D'ELECTRODE NEGATIVE : LE $LI_4TI_5O_{12}$	37
	I. 5. 1.	Structure cristallographique du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	37
	I. 5. 2.	Comportement électrochimique du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	38
	I. 5. 3.	Analyse du comportement électrochimique du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	39
I.6.	CONCL	USION	41

### 

II.1.	FORMU	LATION EN VOIE AQUEUSE D'ELECTRODES A BASE DE LIFEPO $_4$	. 45
II.2.	CARAC	TERISATION DU LIFEPO $_4$ ET DE L'ELECTRODE COMPOSITE	. 47
	II. 2. 1.	Composite $LiFePO_4$ - Carbone	. 47
	II. 2. 2.	Morphologie du LiFePO <sub>4</sub>	. 48
	II. 2. 3.	Interaction dans l'électrode	. 49
	II. 2. 4.	Porosité	. 49
II.3.	REPON	SE DU SYSTEME ELECTROCHIMIQUE	. 54
	II. 3. 1.	Comportement en décharge d'une électrode à base de LiFePO <sub>4</sub>	. 54
	II. 3. 2.	Modèle de Prosini	. 55
II.4.	PARAM	ETRE $\mathbf{Q}_0$	. 58
	II. 4. 1.	Fraction de grains connectés	. 58
	II. 4. 2.	Effet de la formulation et de la mise en oeuvre	. 59
II.5.	PARAM	ETRE K	. 60
	II. 5. 1.	Effet de la mise en œuvre	. 61
	II. 5. 2.	Origine de k	. 61
II.6.	POLARI	SATION DE L'ELECTRODE	. 65
	II. 6. 1.	Etude bibliographique	. 65
	II. 6. 2.	Résistance $R_0$	. 67
	II. 6. 3.	Résistance R <sub>x</sub>	. 72
II.7.	EXEMP	LE D'APPLICATION DU NOUVEAU MODELE	. 73
	II. 7. 1.	Paramètre k	. 73
	II. 7. 2.	Polarisation de l'électrode	. 75
II.8.	CONCLU	USION	. 79

CHAI	PITRE I	II : ELECTRODES POUR ACCUMULATEUR LI-ION A E	BASE DE
$\underline{\text{LI}}_{4}\underline{\text{TI}}_{5}$	$O_{12}, ELA$	ABOREES EN VOIE AQUEUSE	
III.1.	CARAC	$\text{TERISATION DU } LI_4TI_5O_{12}$	
	III. 1. 1.	Synthèse du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	85
	III. 1. 2.	Morphologie du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	86
		III. 1. 2. 1. Taille de particules	86
		III. 1. 2. 2. Porosité	87
		III. 1. 2. 3. Surface spécifique	88
III.2.	FAISAB	ILITE DE LA FORMULATION AQUEUSE POUR DES ELECTRODE	S A BASE
${ m DE}~{ m LI}_4$	$TI_5O_{12}$		
	III. 2. 1.	Analyse du surnageant liquide	89
	III. 2. 2.	Analyse de la poudre immergée	91
		III. 2. 2. 1. Caractérisations morphologiques du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> immergé	91
		III. 2. 2. 2. Etude en performances du $Li_4Ti_5O_{12}$ immergé	
III.3.	INSTAB	ILITE DES ENCRES D'ELECTRODES A BASE DE $\mathrm{LI}_4\mathrm{TI}_5\mathrm{O}_{12}$	
	III. 3. 1.	Sédimentation des particules	
	III. 3. 2.	Propriétés rhéologiques des encres	
	III. 3. 3.	Imagerie	101
III.4.	SECHAG	E DE L'ENCRE	
III.5.	FORMU	LATION SEMI-OPTIMISEE	107
	III. 5. 1.	Extrait sec	107
	III. 5. 2.	Teneur en CMC	107
	III. 5. 3.	Nature de la CMC	108
	III. 5. 4.	Conclusion	
III.6.	ETUDES	S ELECTROCHIMIQUES	110
	III. 6. 1.	Réponse du système électrochimique	
	III. 6. 2.	Paramètre $Q_0$	
	III. 6. 3.	Paramètre k	
	III. 6. 4.	Polarisation de l'électrode	121
		III. 6. 4. 1. Résistance $R_0$	
		III. 6. 4. 2. Résistance R <sub>x</sub>	
	III. 6. 5.	Comparaison des électrodes à base de Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> et de LiFePO <sub>4</sub>	
III.7.	CONCLU	USION	
CONC	CLUSIO	N GENERALE	
ANNI	EXES		147

## Introduction générale

A l'ère moderne à laquelle nous vivons, les appareils électroniques font partie intégrante de notre quotidien et les fabricants rivalisent toujours d'inventivité pour développer de nouveaux produits, petits bijoux de technologie. Notre société, qui est devenue dépendante de ces produits, souhaite les emporter partout avec elle et les besoins en énergie mobile ne cessent de s'intensifier. Avec la démocratisation du téléphone et de l'ordinateur portable ou des baladeurs de musique par exemple, les batteries sont devenues un des produits phares de cette industrie de pointe. En effet, la course au développement de produits toujours plus "high-tech" entraine nécessairement une course à l'amélioration des performances des batteries qui doivent les alimenter. Ainsi, depuis les années 1990, et la découverte de la technologie lithium-ion par Sony, de nombreuses recherches sont menées par industriels et chercheurs et le savoir faire dans ce domaine n'a cessé de progresser.

En parallèle, notre société fait face à une raréfaction des ressources pétrolières qui oblige notamment l'industrie des transports à optimiser l'efficacité des véhicules, trop gourmands en énergie, et à développer d'autres modes de propulsion.

Les constructeurs automobiles, à la recherche d'une énergie propre stockable et transportable, se sont naturellement tournés vers la technologie des batteries qui a déjà fait ses preuves pour les applications électroniques nomades.

Si le recours à l'énergie électrique avec l'utilisation de batteries dans des véhicules hybrides (HEV et PHEV) ou tout électrique (EV) a, à l'origine, été motivé par des préoccupations d'ordre "matériel", il correspond actuellement à une véritable volonté des constructeurs et des pouvoirs publics qui les soutiennent, de réduire les émissions de gaz à effet de serre. En effet le secteur des transports est un des principaux producteurs de ces polluants atmosphériques qui menacent l'équilibre de notre planète.

Cette prise de conscience quasi collective qu'il est impératif d'agir pour améliorer le bilan environnemental de ce secteur, a boosté les développements déjà en cours, et les projets HEV ou EV sont maintenant multiples et concernent tous les acteurs du domaine.

Rien qu'en France, l'industrie des batteries est en pleine expansion, on peut citer :

- Dow Kokam (anciennement SVE, filiale du groupe Dassault) qui prévoit de produire à partir de décembre 2010 jusqu'à 15000 blocs-batteries dans le sud de l'Essonne, capables d'équiper 5000 véhicules par an [1].

- L'entreprise franco-américaine Johnson Controls - SAFT, qui travaille déjà pour un modèle de berline hybride Mercedes-Benz et pour des modèles hybrides de BMW, a inauguré en 2008 une usine en Charente d'une capacité de production comprise entre 5000 et 10000 batteries par an [2].

- Chez Bolloré aussi, l'industrialisation des batteries a démarré. Une première usine est entrée en service en septembre 2009 dans le Finistère pour fournir 2000 à 3000 batteries par an représentant un investissement de 60 millions d'euros. Une deuxième unité de fabrication devrait voir le jour d'ici à avril 2012, moyennant un investissement de 250 millions d'euros [3].

- L'investissement français le plus massif reste celui de Renault : 600 millions d'euros pour produire jusqu'à 100000 batteries sur le site de Flins (Yvelines) [4].

Cet investissement de Renault paraît pourtant bien faible par rapport aux ambitions de son allié Nissan aux Etats-Unis. Le constructeur japonais, fort du succès de la Leaf, a lancé en mai 2010 la construction d'une usine dans le Tennessee, représentant un investissement de 1,7 milliard de dollars pour équiper à terme près de 200000 voitures électriques en batteries lithium-ion.

De nombreux autres projets et usines se montent un peu partout à l'international (BMW, Ford,...) et de nombreuses alliances voient le jour entre constructeurs automobiles et/ou fabricants de batteries pour développer des nouveaux modèles de véhicules hybrides ou électriques (Daimler et BYD, Toyota et Tesla Motors, General Motors et Shanghai Automotive Industry Corp. Group, ...) [4].

Avec le développement des véhicules électriques, le marché des batteries lithium-ion, technologie qui s'installe en tête d'affiche pour alimenter ces véhicules de demain, devrait selon Pike Research décupler en 5 ans pour atteindre 8 milliards de dollars de ventes d'ici 2015, contre 878 millions de dollars prévus en 2010. Cette prévision est plus optimiste que celle du cabinet Lux Research qui prédit en 2020, de 510 millions à 9 milliards de dollars de vente selon le cours du pétrole. [5,6,7]

Les deux instituts prévoient une division par deux du prix des batteries lithium-ion d'ici 5 ans (pour Pike) à 10 ans (pour Lux), et s'accordent pour dire que le marché des voitures électriques dépendra largement des aides publiques : 2012 devrait être l'année-clé, la consommation privée devant prendre le relais des subventions publiques qui diminueront.

<sup>[1]</sup> Source Dow Chemical : http://www.dow.com

<sup>[2]</sup> Source Saft : http://www.saftbatteries.com

<sup>[3]</sup> Source Batscap : http://www.batscap.com

<sup>[4]</sup> Source l'Usine Nouvelle : http://www.usinenouvelle.com/

<sup>[5]</sup> Source : http://www.greenunivers.com/

<sup>[6]</sup> Source Pike : http://www.pikeresearch.com/

<sup>[7]</sup> Source Lux : http://www.luxresearchinc.com/

Pour l'instant, le montant total des aides allouées par les gouvernements du monde entier aux véhicules propres est estimé à 44 milliards de dollars, sous forme de fonds de relance économique ou autres incitations spécifiques à certains carburants ou types de véhicules. Dans le détail, les Etats-Unis arrivent en haut de classement, avec 27,4 milliards de dollars d'investissement. La France, elle, arrive loin derrière avec 8,5 milliards de dollars de soutien au secteur automobile, dont 1,3 milliard de dollars réservé à la recherche industrielle et à la construction de réseaux de stations de recharge [8].

Les batteries lithium-ion actuellement commercialisées dans les produits électroniques portables, utilisent de l'oxyde de cobalt lithié ( $\text{LiCoO}_2$ ) à l'électrode positive et du graphite à l'électrode négative. Si cette technologie permet de stocker une grande quantité d'énergie par unité de volume et de masse, elle est toutefois limitée pour les applications de puissance (problèmes de sécurité liés à la chimie particulière du système) et reste trop onéreuse (rareté et toxicité du cobalt) pour être utilisée à terme comme source d'alimentation des véhicules électriques ou hybrides.

A la recherche de solutions alternatives, le Laboratoire des Batteries Avancées (LBA) du CEA Grenoble accroît fortement ses travaux dans le domaine. Une très large gamme d'activités est balayée au sein du laboratoire qui travaille sur tous les fronts dans sa quête d'amélioration des performances : du développement de nouveaux matériaux d'électrode au packaging des éléments finis, en passant par l'optimisation des différents constituants du système électrochimique (électrodes, électrolytes, membranes, ...).

Un des axes de recherche pris par le LBA consiste à recourir à des procédés de mise en œuvre d'électrodes plus simples et non toxiques, comme l'élaboration en voie aqueuse, et à utiliser des nouveaux matériaux d'électrode plus abondants et non nocifs (LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ...) pouvant fonctionner dans des conditions plus drastiques.

Cette thèse s'inscrit directement dans ce cadre d'optimisation de la formulation d'électrodes, élaborées en milieu aqueux avec des matériaux novateurs, qui présente le double intérêt de réduire les coûts de fabrication de la batterie tout en la rendant plus écologique, et d'améliorer les performances en puissance du système.

Sur cette thématique formulation, le LBA travaille en étroite collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) qui possède des compétences essentielles, plus fondamentales, sur les additifs utilisés dans ces formulations et sur les interactions entre les différents constituants de l'électrode.

L'innovation technique qui consiste à éliminer le solvant organique toxique du procédé d'élaboration des électrodes pour les formuler en voie aqueuse (=amélioration du bilan environnemental de la production des électrodes + renforcement de la protection des personnes directement exposées) a intéressé l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) qui cofinance ces travaux.

<sup>[8]</sup> Source DTT : http://www.deloitte.com

Ces travaux de thèse font suite à ceux menés par W. Porcher qui a développé la formulation en voie aqueuse sur le matériau d'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> au sein du LBA. S'appuyant fortement sur ces résultats, une étude phénoménologique de ces électrodes a conduit à acquérir des connaissances plus fondamentales sur leur fonctionnement électrochimique. Ces connaissances ont été utilisées lors des travaux de formulation en voie aqueuse initiés sur un nouveau matériau prometteur d'électrode négative : le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

A terme, les systèmes associant des électrodes élaborées en voie aqueuse avec les deux matériaux actifs, LiFePO<sub>4</sub> et  $Li_4Ti_5O_{12}$  concernés par ce travail de thèse, pourraient ainsi se targuer d'être propres et meilleur marché que leurs homologues élaborés en phase organique, pour des performances développées équivalentes.



Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'un élément de puissance  $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$ 

Après un premier chapitre dédié à l'étude bibliographique des sujets abordés dans ce mémoire, le chapitre II, consacré au LiFePO<sub>4</sub>, reprend les principaux résultats obtenus par W. Porcher sur l'élaboration en voie aqueuse d'électrodes positives à base de LiFePO<sub>4</sub> et propose une étude des phénomènes qui interviennent au sein des électrodes pendant leur fonctionnement électrochimique par une analyse systématique des courbes de décharge.

Le chapitre III s'intéresse, quant à lui, au  $Li_4Ti_5O_{12}$  pour lequel les travaux de formulation en voie aqueuse ont été initiés et l'étude des courbes de décharge approfondie.

# Chapitre I

# Etude bibliographique

## Sommaire

I.1.	ACCUM	IULATEUR ELECTROCHIMIQUE	9
	I. 1. 1.	Fonctionnement et grandeurs caractéristiques	9
	I. 1. 2.	Technologie lithium-ion	12
	I. 1. 3.	Elaboration d'un accumulateur Li-ion	16
I.2.	ELECT	RODES POUR ACCUMULATEUR LI-ION	18
	I. 2. 1.	Optimisation de la formulation et de la mise en œuvre	18
	I. 2. 2.	Encre d'électrode	18
	I. 2. 3.	Electrode enduite	25
I.3.	ELECT	RODES POUR ACCUMULATEUR LI-ION ELABOREES EN VOIE AQUEUS	Е <b>. 29</b>
	I. 3. 1.	Voie aqueuse vs. voie organique	29
	I. 3. 2.	Travaux en voie aqueuse	30
I.4.	MATER	RIAU D'ELECTRODE POSITIVE : LE LIFEPO <sub>4</sub>	31
	I. 4. 1.	Structure cristallographique du LiFePO <sub>4</sub>	32
	I. 4. 2.	Comportement électrochimique du LiFePO <sub>4</sub>	32
	I. 4. 3.	Analyse du comportement électrochimique du LiFePO <sub>4</sub>	33
I.5.	MATER	RIAU D'ELECTRODE NEGATIVE : LE $LI_4TI_5O_{12}$	37
	I. 5. 1.	Structure cristallographique du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	37
	I. 5. 2.	Comportement électrochimique du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	38
	I. 5. 3.	Analyse du comportement électrochimique du Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	39
I.6.	CONCL	USION	41

Ce chapitre bibliographique rappelle le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique et plus particulièrement de l'accumulateur lithium-ion qui suscite actuellement l'engouement de la communauté des batteries.

Afin de préciser les enjeux de cette thèse dans ce contexte, les différentes étapes de l'élaboration d'un tel accumulateur lithium-ion sont décrites ainsi que les différents outils d'étude sur lesquels s'appuient les travaux constants de développement et d'optimisation des électrodes.

La dernière partie de ce chapitre s'intéresse aux deux matériaux actifs d'électrodes étudiés au cours de cette thèse : le  $LiFePO_4$  et le  $Li_4Ti_5O_{12}$ .

### I.1. Accumulateur électrochimique

#### I. 1. 1. Fonctionnement et grandeurs caractéristiques

Un générateur électrochimique est un dispositif capable de transformer de l'énergie chimique emmagasinée en énergie électrique. Il est nécessairement constitué de deux électrodes, réserve de l'énergie chimique, toutes deux reliées au circuit extérieur par des collecteurs de courant, conducteurs électroniques. Ces électrodes sont séparées par un milieu conducteur ionique exclusivement, généralement un électrolyte liquide ou gélifié. Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif repose sur les réactions électrochimiques se produisant aux électrodes. Lors de la décharge du générateur, une réaction d'oxydation se produit à l'électrode négative alors que l'électrode positive est réduite. Ces réactions sont nécessairement accompagnées d'échanges ioniques via le milieu électrolytique (milieu bloquant par ailleurs le passage des électrons, faute de quoi le système serait en court-circuit et s'auto déchargerait) et d'échanges électroniques via le circuit extérieur, correspondant à la production d'un courant électrique. Lorsque ces réactions sont irréversibles, on parle de systèmes primaires (piles) et lorsqu'elles sont réversibles, on parle de systèmes secondaires ou d'accumulateurs électrochimiques. L'accumulateur électrochimique, après avoir libéré son énergie chimique sous forme d'énergie électrique, peut donc être rechargé selon le processus inverse, par l'apport d'un courant extérieur.

Un accumulateur électrochimique est pour l'essentiel défini par trois grandeurs :

- La densité d'énergie massique (ou volumique) en Wh/kg (ou Wh/L) qui correspond à la quantité d'énergie stockée (et restituable) par unité de masse (ou de volume).

Cette densité d'énergie que l'accumulateur peut libérer est fonction à la fois du potentiel et de la capacité de la cellule électrochimique, tous deux étant directement reliés à la chimie du système. Le potentiel du système est déterminé par la différence entre les potentiels moyens des réactions d'oxydoréduction se produisant simultanément aux électrodes positive et négative ; et la capacité exprimée en Ah/kg (ou Ah/L) représente la quantité d'électricité restituée. Elle peut également s'exprimer en nombre d'électrons échangés lors des réactions électrochimiques. Le produit du potentiel moyen délivré pendant la décharge et de la capacité, donne la densité d'énergie restituée de l'accumulateur. - La puis sance spécifique en W/kg (ou W/L) qui caractérise l'énergie électrique délivrée par unité de temps.

- La cyclabilité, exprimée en nombres de cycles (charge - décharge), qui représente la durée de vie de l'accumulateur. On comptabilise en fait le nombre de cycles pour lequel l'accumulateur peut restituer un niveau d'énergie supérieur à x% de son énergie nominale (x=80 pour les applications portables à 100% DOD - Depth of Discharge).

Suivant le domaine d'application visé de l'accumulateur, on privilégiera l'une ou l'autre de ces caractéristiques (Figure 2) :

Véhicule électrique /	Stationnaire + bâtiment	Applications nomades	
Véhicule hybride	(photovoltaïque)	(téléphone, outillage)	
Wh/kg	Nombre de cycles	Wh/L	
W/kg	Wh/kg	W/kg	

Figure 2 : exemples d'applications d'accumulateurs électrochimiques et leurs caractéristiques techniques critiques associées

Lors de la réaction électrochimique et de manière à maintenir la neutralité électrique de chacune des électrodes, le transfert d'électrons est obligatoirement compensé par le départ ou l'arrivée d'ions. Les électrodes constituées de matière électrochimiquement active doivent donc présenter une double conduction : électronique et ionique. Cette exigence de double percolation est contraignante et ne permet pas de réaliser des accumulateurs électrochimiques avec n'importe quel couple rédox [9].

Le Tableau 1 récapitule les couples d'oxydants réducteurs les plus connus dans le monde des accumulateurs avec leurs principales caractéristiques :

	Plomb-acide	Nickel Cadmium (Ni-Cd)	Nickel Metal Hydrure (Ni-MH)	Lithium-ion (Li-ion)
Electrode positive	$PbO_2$	NiOOH	NiOOH	${\rm Li}_{1-x}{\rm CoO}_2$
Electrode négative	Pb	Cd	MH (M : alliage absorbant l'hydrogène)	Graphite $\mathrm{Li}_{\mathrm{x}}\mathrm{C}_{6}$
Réaction électrochimique globale	$\begin{array}{l} PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \\ \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \end{array}$	$2NiOOH + Cd + 2H_2O \leftrightarrow$ $2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	$\begin{array}{l} \mathrm{NiOOH} + \mathrm{MH} \leftrightarrow \\ \mathrm{Ni(OH)_2} + \mathrm{M} \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{Li}_{1\text{-x}}\mathrm{CoO}_2 + \\ \mathrm{Li}_{x}\mathrm{C}_{6} & \mathrm{Li}\mathrm{CoO}_2 \\ + 6\mathrm{C} \end{array}$
Tension nominale (V)	2,0	1,2	1,2	3,6
Energie massique (Wh/kg)	30-50	40-80	60-110	140-200
Energie volumique (Wh/L)	75-140	65-200	220-330	300-500
Nombre de cycles (charge/décharge)	500-1200	2000	1500	500-1200
Coûts indicatifs (€/kWh)	50-100	500	700	700-1500

 $Tableau\ 1\ :\ caract{\'e}ristiques\ techniques\ des\ principales\ technologies\ d'accumulateurs\ {\'e}lectrochimiques\ [10,11]$ 

[9] J. F. Fauvarque - société française de physique

http://sfp.in2p3.fr/Debat/debat\_energie/E2PHY/fauvarque.pdf

[10] V. Schwarz, B. Gindroz, Le stockage électrochimique, Dossier ADEME (2005)

[11] G. Caillon, Accumulateurs portables, Les Techniques de l'Ingénieur (2001) E2140

La technologie lithium-ion surpasse ses concurrents dans tous les critères considérés (Tableau 1), ce qui inclut également le coût qui reste prohibitif pour de nombreuses applications. Ainsi les accumulateurs plomb-acide seront préférés pour les applications stationnaires telles que le stockage de l'énergie photovoltaïque, ou encore pour les batteries de démarrage des voitures dont les coûts sont toujours tirés vers le bas. Pour les applications de puissance telles que l'outillage portatif ou les véhicules hybrides, les acteurs majeurs restent à l'heure actuelle les technologies à base de nickel qui présentent de faibles coûts de production par rapport au Lion, pour des performances exploitables. Le Li-ion, fort de ses excellentes performances énergétiques et de sa tenue en puissance (cf. diagramme de Ragone - Figure 3a) est, lui, plébiscité pour les technologies de pointe comme l'alimentation des ordinateurs portables ou des téléphones cellulaires. Après s'être imposé dans ce domaine très porteur, la technologie lithium ion est devenue largement dominante sur le marché mondial actuel des batteries (Figure 3b).



de différentes technologies d'accumulateurs électrochimiques [12] (b) marché mondial des batteries de 1998 à 2009 [13]

Apres l'implantation réussie du Li-ion dans le domaine des applications nomades, les constructeurs automobiles se passionnent à leur tour pour cette technologie. Toutes les sociétés leadeurs sur ce marché automobile sont en effet embarquées dans cette frénésie, comme le démontrent les multiples annonces de projet qui fusent dans les communiqués de presse. Le Li-ion apparaît bien à l'heure actuelle comme la véritable alternative à notre pétrole pour alimenter les véhicules de demain et de nombreux prévisionnistes s'accordent d'ailleurs sur sa percée très prochaine (Figure 4).



Figure 4 : arrivée du Li-ion dans le domaine automobile (LCE : Lithium Carbonates Equivalents) [14,15]

<sup>[12]</sup> Source Saft : http://www.saftbatteries.com

<sup>[13]</sup> Source Umicore : http://www.umicore.com

<sup>[14]</sup> Source Chemetall : http://www.chemetallithium.com basé sur l'IIT report mars 2009

#### I. 1. 2. Technologie lithium-ion

#### I. 1. 2. 1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion (Li-ion) repose sur l'échange réversible de l'ion Li<sup>+</sup> entre l'électrode positive et l'électrode négative tout au long des cycles de charge / décharge. Les électrodes sont donc composées de matériaux pouvant insérer ou désinsérer le lithium de leur structure cristalline, on parle de "matériaux actifs" (MA).

- Lors de la décharge, le lithium contenu dans l'électrode négative, se désinsère de la structure cristalline du matériau, migre sous forme ionique à travers l'électrolyte et vient s'insérer dans le réseau cristallin du matériau de l'électrode positive. Le transfert d'un ion Li<sup>+</sup> dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe générant ainsi un courant électrique (Figure 5b).

 Lors de la charge, le processus inverse est enclenché par l'apport d'un courant extérieur, et les ions Li<sup>+</sup> vont venir se réinsérer dans la structure hôte du matériau de l'électrode négative (Figure 5a).



Figure 5 : principe de fonctionnement (a) en charge et (b) en décharge d'un accumulateur Li-ion transfert réversible de l'ion Li<sup>+</sup> entre deux composés d'insertion du lithium

**NB** : dans la nomenclature des accumulateurs, les "accumulateurs lithium-ion" se distinguent des "accumulateurs au lithium" par leur électrode négative.

Au sein des accumulateurs au lithium, l'électrode négative est en effet constituée de lithium métal pur. Le lithium est l'élément le plus réducteur de la classification périodique ( $E^{\circ}_{Li+/Li}=-3,04V/ENH$ ) et le potentiel de tels systèmes électrochimiques peut donc atteindre 4V et plus, conférant à l'accumulateur une densité d'énergie très élevée. De plus, le lithium étant très léger (M=6,94g/mol), il offre la capacité théorique la plus importante de tous les couples utilisés en électrochimie. Lors des charges successives d'accumulateurs au lithium à électrolyte liquide, on assiste cependant à la formation de dépôts irréguliers de lithium à la surface de l'électrode négative. Ces dépôts appelés dendrites peuvent causer des courts circuits internes entrainant l'emballement de la réaction et éventuellement l'explosion de l'élément. Cette technologie est toujours utilisée pour les piles (pas de recharge) ou dans certains systèmes rechargeables à

<sup>[15]</sup> Source IIT report mars 2008

électrolytes polymère solide. Pour les systèmes rechargeables standards à électrolyte liquide, la technologie "Li-ion", où le lithium n'est jamais sous forme métallique mais ionique, a vu le jour. La perte de performances associée à cette technologie par rapport à la technologie lithium métal ( $E^{\circ} > E^{\circ}_{\text{Li}^{*}\text{Li}}$ ) est un moindre mal puisqu'elle a permis de s'affranchir des problèmes rédhibitoires de sécurité en cyclage.

Comme dans tout système électrochimique, on retrouve ici les 4 éléments nécessaires au fonctionnement de l'accumulateur Li-ion :

- 2 électro<br/>des qui contiennent la matière active  $% \left( {{{\left( {{{\left( {{{\left( {{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{\left( {{{{}}}}} \right)}}}}} \right.$ 

- 1 électrolyte qui assure le transport des ions  $Li^+$  d'une électrode à l'autre (+ 1 séparateur pour bloquer le passage des électrons)

- 1 circuit extérieur qui permet la circulation des électrons d'une électrode à l'autre (=production de courant)

#### I. 1. 2. 2. Les électrodes

Les électrodes sont des éléments composites contenant la **matière active** ainsi que des **additifs** non électroactifs.

La plupart des matériaux actifs sont à l'état pulvérulent et ont une conductivité électronique insuffisante. Pour pallier ce manque, des additifs conducteurs de type graphite, noir de carbone, ou fibres de carbone sont ajoutés. La quantité de carbone à ajouter doit rester minimale afin de ne pas trop diminuer les densités d'énergie de l'accumulateur mais doit permettre d'atteindre le seuil de percolation pour lequel l'électrode passe d'un comportement isolant à conducteur.

L'électrode composite contient également un ou plusieurs polymères qui assurent la cohésion mécanique de l'ensemble et renforcent l'adhésion entre l'électrode et le collecteur de courant. Ces polymères doivent également pouvoir subir des dilatations induites par les cycles successifs d'insertion et de désinsertion, tout en étant introduit de manière minimale au sein de l'électrode [16]. Généralement ce sont de longues chaînes polymériques : les macromolécules s'adsorbent à la surface des particules et forment des ponts entre elles qui sont à l'origine de la cohésion mécanique. En quantité trop importante, elles forment des couches isolantes à la surface des particules qui ne peuvent plus assurer de transfert de matière (Li<sup>+</sup> et e<sup>-</sup>). Bien évidemment, ces polymères doivent être stables chimiquement et électrochimiquement.

Des études ont montré que ces polymères pouvaient apporter d'autres fonctions à l'électrode suivant leur nature et leurs caractéristiques, et permettre par exemple d'améliorer la mouillabilité des électrodes [17], de diminuer les pertes irréversibles lors des premiers cycles sur

<sup>[16]</sup> J. Drofenik, M. Gaberseck, R. Dominko, F. W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, J. Jamnik, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 883-889

<sup>[17]</sup> S.S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, J. Power Sources, 138 (2004) 226-231

l'électrode négative [18] ou encore de modifier de manière importante les performances électrochimiques d'un matériau actif donné [19] et la cyclabilité des systèmes [20].

La proportion d'additifs au sein d'une électrode composite varie généralement de quelques pourcents à 20% en masse du poids final de l'électrode. Cette quantité dépend très fortement des caractéristiques du matériau actif utilisé (caractère conducteur, taille de particules, morphologie, ...) et de l'utilisation finale de l'accumulateur (puissance, énergie, ...).

Les matériaux actifs qui sont donc des composés d'insertion de l'ion  $Li^+$  doivent répondre idéalement aux critères suivants [21] : hautes capacités volumique et massique, haut potentiel redox pour l'électrode positive et/ou bas potentiel redox pour l'électrode négative, bonne conductivité électronique, coefficient de diffusion élevé pour les ions  $Li^+$ , bonne réversibilité de la réaction d'insertion de  $Li^+$  (modification légère et réversible de la structure), insolubilité du matériau actif dans l'électrolyte, non toxicité et faible coût. Aucun matériau connu ne regroupe simultanément toutes ces propriétés et les composés utilisés ou développés actuellement sont donc des compromis de ces critères.

Usuellement l'électrode positive est constituée d'un oxyde de métal lithié de structure lamellaire, le LiCoO<sub>2</sub>. On peut également utiliser des composés Li(Ni<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub> (avec M = Co, Al ou Mn) ou encore des composés de type spinelle (structure tridimensionnelle) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A l'électrode négative, on emploie généralement un composé carboné de type graphite ou coke. Le graphite intercale le lithium de façon réversible à 0,25V vs. Li<sup>+</sup>/Li, ce qui permet d'obtenir une différence de potentiel élevée, comme avec l'utilisation du lithium métal, tout en limitant les problèmes de sécurité liés à la formation de dendrites lors de la recharge.

Pour des considérations de coûts, de toxicité et/ou de performances, d'autres matériaux d'électrodes sont actuellement à l'étude et pressentis pour remplacer les matériaux traditionnels, par exemple :

- A l'électrode positive, le phosphate de fer lithié LiFePO<sub>4</sub> (3,45V vs. Li<sup>+</sup>/Li) de structure olivine [22] est au centre de toutes les attentions. Il présente une excellente stabilité structurale à l'état chargé [23,24] et des caractéristiques semblables au LiCoO<sub>2</sub>, tout en étant meilleur marché et moins toxique [25].

- A l'électro de négative, un matériau très prometteur est le titanate lithié de formule Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [26,27,28,29,30]. Par rapport au graphite, même si la densité énergétique du

<sup>[18]</sup> M. Gaberseck, M. Bele, J. Drofenik, R. Dominko, S. Pejovnik, J. Power Sources, 97-98 (2001) 67-69

<sup>[19]</sup> D. Guy, B. Lestriez, D. Guyomard, Adv. Mater., 16 (2004) 553

<sup>[20]</sup> H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novak, J. Power Sources, 161 (2006) 617-622

<sup>[21]</sup> G. M. Ehrlich, *Handbook of batteries*, 3rd ed., Mc Graw-Hill, NY and London (2002) chapitre 35

<sup>[22]</sup> A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144 (4) (1997) 1188

<sup>[23]</sup> A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc., 148 (3) (2001) A224

<sup>[24]</sup> G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Power Sources, 119-121 (2003) 247

<sup>[25]</sup> W.F. Howard, R.M. Spotnitz, J. Power Sources, 165 (2) (2007) 887-891

<sup>[26]</sup> K. Zaghib, M. Armand, M. Gauthier, J. Electrochem. Soc., 145 (9) (1998) 3135-3140

<sup>[27]</sup> K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, J. Power Sources, 81–82 (1999) 300–305

<sup>[28]</sup> G.X. Wang, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, J. Power Sources, 83 (1999) 156–161

<sup>[29]</sup> P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, Solid State Ionics, 144 (2001) 185-192

<sup>[30]</sup> S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1024-A1027

système s'en trouve limitée, le titanate présente la particularité d'avoir un potentiel de fonctionnement élevé de 1,55V vs. Li<sup>+</sup>/Li qui le prédispose pour les applications de puissance. Son potentiel élevé lui permet en effet d'accepter de très grandes densités de courant (=surtensions importantes) sans risquer de former des dendrites de lithium.

Pour chaque matériau d'électrode utilisé (Tableau 2), la capacité théorique s'obtient selon l'équation de Faraday [31] : x : nombre d'électrons échangés

$$Q_{th} (Ah/g) = \frac{x \cdot F}{3600 \cdot M}$$
(1) avec : F : nombre de Faraday (=96500C/mol)  
M : masse molaire du composé (g/mol)

	Electrode	es positives	Electrodes négatives		
	${\rm LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2}$	$\mathbf{LiFePO}_4/\mathrm{Li}_{1\text{-}x}\mathrm{FePO}_4$	${\rm Li}_x{\rm C}_6/{\bf 6C}$	$\mathrm{Li}_{4+x}\mathrm{Ti}_5\mathrm{O}_{12}/\mathbf{Li}_4\mathbf{Ti}_5\mathbf{O}_{12}$	
M (g/mol)	97,9	157,8	72	459,3	
х	0,6	1	1	3	
$Q_{th} \ (mAh/g)$	165	170	372	175	

Tableau 2 : capacité théorique de différents matériaux actifs d'électrodes

#### I. 1. 2. 3. L'électrolyte

L'électrolyte a pour fonction d'assurer le transport des ions Li<sup>+</sup> d'une électrode à l'autre. Idéalement, l'électrolyte pour accumulateur Li-ion doit satisfaire les conditions suivantes [32] : avoir une grande conductivité ionique Li<sup>+</sup> (>10<sup>-3</sup>S/cm), posséder une conductivité électronique nulle, être stable thermodynamiquement et cinétiquement vis-à-vis des électrodes et des composants de l'accumulateur (séparateurs, emballage, ...), avoir un large domaine de stabilité thermique (de -20 à 70°C, voire davantage) et avoir un large domaine de stabilité électrochimique (de 0 à 4,5V vs. Li<sup>+</sup>/Li).

Les électrolytes utilisés dans les accumulateurs Li-ion sont constitués d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques (de deux à quatre solvants généralement). Le mélange de ces solvants permet d'associer les différentes propriétés de chacun et d'obtenir un électrolyte final adapté, avec notamment une forte constante diélectrique (nécessaire pour bien dissocier les sels) et une viscosité faible (pour favoriser l'imprégnation des électrodes).

Du fait de la grande réactivité du lithium avec l'air et l'eau, les électrolytes utilisés ne contiennent jamais d'hydrogène labile et sont élaborés à base de solvants organiques anhydres (Tableau 3).

<sup>[31]</sup> J.O. Besenhard, Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, Weinheim and NY (1999)

<sup>[32]</sup> J. Robert, J Alzieu, Accumulateurs au Lithium, les techniques de l'ingénieur (2005) D3354

		Carbonates	s d'Alkyles			Ethers	
Solvants	Dimethyl carbonate DMC	Diethyl carbonate DEC	Carbonate d'éthylène EC	Carbonate de propylène PC	1,3- Dioxolane DL	1,2-Dimethoxy ethane DME	Tetrahydro furane THF
Structure							

Tableau 3 : principaux solvants utilisés dans les électrolytes pour accumulateurs Li-ion [33]

Le sel de lithium le plus utilisé pour les batteries Li-ion est l'hexafluorophosphate de lithium : LiPF<sub>6</sub> [34]. En effet sa toxicité est faible, il présente une bonne conductivité ionique dans la plupart des solvants utilisés et sa fenêtre de stabilité électrochimique est large [35]. La stabilité thermique du LiPF<sub>6</sub> en présence de nombreux carbonates a été largement étudiée [36] et les mélanges les plus couramment utilisés EC:DEC 1:1 en masse et EC:DMC 1:1 en masse avec 1M de LiPF<sub>6</sub> sont stables respectivement jusqu'à 220°C et 250°C. Leur conductivité est de l'ordre de 10mS/cm à température ambiante.

#### I. 1. 3. Elaboration d'un accumulateur Li-ion

Au sein du Laboratoire des Batteries Avancées (LBA) du CEA Grenoble qui allie recherche amont et mise en place d'une ligne pilote de production, deux échelles d'élaboration des accumulateurs coexistent.

Dans les deux cas, le principe d'élaboration reste identique (Figure 6 et Figure 7) :

- Le matériau actif d'électrode ainsi que les additifs sont dispersés dans un solvant par un mélangeur.

- L'encre ainsi préparée est appliquée par enduction sur un feuillard d'aluminium ou de cuivre qui servira de collecteur de courant. Ce procédé permet de contrôler rigoureusement l'épaisseur de matière qui est déposée par le réglage micrométrique de la hauteur de la racle (technique du "doctor blade"). Cette quantité précise de matière déposée sur le collecteur de courant est directement reliée à la densité d'énergie de l'électrode exprimée en mAh/cm<sup>2</sup>.

- L'encre enduite est ensuite séchée pour éliminer toute trace du solvant utilisé pendant la phase d'homogénéisation : on obtient l'**électrode** à proprement parler (= encre sèche + collecteur de courant).

- A l'issue de ce séchage, l'étape de calandrage permet de densifier l'électrode et donc de favoriser la percolation électronique tout en contrôlant la porosité de l'électrode, indispensable à une bonne imprégnation de l'électrolyte assurant la diffusion ionique.

<sup>[33]</sup> K. Xu, Chem. Rev, 104 (2004) 4303-4417

<sup>[34]</sup> W. A. Van Schalkwijk, B. Scrosati, Advances in Lithium-ion Batteries, Kluwer Academic, New-York (2002) 16

<sup>[35]</sup> D. Aurbach, Nonaqueous Electrochemistry, Marcel Dekker, New-York (1999) 69

<sup>[36]</sup> T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, J. Power Sources, 104 (2002) 260-264



Figure 6 : procédé d'élaboration d'une électrode pour accumulateur Li-ion au LBA

A l'échelle "recherche" du laboratoire, ces électrodes vont être découpées à l'emporte pièce et après un nouveau séchage sous vide dynamique seront montées en "pile bouton" en boite à gants sous atmosphère contrôlée (Figure 7). Ces éléments rechargeables, appelés piles bouton par abus de langage, sont ensuite testés en performances sur des bancs de cyclage Arbin<sup>®</sup>, la plupart de ces tests étant réalisés en demi pile (électrode à étudier cyclée face à du Li métal).

A l'échelle semi-industrielle, ces électrodes élaborées dans une salle anhydre sont directement stackées ou bobinées pour former des accumulateurs de format prismatique (stacks ou bobinés plats) ou cylindrique (Figure 7). L'assemblage de ces éléments en série ou en parallèle suivant la tension et l'ampérage souhaités pour la batterie finale, est réalisé en étroite collaboration avec un autre laboratoire du CEA, le LIGE (Laboratoire Intégration des Générateurs Electrochimiques). Le LIGE est également responsable de toute la partie BMS (Battery Management System) qui assure le monitoring de la batterie.



## I.2. Electrodes pour accumulateur Li-ion

#### I. 2. 1. Optimisation de la formulation et de la mise en œuvre

La technologie Li-ion repose sur l'insertion réversible du lithium dans la structure cristalline de matériaux actifs. Dans l'électrode, le matériau actif est associé à divers additifs qui confèrent à l'électrode les propriétés adéquates pour assurer son bon fonctionnement. Ces additifs électrochimiquement inactifs doivent rester en quantité faible dans l'électrode afin de limiter la perte de capacité due à une diminution de la quantité de matière active par unité de masse ou de volume d'électrode.

De ces considérations nait la problématique de la formulation d'électrodes qui consiste à déterminer la combinaison d'additifs la plus appropriée, et les proportions qui garantiront le meilleur compromis entre un bon fonctionnement et une teneur en additifs minimale , tout en assurant les propriétés mécaniques de l'électrode (souplesse, adhésion, cohésion) acceptables pour les assemblages ultérieurs dans l'accumulateur.

De plus, l'action de ces additifs va dépendre du mode d'élaboration de l'électrode et notamment de la phase d'homogénéisation de l'encre. Les travaux de formulation sont donc couplés à une étude sur le procédé de mise en œuvre, qui doit rester le plus simple possible pour assurer une bonne reproductibilité et pour faciliter les développements à plus grande échelle.

Différents outils d'analyse sont utilisés qui permettent d'étudier et de caractériser l'**encre** (phase solvantée) et l'**électrode** finale (après élimination du solvant = phase sèche).

### I. 2. 2. Encre d'électrode

L'encre d'électrode est une suspension de MA, de noir de carbone (Carbon Black = CB) et de polymères dans un solvant (les polymères peuvent être des agents liant, dispersant, mouillant, épaississant, anti-mousse, ...). Cette encre, une fois préparée et homogénéisée, est enduite sur le collecteur de courant pour donner l'électrode. L'épaisseur de la couche déposée, et donc de l'électrode après évaporation du solvant, est contrôlée par le cisaillement imposé à la suspension lors de l'enduction. Elle va dépendre de l'écartement entre la racle d'enduction et le support, de la vitesse de la racle et des propriétés rhéologiques de l'encre.

Les performances de l'électrode en cyclage sont directement reliées à la qualité du dépôt obtenu par enduction et donc aux caractéristiques de l'encre : dispersion et propriétés rhéologiques.

#### I. 2. 2. 1. Dispersion d'une encre

L'agglomération du MA ou du CB diminue la probabilité de contact entre eux, il est donc essentiel d'obtenir une suspension homogène avec des poudres bien dispersées avant l'étape d'enduction pour avoir un réseau de percolation électronique efficace dans l'électrode finale.

La dispersion des poudres est contrôlée par plusieurs paramètres tels que la séquence de mélangeage et les mélangeurs associés, la formulation de l'encre (et notamment son extrait sec qui correspond au pourcentage de matière solide introduite dans l'encre par rapport au solvant), ainsi que les forces d'interaction entre les particules de MA et de CB liées aux propriétés des matériaux (chimie de surface, taille, forme, surface spécifique et densité). Ces paramètres conditionnent l'efficacité de l'étape de désagglomération et influencent donc la dispersion des composants dans l'électrode composite.

Les travaux sur ces aspects d'optimisation de dispersion (moyens et séquence de dispersion) constituent un savoir faire précieusement gardé et restent rares dans la littérature.

Il a tout de même été montré que l'utilisation d'un traitement de pulvérisation et l'addition d'un agent dispersant, ici un dérivé du vinyl pyrrolidone, permet de préparer des suspensions pré-dispersées de CB, dans lesquelles la taille moyenne des particules de CB est considérablement réduite (Figure 8a) permettant la formation d'un réseau conducteur plus uniforme et plus développé dans l'électrode [37]. Ainsi, même avec une quantité de CB considérablement réduite, l'électrode résultante à base de LiCoO<sub>2</sub>, classiquement réalisée en voie organique avec du PVdF, atteint des capacités bien plus élevées à régime modéré (Figure 8b).



Figure 8 : (a) distribution de la taille des particules de CB pulvérisées avec et sans agent dispersant, et des particules non pulvérisées (powder) ; (b) capacités de décharges récupérées suivant la préparation de l'électrode (0,5%m de CB avec dispersant vs. 2%m CB sans dispersant) et suivant le régime de décharge figure reproduite de la référence [37]

Kim *et al.* décrivent également dans leur papier [38], l'effet que peut avoir la séquence d'homogénéisation et de dispersion du MA, du CB et du liant sur les caractéristiques de l'électrode. Leurs électrodes LiCoO<sub>2</sub>/graphite/PVdF les plus performantes en terme de stabilité pendant des cycles répétés ont été élaborées en broyant les poudres à sec et en ajoutant le liant et le solvant ultérieurement. L'introduction simultanée de tous les constituants conduit, elle, aux moins bonnes performances. Dans cette étude, l'extrait sec est très élevé et fixé à 67% pour toutes les expérimentations. D'après le raisonnement des auteurs, comme les deux poudres n'ont pas la même prise en solvant (phénomène relié à la diffusion du liquide à l'intérieur des pores et dans les volumes vides des agrégats de particules), le fait de varier la séquence d'homogénéisation et de dispersion induit une quantité résiduelle de solvant libre différente et

<sup>[37]</sup> S. Kuroda, N. Tobori, M. Sakuraba, Y. Sato, J. Power Sources, 119-121 (2003) 924

<sup>[38]</sup> K.M. Kim, W.S. Jeon, I.J. Chung, S.H. Chang, J. Power Sources, 83 (1999) 108

donc un degré final de dispersion différent, expliquant les différences de performances observées.

L'étape d'homogénéisation et de dispersion va entraîner une augmentation de la surface des interfaces entre le liquide et le solide. L'énergie de ces interfaces étant de l'ordre de  $0.1 \text{J/m}^2$  d'interface, il va être particulièrement difficile de disperser correctement les particules nanométriques de surface spécifique importante comme le CB. L'agglomération étant le premier moyen pour réduire cette énergie, les particules vont avoir tendance à se rassembler et à floculer [39].

Un bon indicateur des interactions entre particules, est le potentiel zêta qui représente la charge globale que les particules acquièrent en suspension. La mesure du potentiel zêta d'une suspension indique les forces de répulsion présentes et permet ainsi de prédire sa stabilité électrostatique à long terme. Le potentiel zêta d'une particule dépend de deux paramètres indépendants, le pH et la concentration en sel de fond, et s'annule au point isoélectrique IEP (Figure 9). Il est généralement admis que lorsque le potentiel zêta est suffisamment élevé, en valeur absolue 30mV, les forces de répulsion électrostatique entre les particules sont suffisamment fortes pour stabiliser la suspension.



Figure 9 : évolution typique du potentiel zêta suivant le pH pour deux concentrations différentes en sel de fond ( $\rho_i^{\circ}$  faible vs. élevée)

Un moyen couramment utilisé pour stabiliser les particules revient à adsorber à leur surface des molécules tensioactives qui abaissent l'énergie interfaciale [39] et qui retiennent le solvant au voisinage des surfaces.

Les formulateurs jouent également sur la viscosité des suspensions : l'introduction d'un polymère "épaississant" va, par exemple, réduire la liberté de mouvement des particules, et donc limiter la probabilité de rencontre et l'agrégation. Des épaississants fréquemment utilisés sont les éthers cellulosiques (carboxymethyle cellulose CMC) et les polysaccharides. En présence de solvant, le gonflement de ces macromolécules (qui s'adsorbent éventuellement à la surface des particules) va occuper le volume disponible et ainsi bloquer le mouvement spontané des particules.

<sup>[39]</sup> B. Cabane, Formulation des dispersions, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J 2185 (2002)

L'encombrement dû aux chaînes de polymère est à l'origine de la stabilisation, on parle de stabilisation stérique (Figure 10a). La stabilisation stérique d'une dispersion peut avoir lieu si les conditions suivantes sont respectées [40] :

- un fort taux d'adsorption (couverture complète)

- une couche de polymère adsorbé suffisamment épaisse, pour inhiber les forces attractives de Van der Waals régies par la différence de polarisabilité électronique entre les phases solide et liquide

- un ancrage fort des chaînes de polymères, de façon à ce qu'elles ne soient pas déplacées facilement, notamment par des chocs

- une bonne compatibilité entre le solvant utilisé et le polymère

En effet le signe de la variation d'énergie libre  $\triangle G$  lors du rapprochement des couronnes de macromolécules dépend du paramètre d'interaction  $\chi$  de Flory-Huggins entre le polymère et le solvant [41] :

$$\Delta G \approx \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \cdot kT \tag{2}$$

Dans un solvant approprié,  $\chi < 1/2$ , les interactions sont répulsives. Si  $\chi > 1/2$ , les contacts polymère / polymère sont prédominants devant les contacts polymère / solvant, et les particules s'agrègent.

Si la couverture de polymère est incomplète à la surface des particules, l'agrégation reste possible, suite aux interactions attractives de Van der Waals. Egalement des "ponts" de polymère entre les particules (polymer bridging) peuvent se créer : une longue chaîne de polymère adsorbée à la surface d'une particule peut s'étendre et s'attacher à une autre particule s'il y a encore de la surface libre pour s'ancrer [42] (Figure 10b).



Figure 10 : effets de polymères en solution (a) stabilisation stérique par des chaînes de polymères adsorbées à la surface des particules (b) pontage des particules par des chaînes de polymères

Pour être efficace, la stabilisation stérique nécessite des quantités importantes de polymère adsorbé qui vont donc être pénalisantes en terme de conductivité électronique dans le cas des électrodes pour accumulateurs.

Suivant le caractère de la suspension d'encre (métastable ou instable), il faudra adapter les additifs pour disperser nos particules de matière active ou de CB le plus efficacement possible :

<sup>[40]</sup> J. Gregory, Solid/Liquid dispersion, Academic Press, London (1987)

<sup>[41]</sup> B. Vincent, *Solid/Liquid dispersion*, Academic Press, London (1987)

<sup>[42]</sup> B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2801

l'apport des additifs sur les performances, associé à une meilleure dispersion de l'encre, doit être plus important que la perte de performances due à une mauvaise percolation dans l'électrode.

#### I. 2. 2. 2. Propriétés rhéologiques d'une encre

L'encre destinée à être enduite doit présenter des propriétés rhéologiques particulières : d'une part, l'encre doit être suffisamment fluide lors du cisaillement de la racle pour être mise en forme sur le collecteur, et d'autre part elle ne doit pas être trop liquide une fois enduite, pour que le mouvement des particules soit bloqué pendant la phase d'évaporation du solvant. Par rhéologie, on va pouvoir déterminer les propriétés viscoélastiques de nos encres de formulation et de mise en œuvre diverses.

Deux modes de mesure sont disponibles [43] :

- Le mode "rotation" qui caractérise le comportement de la suspension en écoulement par l'analyse de la réponse en contrainte ( $\tau$  en Pa) ou en viscosité ( $\eta$  en Pa.s) à une déformation ( $\gamma$  en %) ou un à un gradient de cisaillement ( $\dot{\gamma}$  en s<sup>-1</sup>) variable. On évalue ainsi la processabilité de la suspension.

- Le mode "oscillation" qui permet de dissocier la composante élastique de la composante visqueuse de la suspension et donne accès au comportement au repos de la suspension.

 $\checkmark$  En mode rotation, suivant le gradient de cisaillement appliqué, on peut "reproduire" le comportement de différents phénomènes physiques rencontrés lors de l'enduction d'une suspension sur un substrat (Tableau 4).

La sédimentation peut s'opérer après enduction, pendant la phase d'évaporation du solvant de la suspension. Le tendu correspond à l'état de surface ou l'homogénéité du dépôt (pour une peinture, c'est la capacité à effacer les "traces de peinture"). La coulure représente l'écoulement sous l'effet de la gravité ou de forces de surface, après application. Typiquement pour une encre enduite, cela correspond à la variation de la dimension horizontale après mise en forme par écoulement. Les gradients de cisaillement les plus élevés correspondent d'une part à l'opération de mélangeage et d'autre part à l'enduction. Les vitesses extrêmes d'une machine d'enduction en laboratoire sont comprises entre 0,1 et 10m/min et les hauteurs de racle entre 100µm et 1mm environ. Ainsi, lors de l'enduction, le gradient de vitesse est compris entre  $(0,1/60)/1\cdot10^{-3}$ =  $1.67s^{-1}$  et  $(10/60)/100\cdot10^{-6} = 1667s^{-1}$ .

Phénomène physique	Gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )
Sédimentation	< 0,001à 0,01
"Surface levelling" ou tendu	0,01 à 0,1
"Sagging" ou coulure	0,01 à 1
Enduction industrielle	100 à 1000

Tableau 4: gradient de cisaillement selon le phénomène physique rencontrélors de l'enduction d'une encre sur un substrat

<sup>[43]</sup> T.G. Mezger, *The rheology handbook : for users of rotational and oscillary rheometers.* 2<sup>nd</sup> revised edition, Ed. Vincentz Network, Hannover (2006)

Différents comportements rhéologiques peuvent être observés en mode rotation (Figure 11). La viscosité dynamique se déduit de ces graphes en appliquant en tous points la loi de Newton  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ .

Le seuil d'écoulement  $\tau_s$  est la contrainte de cisaillement critique qu'il faut dépasser pour entrainer l'écoulement de la suspension. En dessous de ce seuil d'écoulement, le mouvement des particules est bloqué. En diagramme cartésien, la valeur de ce seuil d'écoulement est observable à l'origine pour des gradients de vitesse suffisamment faibles (en pratique la valeur de  $1\cdot 10^{-2}s^{-1}$ est retenue). En diagramme logarithmique, les échantillons avec un seuil d'écoulement aux faibles gradients de cisaillement, ont une contrainte constante jusqu'au seuil d'écoulement.



Figure 11 : courbes d'écoulement des différents comportements rhéologiques a) Newtonien, b) Rhéoépaississant, c) Rhéofluidifiant, d) Bingham, e) Herschel Bulkley

Pour l'application qui nous intéresse, l'encre devra de préférence être du type Herschel Bulkley, avec un seuil d'écoulement suffisamment important pour éviter la sédimentation des particules au repos (cisaillement faible), et avoir un comportement rhéofluidifiant ( $\eta$  diminue quand  $\dot{\gamma}$ augmente) pour que, lors du cisaillement de la racle, la viscosité de la suspension soit suffisamment faible afin qu'elle s'écoule sous la racle.

De la même manière que la loi de Newton,  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ , caractérise le domaine visqueux, il existe la loi de Hooke pour le domaine élastique,  $G = \tau / \gamma$ . Un fluide viscoélastique a en effet une composante visqueuse (irréversible) et une composante élastique (réversible). La réponse à un palier de contrainte permet d'observer les deux composantes de l'encre (Figure 12).



Figure 12 : réponse (en vert) à un palier de contrainte (en bleu) pour les composantes visqueuses et élastiques.  $\gamma_V$  est la déformation visqueuse (irréversible) et  $\gamma_e$  est la déformation élastique (réversible)

Pour caractériser les vitesses de réarrangement structural à l'intérieur d'un fluide complexe laissé au repos, on a recours au mode oscillation.

✓ En mode oscillation, une faible déformation, qui ne va pas déformer significativement la microstructure du fluide, est imposée de manière oscillatoire [44]. Cette déformation  $\gamma$  est une

<sup>[44]</sup> R.G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, New York (1999)

sinusoïde fonction du temps t,  $\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$  où  $\gamma_0$  est l'amplitude de la déformation imposée au fluide et  $\omega$  la pulsation des oscillations (en rad/s). Si l'amplitude de la déformation  $\gamma_0$  est suffisamment faible pour ne pas perturber la structure du fluide, alors la contrainte mesurée pendant les déformations oscillatoires est contrôlée par les vitesses des réarrangements spontanés dans le fluide. Cette contrainte, proportionnelle à l'amplitude de la déformation appliquée  $\gamma_0$  et à la pulsation des oscillations, peut être représentée par :

$$\sigma (t) = \gamma_0 [G'(\omega) \cdot \sin(\omega t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega t)]$$
(3)

G' et G'', qui sont respectivement les modules élastique et visqueux de la suspension, sont fonction de la pulsation  $\omega$  des oscillations. Pour caractériser l'état au repos, ces mesures doivent être effectuées dans le domaine linéaire, c'est-à-dire pour une amplitude  $\gamma_0$ suffisamment faible pour ne pas engendrer véritablement un écoulement de l'encre, tout en étant suffisamment élevée par rapport à la sensibilité de l'équipement. Pour cette amplitude  $\gamma_0$ , typiquement 1%, le comportement rhéologique de la suspension "au repos" est obtenu dans une plage de fréquences donnée (usuellement 0,1-10Hz). Le comportement est de type solide viscoélastique si G' est supérieur à G'' (Figure 13), et de type liquide viscoélastique si G'' est supérieur à G'.



Figure 13 : évolution typique de G' et G'' dans le domaine linéaire en fonction de la fréquence f pour une encre de type solide viscoélastique

Un fluide est dit thixotrope, lorsque sa viscosité diminue sous contrainte constante. On dit que le fluide se déstructure lorsqu'il devient liquide et qu'il se restructure lorsqu'une phase viscoélastique apparaît : il reprend ses propriétés originelles après un certain laps de temps. Dans notre cas, ce laps de temps doit être suffisamment court pour qu'une fois l'encre enduite, elle reprenne rapidement en viscosité bloquant ainsi le mouvement des particules et leur sédimentation. Il est tout de même souhaitable d'avoir un temps suffisant long pour avoir un bon tendu et donc une belle surface d'électrode.

Le suivi de G' et G'' dans le temps, sous un cisaillement constant (modélisation du passage de la racle), permet de caractériser la thixotropie de la suspension d'encre. Dans l'exemple donné ci-dessous (Figure 14), la suspension est de type solide viscoélastique à l'équilibre. Le cisaillement déstructure la suspension qui devient alors de type liquide viscoélastique, ce qui autorise son écoulement mais aussi par exemple la sédimentation des particules pendant un certain temps.


Figure 14 : caractérisation de la thixotropie d'une suspension - un gradient de cisaillement est appliqué (bleu clair) pendant un laps de temps, puis une déformation sinusoïdale  $\gamma$  (bleu foncé)

Les propriétés rhéologiques optimales de la suspension sont liées au procédé d'homogénéisation et de dispersion mis en œuvre. E. Ligneel *et al.* ont étudié l'effet de l'extrait sec sur les propriétés rhéologiques de suspensions d'électrode à base de  $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$  (composition massique sèche : 73%m de  $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ , 8%m de CB et 19%m de PMMA) [45]. Les suspensions les moins concentrées montrent un comportement Newtonien alors que les plus concentrées ont une contrainte seuil ainsi qu'un comportement rhéofluidifiant. Ce comportement est typique des dispersions floculées avec la présence de forces d'attraction entre les particules qui conduisent à des agglomérats appelés flocs. Au-dessus d'une concentration critique, les flocs sont interconnectés et forment un réseau.

E. Ligneel *et al.* ont montré qu'il existe une concentration optimale en solvant permettant de maximiser les performances électrochimiques. Pour une concentration en solvant supérieure à l'optimale, il n'existe pas de seuil d'écoulement et cette concentration ne permet pas forcément d'atteindre une électrode homogène dans son épaisseur. En effet, dans ces suspensions de viscosité faible, une sédimentation des particules, suivant leur taille et leur densité, peut s'opérer. Pour une concentration en solvant inférieure à l'optimale, la forte connectivité des flocs empêche la bonne homogénéisation de l'encre. Les performances électrochimiques des électrodes avec une concentration non optimisée de solvant sont dégradées du fait de la moins bonne efficacité du réseau de percolation électronique.

Cette analyse montre que par l'étude des propriétés rhéologiques d'une encre, on peut optimiser les paramètres de formulation (ici la concentration en solvant = l'extrait sec) et de mise en œuvre de nos électrodes.

### I. 2. 3. Electrode enduite

La qualité de la dispersion de l'encre et ses propriétés rhéologiques vont être déterminantes pour le résultat final : l'électrode. Les travaux de formulation auront bien évidemment des impacts directs sur la morphologie de l'électrode résultante et donc sur ses performances. L'effet d'une modification de formulation et/ou de mise en œuvre peut être vérifié simplement

<sup>[45]</sup> E. Ligneel, B. Lestriez, A. Hudhomme, D. Guyomard, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) A122-A126

par la caractérisation systématique des performances électrochimiques de l'électrode et par l'observation directe de sa structure en microscopie.

### I. 2. 3. 1. Performances électrochimiques

Les électrodes à évaluer sont testées en position d'électrodes positives face à du lithium métal. Ce montage permet d'étudier les phénomènes se produisant à la positive sans se soucier des réactions ayant lieu au niveau de l'électrode négative. En effet le lithium est une très bonne référence électrochimique à potentiel constant (-3,04V/ENH), la cinétique de réaction  $Li \rightarrow Li^+ + e^-$  est rapide et le métal est toujours en large excès par rapport à l'électrode testée (réserve de lithium inépuisable). Les capacités obtenues lors du cyclage d'un tel système électrochimique sont donc bien représentatives de l'électrode positive qui nous intéresse.

Ces systèmes électrochimiques de tests sont généralement montés en format "pile bouton" et sont soumis à des programmes de cyclage spécifiques via un banc de pilotage potentiostat galvanostat multicanal de type Arbin<sup>®</sup>. L'accumulateur subit des charges / décharges à courant I constant et le suivi de l'évolution de la tension à ses bornes entre deux tensions extrêmes imposées (bornes de cyclage) permet de déterminer la capacité pratique de l'électrode sous courant fixe. Suivant l'application visée pour l'électrode en test (énergie / puissance), les programmes de cyclage sont adaptés. Un des programmes les plus couramment utilisés pour évaluer les performances en puissance d'une électrode consiste, après une charge complète de l'élément sous courant faible, à décharger successivement l'élément à différents courants décroissants, chaque décharge étant simplement séparée par un temps de relaxation.

Pour le LiFePO<sub>4</sub>, ce cyclage s'effectue entre 4,2V et 2V (Figure 15) et après une charge complète à courant faible (typiquement <C/10), les régimes de courant de décharge appliqués s'échelonnent de 30C à C/50 (30C, 20C, 10C, 5C, 2C, C, C/2, C/10, C/20 et C/50).



Figure 15 : (a) programme de cyclage et (b) courbe "signature" résultante électrode  $LiFePO_4$  (0,4mAh/cm<sup>2</sup> - voie NMP) face à du lithium métal

 ${\bf NB}$  : un courant de décharge à C/n correspond à une décharge théorique de l'élément en n heures.

### I. 2. 3. 2. Morphologie d'électrodes

### ✓ Imagerie MEB

Les performances électrochimiques d'une électrode ne dépendent pas uniquement des propriétés intrinsèques du matériau actif qui la compose (insertion du lithium, conductivité électrique...). L'architecture des électrodes est un paramètre primordial pour que celles-ci puissent fonctionner à leur meilleur rendement. La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil très utile pour observer la structure des électrodes, que ce soit en coupe ou à cœur, et pour relier une architecture particulière à des performances obtenues.

Dans ses travaux sur la formulation en voie aqueuse du LiFePO<sub>4</sub>, W. Porcher a mis en évidence l'effet que peuvent avoir la formulation et la mise en œuvre sur l'architecture des électrodes [46].

L'observation en coupe d'électrodes élaborées avec deux additifs cellulosé différents, la carboxymethyle cellulose (CMC) et l'hydroxypropylmethyle cellulose (HPMC), ont montré que ces polymères, préconisés tous deux pour adapter les propriétés rhéologiques des suspensions d'encre, conduisent à des morphologies d'électrodes très différentes (Figure 16). En présence d'HPMC, les particules de matière active sédimentent dans l'épaisseur de l'électrode conduisant à une zone pauvre en CB près du collecteur de courant (Figure 16a), alors que l'électrode contenant de la CMC est bien homogène dans son épaisseur (Figure 16b). Ces architectures très différentes ont des répercussions directes sur les performances : le réseau de percolation électronique de l'électrode élaborée avec de l'HPMC étant moins efficace (les particules de MA qui ont sédimenté vont être moins bien connectées), les performances vont en pâtir immédiatement (Figure 17).



Figure 16 : clichés MEB de la section d'électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> élaborées en voie aqueuse avec 2% d'un additif polymère (a) HPMC (b) CMC - figure reproduite de la référence [46]

[46] W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 156 (3) (2009) A133-A144



Figure 17 : courbes signatures pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $LiFePO_4$  avec 2% de CMC (en rouge) et 2% d'HPMC (en bleu) [46]

De même, l'observation par W. Porcher de sections d'électrodes au MEB a permis de déceler la présence de macroporosités dans certaines électrodes (Figure 18a). Ces électrodes étaient formulées avec un dispersant initialement utilisé pour incorporer et diviser le CB en formulation aqueuse, mais celui-ci stabilise également les bulles d'air pendant les phases d'homogénéisation de l'encre. Les cavités résultantes engendrent des problèmes d'adhésion entre l'électrode et le collecteur de courant après l'étape de calandrage. Cette perte d'adhésion est rédhibitoire pour une industrialisation future et une étape de dégazage particulière a donc été rajoutée au procédé de mise en œuvre. L'efficacité du procédé utilisé est visible sur la Figure 18b et montre tout l'intérêt de l'imagerie MEB pour caractériser les électrodes et ainsi les optimiser.



Figure 18 : clichés MEB de section d'électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> élaborées en voie aqueuse (a) process non optimisé et (b) process optimisé - figure reproduite de la référence [47]

### ✓ Imagerie MET

Si le MEB permet d'observer l'architecture particulière d'électrodes données, le microscope électronique en transmission (MET) peut aussi être utilisé pour étudier très précisément l'interaction des différents constituants de l'électrode entre eux.

Chen *et al.* [48] montrent, par exemple, par imagerie MET que dans leurs électrodes à base de  $LiFePO_4$  qui contiennent pour additif conducteur du CB, les particules de carbone et de MA ne sont pas toutes reliées entre elles, ce qui pénalise la conduction électronique (Figure 19a).

<sup>[47]</sup> W. Porcher, thèse de Doctorat, Université de Nantes (2008)



Figure 19 : clichés MET d'une électrode à base de  $LiFePO_4$  avec pour additif conducteur du (a) CB ou (b) un mélange de CB et de NTC - figure reproduite de la référence [48]

Lorsque des nanotubes de carbone (NTC) sont ajoutés à cette formulation (Figure 19b), les particules de LiFePO<sub>4</sub> sont alors bien dispersées dans une matrice constituée de NTC et de CB. L'imagerie MET met en évidence l'utilité des NTC qui permettent de connecter des particules isolées. Par impédance et voltammétrie cyclique, Chen *et al.* confirment dans la suite de leur article que l'électrode contenant des NTC est bien plus performante (meilleure conductivité électronique, résistance de transfert de charges moindre et meilleure cyclabilité).

Ces techniques permettent donc d'étudier l'influence de la formulation et de la mise en œuvre sur la morphologie de l'électrode finale. Ces observations, associées aux mesures systématiques des performances électrochimiques, nous renseignent sur l'architecture "idéale" qu'il faut viser et nous aident donc dans l'optimisation et la compréhension des phénomènes qui interviennent au sein de l'électrode pendant les phases d'homogénéisation et de séchage.

# I.3. Electrodes pour accumulateur Li-ion élaborées en voie aqueuse

## I. 3. 1. Voie aqueuse vs. voie organique

Le solvant classiquement utilisé pour réaliser la dispersion du matériau actif et des additifs est la N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), récemment classé CMR (Cancérigène Mutagène Reprotoxique) de classe 2. Afin de réduire les coûts de production (prix du solvant + retraitement des vapeurs toxiques) et dans un souci de protection des personnes directement exposées, les fabricants de batteries Li-ion cherchent à s'affranchir de ce solvant organique.

Actuellement, la plupart des accumulateurs Li-ion commercialisés repose sur la technologie  $LiCoO_2$  / graphite et les premières études pour élaborer des électrodes en solvant aqueux se sont donc concentrées sur ce couple de matériaux [49,50,51,52,53]. Si les électrodes positives à

<sup>[48]</sup> Z.Y. Chen, H.L. Zhu, W. Zhu, J.L. Zhang, Q.F. Li, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20 (2010) 614-618

<sup>[49]</sup> J.-H. Lee, U. Paik, V. A. Hackley, Y.-M. Choi, J. Electrochem. Soc., 152 (9) (2005) A1763-A1769

base de  $LiCoO_2$  sont aujourd'hui toujours réalisées en voie organique avec de la NMP, le passage à la voie aqueuse pour les électrodes de graphite est effectif en milieu industriel.

L'eau utilisée comme solvant lors de la phase d'homogénéisation de l'encre doit être complètement éliminée de l'électrode pendant la phase de séchage. En effet, les sels de lithium de l'électrolyte sont sensibles aux espèces protiques et pourraient former en présence d'eau résiduelle dans l'électrode des espèces  $PF_yO_x$  et HF [54], très dommageables pour la cyclabilité de l'élément. En règle générale et pour éviter ces réactions parasites, il est primordial de s'affranchir de toute trace d'eau lors de la réalisation d'un accumulateur. Tous les éléments sont donc séchés et assemblés sous atmosphère contrôlée (boite à gants ou salle anhydre) avant activation de l'élément par l'électrolyte.

### I. 3. 2. Travaux en voie aqueuse

A l'origine motivée par des considérations financières et sécuritaires, la substitution du solvant organique par de l'eau ne doit pas s'effectuer au détriment des performances des électrodes. De nouvelles formulations et mises en œuvre doivent être mises au point dans ce nouveau milieu. Par exemple, afin d'obtenir une suspension d'encre bien dispersée garante des bonnes performances de l'électrode finale, le solvant (organique ou aqueux) doit mouiller les poudres présentes. La mouillabilité est une propriété de surface des solides, qui peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. En milieu aqueux, les particules hydrophobes vont flotter à la surface de l'eau, s'accrocher aux bulles d'air, et ne donneront pas spontanément naissance à une suspension. Or l'agent conducteur carbone (CB) requis pour l'élaboration d'électrodes à base de MA de conductivité électronique faible (de type LiFePO<sub>4</sub>) est justement hydrophobe. Pour formuler de telles électrodes en milieu aqueux, il faut donc ajouter un additif supplémentaire qui assurera la dispersion dans l'eau de ce CB hydrophobe.

De même, les additifs utilisés en voie solvant et qui confèrent à l'encre / électrode les propriétés mécaniques adéquates ne vont pas forcément être compatibles avec une élaboration en milieu aqueux et devront être, le cas échéant, modifiés.

Plusieurs instituts de recherche se penchent depuis quelques années sur l'élaboration en voie aqueuse d'électrodes et ces travaux initiés sur le  $LiCoO_2$  et le graphite ( $LiC_6$ ) s'appliquent maintenant à d'autres matériaux.

Au sein du LBA, où les électrodes de graphite ont toujours été formulées en voie aqueuse, l'intérêt s'est naturellement porté sur le LiFePO<sub>4</sub>, matériau prometteur voué à remplacer le LiCoO<sub>2</sub>. La thèse de doctorat de W. Porcher [47] démarrée en 2005 s'est intéressée à cette problématique, et a donné lieu à la publication de nombreux articles sur la formulation en voie

<sup>[50]</sup> C.-C. Li, J.-T. Lee, X.-W. Peng, J. Electrochem. Soc., 153 (5) (2006) A809-A815

<sup>[51]</sup> J.-H. Lee, Y.-M. Choi, U. Paik, J.-G. Park, J. Electroceram., 17 (2006) 657-660

<sup>[52]</sup> J.-T. Lee, Y.-J. Chu, X.-W. Peng, F.-M. Wang, C.-R. Yang, C.-C. Li, J. Power Sources, 173 (2007) 985-989

<sup>[53]</sup> C.-C. Li, J.-T. Lee, Y.-L. Tung, C.-R. Yang, J. Mater. Sci., 42 (2007) 5773-5777

<sup>[54]</sup> G. E. Blomgren, J. Power Sources, 119-121 (2003) 326-329

aqueuse d'électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> [46,55,56,57]. Après l'étude précise de la stabilité du composé LiFePO<sub>4</sub> dans l'eau, W. Porcher a mis au point une formulation adaptée assurant de très bonnes performances de l'électrode finale.

Si quelques travaux sur l'élaboration d'électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> en voie aqueuse ont été publiés [58,59,60,61,62,63], aucune étude n'est à ce jour parue traitant du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Des travaux préliminaires sur l'élaboration en milieu aqueux du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ont cependant été menés en interne au sein du LBA [64,65].

Les résultats récents publiés sur le LiFePO<sub>4</sub> se concentrent principalement sur l'étude des polymères au pouvoir liant / épaississant ([59] :  $LiFePO_4$  water soluble binder electrode for Liion batteries, [60] : Preparation and performances of  $LiFePO_4$  cathode in aqueous solvent with polyacrylic acid as a binder; [61] : Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of  $LiFePO_4$  cathodes and their electrochemical performance, [62] : Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries). Un papier récemment paru s'intéresse quand à lui à l'utilisation d'un surfactant pour améliorer la dispersion des particules de MA et de CB dans l'encre ([63] : Using poly(4-styrene sulfonic acid) to improve the dispersion homogeneity of aqueous-processed LiFePO<sub>4</sub> cathodes).

## I.4. Matériau d'électrode positive : le LiFePO<sub>4</sub>

Le matériau actif LiFePO<sub>4</sub> combine plusieurs propriétés intéressantes qui lui ouvrent un large champ d'applications dans les accumulateurs, ce qui explique qu'il est depuis quelques années étudié intensivement. La démonstration par Pahdi *et al.* [22] de l'activité électrochimique de ce composé ainsi que des aspects positifs qu'il apporte en terme de sécurité [66], de toxicité et de coût [25] par rapport aux autres composés d'insertion développés, en a fait un des substituts les plus prometteurs à l'oxyde de cobalt LiCoO<sub>2</sub> actuellement utilisé dans la plupart des batteries commerciales.

[60] Z.P. Cai, Y. Liang, W.S. Li, L.D. Xing, Y.H. Liao, J. Power Sources, 189 (2009) 547-551

[62] S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, J. Electrochem. Soc., 157 (3) (2010) A320-A325

<sup>[55]</sup> W. Porcher, P. Moreau, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, *Electrochem. Solid State Lett.*, 11 (1) (2008) A4-A8

<sup>[56]</sup> W. Porcher, P. Moreau, B. Lestriez, S. Jouanneau, F. Le Cras, D. Guyomard, *Ionics*, 14 (2008) 583-587

<sup>[57]</sup> W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, J. Power Sources, 195 (2010) 2835-2843

<sup>[58]</sup> K. Zaghib, M. Dontigny, P. Charest, J.F. Labrecque, A. Guerfi. M. Kopec; A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, J. Power Sources, 185 (2008) 698-710

<sup>[59]</sup> A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib, J. Power Sources, 163 (2007) 1047-1052

<sup>[61]</sup> J.-H. Lee, J.-S. Kim, Y.C. Kim, D.S. Zang, Y.-M. Choi, W. Park, U. Paik, *Electrochem. Solid State Lett.*, 11 (10) (2008) A175-A178

<sup>[63]</sup> C.-C. Li, X.-W. Peng, J.-T. Lee, F.-M. Wang, J. Electrochem. Soc., 157 (4) (2010) A517-A520

<sup>[64]</sup> G. Yildirim, Mémoire CNAM Grenoble (2006)

<sup>[65]</sup> S. Jouanneau, G. Yildirim, Brevet : EN 0605709 (26/06/2006) (Dispersion aqueuse à base d'amidon et d'oxyde mixte de lithium et de titane pour une électrode d'accumulateur au lithium)

<sup>[66]</sup> D.D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, J.R. Dahn, J. Power Sources, 108 (2002) 8-14

### I. 4. 1. Structure cristallographique du LiFePO<sub>4</sub>

Le phosphate de fer lithié, de structure olivine, est constitué de tétraèdres isolés  $PO_4$  liés par des cations  $Fe^{2+}$  en coordinence 6 (FeO<sub>6</sub>) (Figure 20). Sa structure cristallographique, décrite dans le groupe d'espace Pnma (système orthorhombique) [22,67], délimite des tunnels dans les directions [010] et [001] dans lesquels sont situés les ions lithium.

La structure est stable dans les deux compositions extrêmes  $LiFe^{+II}PO_4$ ,  $Fe^{+III}PO_4$  mises en jeu lors du fonctionnement de l'électrode, (Figure 21) et l'oxydation en FePO<sub>4</sub> n'induit qu'une diminution volumique théorique de 6,81% [22,23].

FeO,

PO.





### I. 4. 2. Comportement électrochimique du LiFePO<sub>4</sub>

La réaction électrochimique :

$$Li_{1-x}FePO_4 + x \cdot Li^+ + x \cdot e^- \xrightarrow{decharge} LiFePO_4$$

se déroule à un potentiel moyen de 3,45V vs. Li<sup>+</sup>/Li (Figure 22).



Figure 22 : courbe de charge / décharge d'une électrode  $LiFePO_4$  à régime lent (C/20) (0,4mAh/cm<sup>2</sup> - voie NMP)

[67] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359

Cette valeur de tension de fonctionnement est située dans le domaine de stabilité électrochimique des électrolytes organiques couramment utilisés dans les accumulateurs Li-ion. Par ailleurs, l'oxygène est fortement lié dans ce composé au phosphore qui n'est donc pas susceptible de réagir avec les solvants organiques constitutifs de l'électrolyte, même sous l'effet d'un échauffement éventuel. Ces deux caractéristiques font du LiFePO<sub>4</sub> un matériau actif d'électrode intrinsèquement sûr par rapport aux habituels oxydes mixtes de lithium et de cobalt (LiCoO<sub>2</sub>), de nickel (LiNi<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) ou de manganèse (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

De plus, avec son unique plateau à 3,45V par rapport au couple électrochimique  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et une capacité théorique de 170mAh/g (associée à l'échange théorique de x=1e<sup>-</sup>), la densité d'énergie théorique du système LiFePO<sub>4</sub> couplé avec du lithium métal, atteint 580Wh/kg. En pratique, lorsque le régime de charge ou de décharge est élevé, les résultats atteints sont largement inférieurs aux valeurs théoriques attendues. Le LiFePO<sub>4</sub> présente des conductivités ioniques et électroniques intrinsèques faibles, responsables de ces performances moyennes.

Afin de remédier à la faible conductivité électronique du LiFePO<sub>4</sub>, de nombreuses études fructueuses [68,69,70,71] ont été menées pour réaliser un enrobage de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur autour des grains de matière active. En parallèle, et pour atténuer cette fois l'impact néfaste de la faible conductivité ionique du matériau, des travaux sur la synthèse de LiFePO<sub>4</sub> ont permis de réduire la taille des particules pour atteindre des particules nanométriques [23,69,72,73]. Toutes ces améliorations ont permis de doper les performances de ce matériau qui atteint désormais des performances pratiques proches de la capacité théorique de 170mAh/g. C'est en particulier le cas du matériau actif synthétisé en interne au LBA du CEA.

### I. 4. 3. Analyse du comportement électrochimique du LiFePO<sub>4</sub>

Le mécanisme d'insertion / désinsertion du lithium dans la structure du matériau actif a été largement étudié et est toujours le centre de débats parmi les spécialistes. L'insertion / désinsertion du lithium dans la structure du phosphate de fer fait intervenir deux phases de composition proches de LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub>. Étant donné que ces composés sont tout deux mauvais conducteurs ionique et électronique, il est difficile de comprendre le mécanisme de transformation à l'échelle microscopique [74]. Plusieurs modèles coexistent pour décrire la transformation de phases.

<sup>[68]</sup> N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, J. Power Sources, 97-98 (2001) 503

<sup>[69]</sup> S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, J. Power Sources, 119-121 (2003) 252-257

S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid State Lett.*, 5 (10) (2002) A231

<sup>[71]</sup> Y.-H. Huang, K.-S. Park, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 153 (12) (2006) A2282-A2286

<sup>[72]</sup> S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon, F. Le Cras, J. Phys. Chem. Solids, 67 (2006) 1338-1342

 <sup>[73]</sup> C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (7) (2006) A352-A355

<sup>[74]</sup> C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, Nat. Mater., 7 (2008) 665

### ✓ le modèle "shrinking core" \* [22,75,76,77,78]

Dans cette approche, lors de la décharge, la particule chargée composée de FePO<sub>4</sub>, voit sa surface se transformer en LiFePO<sub>4</sub> avec l'apport d'ions Li<sup>+</sup> et d'électrons. Une fois la surface recouverte de cette nouvelle phase (= grains de Li<sub>a</sub>FePO<sub>4</sub> avec  $\alpha \sim 0$ ), l'insertion du lithium se poursuit dans les grains de matière active : le noyau de FePO<sub>4</sub> diminue au profit de la couronne de LiFePO<sub>4</sub> jusqu'à la transformation complète du grain. Au début et au terme de la réaction, les particules actives sont donc composées d'une seule phase FePO<sub>4</sub> ou LiFePO<sub>4</sub>, alors que les deux phases extrêmes Li<sub>a</sub>FePO<sub>4</sub> ( $\alpha \sim 0$ ) et Li<sub>1-β</sub>FePO<sub>4</sub> ( $\beta \sim 0$ ) coexistent lors de la réaction. Ce modèle permet de décrire le comportement particulier du LiFePO<sub>4</sub> en décharge comme le montre la Figure 23 proposée par Yamada *et al.* [76] suite aux travaux de Srinivasan et Newman [75].



Figure 23 : illustration du procédé de décharge selon le modèle shrinking core courbes de charge / décharge d'une électrode  $LiFePO_4$  à C/20 - figure reproduite de la référence [76]

Prosini présente la même vision du mécanisme d'insertion / désinsertion du lithium [77] : la première partie de la courbe de décharge du phosphate de fer (décroissance rapide de la tension jusqu'au plateau de potentiel) correspond à la formation d'une couche de LiFePO<sub>4</sub> à la surface des grains de FePO<sub>4</sub>. Lorsque cette couche recouvre la surface des grains, l'insertion du lithium se poursuit au cœur de la particule laissant la composition de surface inchangée et le potentiel de l'électrode reste donc constant (plateau à 3,45V). Il dévie cependant un peu des conclusions de Yamada et Srinivasan et Newman en attribuant la dernière partie de la courbe de décharge (décroissance rapide du potentiel) à l'apparition à la surface des grains de LiFePO<sub>4</sub> d'une nouvelle phase "Li<sub>3</sub>FePO<sub>4</sub>" et/ou à la formation de lithium métallique.

✓ Ce modèle est remis en cause par l'existence de défauts dans la structure cristalline des grains qui bloqueraient le mécanisme d'insertion / désinsertion. Les particules de matière active de  $Li_xFePO_4$  resteraient donc à l'état biphasé avec un noyau composé de FePO<sub>4</sub> entouré d'une couronne de LiFePO<sub>4</sub>, x correspondant au ratio d'une phase par rapport à l'autre dans la

<sup>\* &</sup>quot;shrinking core" signifiant littéralement "noyau qui rétrécit"

<sup>[75]</sup> V. Srinivasan, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1517

<sup>[76]</sup> A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) A409

<sup>[77]</sup> P.P. Prosini, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A1925

<sup>[78]</sup> M. Pasquali, A. Dell'Era, P.P. Prosini, J. Solid State Electrochem., 13 (2009) 1859

totalité des grains. Laffont *et al.* [79] ont en effet montré par spectroscopie et microscopie (combinaison de HREELS : high resolution electron energy loss spectroscopy et STEM : scanning transmission electron microscope) que les particules de leur  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  étaient biphasées.

Alors que le modèle "shrinking core" prévoit un mécanisme (lithiation et délithiation) qui s'amorce obligatoirement à la surface des particules pour se propager vers leur cœur, cette nouvelle approche s'accompagne d'une délithiation qui s'effectue à partir de l'interface "noyau de  $FePO_4$  / couronne de  $LiFePO_4$ " vers l'extérieur : le noyau de  $FePO_4$  grossit jusqu'à la transformation complète du grain.

### ✓ le modèle domino cascade [74,80]

Plus récemment, Delmas *et al.* [74] ont proposé un mécanisme différent qui s'appuie sur des résultats de DRX et de microscopie montrant la présence lors de la décharge / charge de particules entièrement lithiées et entièrement délithiées. Ce mécanisme d'insertion / désinsertion sous entend obligatoirement que la propagation du front de phase est plus rapide que la nucléation d'une nouvelle phase dans un grain : les particules ne restent pas dans un état intermédiaire biphasé. La valeur de x dans  $Li_xFePO_4$  représente le pourcentage de nanocristaux lithiés par rapport aux nano cristaux délithiés.

Delmas *et al.* critiquent le modèle shrinking core se basant sur une anisotropie démontrée de la diffusion du lithium dans les grains de matière active (diffusion des Li<sup>+</sup> limitée à une direction) qui ne peut convenir avec la croissance symétrique de phase supposée dans le modèle shrinking core. Toutefois ceux-ci conçoivent que le modèle shrinking core s'applique lors de l'insertion du lithium mais à l'échelle de l'agglomérat et non des particules primaires de matériau. Une fois que les particules de la couronne d'un agglomérat sont complètement lithiées (ou délithiées), la réaction de transformation progresse de la couronne vers le cœur de l'agglomérat. Lors de l'insertion, la taille des particules primaires et la taille et la porosité des agglomérats vont donc influencer fortement les performances de l'électrode.

✓ En 2009, Ramana *et al.* [81] discréditent ces deux modèles par leurs études en spectroscopie Raman. Ils ont en effet prouvé la présence des deux phases LiFePO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub> dans les particules de matière active. Ils remettent en cause la pertinence initiale du modèle dominocascade qui ne permet pas d'expliquer pourquoi des particules seraient transformées et d'autres non, et qui ne permet pas non plus d'expliquer le comportement électrochimique particulier du phosphate de fer. En effet, le plateau de potentiel à 3,45V traduit l'équilibre entre une phase riche et une phase pauvre en lithium impliquant l'existence d'une interface au sein des particules (loi de Gibbs).

Les travaux de Ramana *et al.* appuient ceux d'Andersson [82] selon lesquels l'insertion / désinsertion du lithium s'amorce à de nombreux sites de nucléation ("mosaic model") : les deux phases peuvent coexister au sein des particules.

<sup>[79]</sup> L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5520

<sup>[80]</sup> P.A. Johns, M.R. Roberts, Y. Wakizaka, J.H. Sanders, J.R. Owen, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 2089

<sup>[81]</sup> C.V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, J. Power Sources, 187 (2009) 555

<sup>[82]</sup> A.S. Andersson, J.O. Thomas, J. Power Sources, 97-98 (2001) 498-502

A partir de ces différents mécanismes d'insertion / désinsertion, plusieurs auteurs ont développé des modèles mathématiques pour tenter de décrire le comportement électrochimique des électrodes à base de phosphate de fer. Ces modèles mathématiques font intervenir l'effet du matériau actif (propriétés physiques et mécanisme réactionnel d'insertion / extraction du lithium) et l'effet de la morphologie de l'électrode qui peut induire diverses résistances. Les modélisateurs parviennent à prédire l'allure de leurs courbes de décharge, mais sans vraiment pouvoir décorréler les limitations de l'électrode et surtout sans se mettre d'accord.

Selon le modèle développé par Prosini qui s'appuie sur la forme des courbes de décharge [77,78], la diminution du plateau de potentiel avec l'augmentation du régime de courant est due à une chute ohmique, qui correspond à la résistance de l'électrolyte et à la résistance de transfert de charge à l'interface entre l'environnement et le matériau actif. La pente du plateau est, elle, attribuée à une résistance qui augmente avec le taux d'insertion du lithium dans le volume du matériau actif (résistance à la diffusion des charges dans le matériau actif). La première contribution résistive (diminution du plateau) va dépendre de la formulation de l'électrode et de sa morphologie alors que la seconde (augmentation de la pente du plateau) va dépendre du matériau actif.

Pour appréhender l'origine des relatives mauvaises performances du phosphate de fer en puissance, Srinivasan et Newman [75] ont, eux, proposé un modèle mathématique qui tient compte de la diffusion du lithium dans la couronne des particules ainsi que du déplacement de l'interface couronne / noyau au cours de l'insertion, par rapport à un modèle classique de fonctionnement d'une électrode poreuse.

Selon eux, la chute de potentiel est le résultat de plusieurs effets :

- la résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant
- la résistance de la matrice (acheminement du courant à travers l'électrode composite)
- la résistance à la diffusion des ions  $\mathrm{Li^+}$  dans l'électrolyte
- la cinétique de la réaction électrochimique
- la résistance à la diffusion des charges dans le volume du matériau actif

Ils estiment que les paramètres principaux à considérer sont la résistance de contact et la résistance de la matrice, qui sont significatives tout au long de la décharge, ainsi que la résistance à la diffusion des charges dans le MA qui devient importante en fin de décharge. La chute de potentiel augmente avec la profondeur de décharge (existence d'une pente sur le plateau) puisqu'au fur et à mesure de la réaction, les charges empruntent des chemins de plus en plus résistifs sur des distances de plus en plus importantes dans l'électrode pour accéder aux cœurs des grains de matière active.

Gaberscek a également développé un modèle quant à la dépendance de la résistance d'une électrode avec la dimension des grains du matériau actif [83,84,85]. Ce modèle néglige toute contribution de l'environnement des grains du matériau actif et ne considère que la résistance à la diffusion des charges ( $e^-$  + ions) dans le volume du matériau actif. Il montre que pour des régimes de courants lents, ce modèle est représentatif du comportement de l'électrode, le MA

<sup>[83]</sup> M. Gaberscek, M. Küzma, J. Jamnik, Phys. Chem. Chem. Phys., 9 (2007) 1815-1820

<sup>[84]</sup> M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2778-2783

<sup>[85]</sup> M. Gaberscek, J. Power Sources, 189 (2009) 22-27

est donc limitant. A plus hauts régimes de courant, la validité de ce modèle est remise en cause, suggérant l'effet de limitations supplémentaires attribuées à l'environnement des grains de matière active. Nous détaillerons plus loin ce modèle.

Johns *et al.* [80] démontrent qu'à hauts régimes de décharge et à degré d'insertion faible, c'est la diffusion dans l'électrolyte qui est limitante. Ils s'appuient pour cela sur le modèle dominocascade et avancent que ce sont les particules les plus petites, dans lesquelles la diffusion à l'état solide est très rapide, qui sont déchargées prioritairement. Lorsque le degré x d'insertion augmente (DOD>50%), les particules plus grosses vont être à leur tour le siège de réactions d'insertion et la diffusion en leur sein (diamètre important) va cette fois être plus lente que la diffusion dans l'électrolyte qui les entoure.

Ces différentes interprétations (liste non exhaustive) seront détaillées et discutées dans le chapitre II en regard de nos résultats obtenus lors de l'étude des limitations d'électrodes à base de  $LiFePO_4$  élaborées en voie aqueuse.

## I.5. Matériau d'électrode négative : le $Li_4Ti_5O_{12}$

L'activité électrochimique du titanate  $Li_4Ti_5O_{12}$  a été démontrée à la fin des années 1980 [86]. Depuis, l'intérêt pour ce matériau d'électrode négative, qui s'impose pour certaines applications comme alternative au graphite, est croissant. En effet, le graphite, habituellement utilisé à l'électrode négative, est à proscrire pour les accumulateurs demandant des charges très rapides : du fait de son potentiel faible par rapport au lithium (0,2V vs.  $Li^+/Li$ ), les surtensions engendrées lors du passage de forts courants entraînent le dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode négative lors de la charge. Cette couche de lithium peut être responsable de courts circuits internes très préjudiciables.

La substitution du graphite par le  $Li_4Ti_5O_{12}$  induit une diminution de la densité d'énergie du système, puisque le potentiel du titanate est plus élevé, mais elle améliore la sécurité des accumulateurs et permet des densités de courant en charge importantes.

## I. 5. 1. Structure cristallographique du $Li_4Ti_5O_{12}$

Le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> possède une structure spinelle de type Li[M<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> de symétrie cubique Fd3m [87,88]. Il se note aussi Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> plus représentatif de sa maille : les sites octaédriques (16d) sont occupés de manière aléatoire par du lithium et du titane tandis que les sites tétraédriques (8a) sont occupés intégralement par du lithium  $(Li)_{8a}(Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d}O_4$ .

<sup>[86]</sup> K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, J. Power Sources, 26 (1989) 397-402

<sup>[87]</sup> N. Koshiba, K. Takata, M. Nakanishi, E. Asaka, Z. Takehara, Denki Kagaku, 62 (1994) 870-875

<sup>[88]</sup> T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1431-1435

L'insertion du lithium implique une transformation de la structure spinelle en un composé de structure NaCl. Les nouveaux ions Li<sup>+</sup> et ceux initialement présents en site tétraédrique (8a) vont simultanément se placer en site octaédrique (16c) (Figure 24) selon le processus [88] :  $(Li)_{8a}(Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d}O_4 + x \cdot Li^+ + x \cdot e^- \leftrightarrow (Li_{1+x})_{8a \text{ et } 16c}(Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d}O_4 \quad \text{pour } 0 \leq \mathbf{x} \leq 1$ 

$$\leftrightarrow (Li_2)_{16c} (Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d} O_4 \qquad \text{pour } \mathbf{x} = 1$$

Les sites tétraédriques (8a) sont alors totalement inoccupés.



Figure 24 : structure cristallographique du (a) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et du (b) Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [89]
(a) tétraèdres foncés : Li, octaèdres : Li et Ti ordonnés aléatoirement
(b) octaèdres foncés : Li, octaèdres clairs : Li et Ti ordonnés aléatoirement

Du fait de la très faible variation de volume entre la phase initiale et la phase insérée ( $\Delta V$ =-0,2% [88]), le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est qualifié de ZEV ("zero expansion volume"). Cette absence d'expansion volumique assure une bonne stabilité en cyclage et une grande réversibilité du phénomène d'insertion / désinsertion du lithium lors des cycles de charge / décharge de l'accumulateur.

### I. 5. 2. Comportement électrochimique du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Théoriquement, il est possible d'insérer de façon réversible trois ions  $Li^+$  dans la structure du  $Li_4Ti_5O_{12}$  en le réduisant à 1,55V vs.  $Li^+/Li$  selon la réaction :

$$Li_4Ti_5O_{12} + x \cdot Li^+ + x \cdot e^- \xrightarrow{decharge} Li_{4+x}Ti_5O_{12} \qquad \text{pour } 0 \le x \le 3$$

La capacité spécifique théorique est donc de 175mAh/g d'après l'équation de Faraday (Tableau 2). La densité d'énergie théorique du système Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> couplé avec du lithium métal atteint 270Wh/kg et 320Wh/kg pour le système LiFePO<sub>4</sub>/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. (Q<sub>système</sub>=min(Q<sub>+</sub>,Q<sub>-</sub>)=170mAh/g et U=U<sub>+moyen</sub> - U<sub>-moyen</sub>=1,9V).

Comme pour le LiFePO<sub>4</sub>, la réaction de décharge se déroule à potentiel constant (Figure 25). Ce potentiel de fonctionnement à 1,55V vs. Li<sup>+</sup>/Li se situant dans le domaine de stabilité de la plupart des électrolytes organiques (dégradation de l'électrolyte en dessous de 0,6-0,8V), garantit une durée de vie importante de l'accumulateur. De plus, la prévention des dendrites (sécurité accrue) et l'absence de variation dimensionnelle lors de l'insertion du lithium (stabilité

<sup>[89]</sup> S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 857-861

du système) font du  $Li_4Ti_5O_{12}$  un concurrent redoutable du graphite, promis à s'imposer aux électrodes négatives des accumulateurs de puissance.



Figure 25 : courbe de charge / décharge d'une électrode  $Li_4Ti_5O_{12}$  à régime lent (C/10) (0,4mAh/cm<sup>2</sup> - voie NMP)

#### I. 5. 3. Analyse du comportement électrochimique du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Les données accessibles sur le  $Li_4Ti_5O_{12}$  concernent principalement des caractérisations structurales et les changements de structures induits par l'insertion du lithium. Au niveau électrochimique, les seules informations publiées relatent la valeur du potentiel d'insertion ainsi que la capacité spécifique pratique et théorique du matériau. Contrairement au LiFePO<sub>4</sub>, aucun article ne détaille véritablement le processus intervenant lors de l'insertion / désinsertion du lithium au niveau des particules de matière active. Très peu d'information sont d'ailleurs disponibles sur la diffusion du lithium dans la structure du MA et sur les cinétiques de réaction de transformation [90,91].

S'appuyant sur des analyses RX et sur la différence de couleur observable entre la phase insérée et la phase désinsérée du titanate, Scharner *et al.* proposent tout de même un mécanisme d'insertion du lithium qui s'opérerait selon un processus biphasé calqué sur le modèle shrinking core du LiFePO<sub>4</sub> [89]. L'insertion du lithium dans le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> de couleur blanche, s'amorcerait à la surface de chaque particule de matière active, créant une fine couche surfacique bleu pale (diminution rapide du potentiel sur la Figure 25). Le potentiel constant observé lors de la décharge serait caractéristique du biphasage du matériau et de l'existence d'une interface Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. L'insertion du lithium progressant, l'interface se déplace vers le noyau des grains et les particules deviennent alors bleu foncé, couleur du Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Les limitations des performances en puissance du  $Li_4Ti_5O_{12}$  sont souvent attribuées à sa faible conductivité électronique, répertoriée de  $10^{-7}$  à  $10^{-10}S/cm$  [29,92,93,94,95,96,97]. Dès lors,

<sup>[90]</sup> P. Krtil, D. Fattakhova, J. Electrochem. Soc., 148 (9) (2001) A1045-A1050

<sup>[91]</sup> L. Kavan, J. Prochazka, T.M. Spitler, M. Kalbac, M. Zukalova, T. Drezen, M. Grätzel, J. Electrochem. Soc., 150 (7) (2003) A1000-A1007

<sup>[92]</sup> W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zukalová, R. Winter, M. Wilkening, P. Heitjans, Defect and Diffusion Forum, 289-292 (2009) 565-570

différents auteurs se sont attachés à tenter d'augmenter la conductivité du matériau en le dopant par des cations tel que Mg [98], ou en réalisant un matériau composite avec un additif conducteur tel que le carbone. L'introduction de carbone lors de la synthèse du MA a également pour effet de réduire la taille des particules primaires, ce qui favorise une diffusion plus rapide du lithium dans la masse active. Les matériaux les plus performants [99,100,101,102] se présentent sous la forme d'agglomérats microniques (jusqu'à 15µm) poreux, constitués de particules primaires nanométriques (10-20nm à 100-200nm). Dans ce cas, l'enrobage des particules primaires par un film de carbone n'est pas nécessaire pour obtenir de bonnes performances. En effet, la porosité interne rend la masse active accessible à l'électrolyte liquide et la petitesse des grains favorise une cinétique d'insertion / désinsertion très rapide.

La comparaison avec les performances obtenues dans le cas de particules primaires nanométriques agrégées sous la forme d'amas denses, suggère que c'est la diffusion du lithium dans le solide qui est à l'origine des limitations en puissance [99-102], et non la supposée faible conductivité électronique du matériau. Les mesures de conductivité publiées sont généralement réalisées sur des pastilles densifiées ou frittées du MA, la conductivité effective mesurée contient donc en plus de la contribution du bulk du matériau, celle des contacts interparticulaires ou des joints de grains et n'est donc pas forcément représentative (même lorsque la conductivité est évaluée par spectroscopie d'impédance, la plage de fréquence balayée ne dépasse pas les MHz, ce qui est insuffisant pour accéder à la conductivité du bulk [103]).

D'autres travaux avancent que les limitations en puissance du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dont les particules sont nanométriques, sont limitées par la résistance de contact interparticulaires [104,105]. La réalisation d'un enrobage conducteur continu ou l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) apportent une amélioration des performances. Dans le cas des matériaux nanotexturés, où les particules primaires sont partiellement fusionnées, la continuité du matériau doit favoriser une plus faible résistance de contact, par rapport au cas où les particules, couvertes d'hydroxyles [104], ne font que se toucher.

Jaiswal *et al.* remarquent que le  $Li_4Ti_5O_{12}$  devient conducteur en surface dès que la lithiation commence, en raison d'une valence mixte  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  en surface des grains [106]. La résistance d'électrode varierait donc entre la charge et la décharge.

- [94] Z. Wen, S. Huang, X. Yang, B. Lin, Solid State Ionics, 179 (2008) 1800–1805
- [95] Z. Lin, X. Hu, Y. Huai, L. Liu, Z. Deng, J. Suo, Solid State Ionics, 181 (2010) 412-415
- [96] J.Wolfenstine, J.L. Allen, J. Power Sources, 180 (2008) 582-585
- [97] K.T. Fehr, M. Holzapfel, A. Laumann, E. Schmidbauer, Solid State Ionics, 181 (2010) 1111-1118
- [98] H. Shiiba, M. Nakayama, M. Nogami, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 994-1001
- [99] C. Jiang, M. Ichihara, I. Honma, H. Zhou, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6470-6475
- [100] K.-C. Hsiao, S.-C. Liao, J.-M. Chen, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7242-7247

<sup>[93]</sup> S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, Z. Gu, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 1093–1097

<sup>[101]</sup> K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Adv. Mater., 22 (2010) 3052-3057

<sup>[102]</sup> A. Du Pasquier, C.C. Huang, T. Spitler, J. Power Sources, 186 (2009) 508-514

<sup>[103]</sup> J.C. Badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, B. Lestriez, Adv. Funct. Mater., 19 (2009) 2749-2758

<sup>[104]</sup> M.Q. Snyder, S.A. Trebukhova, B. Ravdel, M.C. Wheeler, J. DiCarlo, C.P. Tripp, W.J. DeSisto, J. Power Sources, 165 (2007) 379-385

<sup>[105]</sup> X. Li, M. Qu, Y. Huai, Z. Yu, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 2978-2982

<sup>[106]</sup> A. Jaiswal, C. R. Horne, O. Chang, W. Zhang, W. Kong, E. Wang, T. Chern, M.M. Doeff, J. Electrochem. Soc., 156 (12) (2009) A1041-A1046

## I.6. Conclusion

Après un bref état de l'art qui a présenté et développé l'intérêt porté aux accumulateurs électrochimiques, du fait de leur fonctionnement et des performances atteintes par cette technologie de production d'énergie mobile, ce chapitre bibliographique d'introduction des travaux de thèse s'est concentré sur l'optimisation menée sur les électrodes positives et négatives d'accumulateurs Li-ion de puissance, destinés à alimenter des véhicules hybrides. Ce chapitre a montré que l'optimisation de la formulation et de la mise en œuvre de ces

ce chapitre à montre que l'optimisation de la formulation et de la mise en œuvre de ces électrodes passe par une meilleure compréhension des interactions qui interviennent entre les différents constituants de l'électrode pendant les phases de mélangeage, d'enduction et de séchage via l'étude des suspensions d'encres (dispersion, rhéologie) et la caractérisation de l'électrode finale (cyclage galvano-potentiostatique, imagerie).

Le nombre croissant de publications sur la formulation en voie aqueuse traduit la tendance actuelle qui veut éliminer le solvant organique toxique et cher du procédé d'élaboration des électrodes pour accumulateurs Li-ion. Deux des matériaux d'électrodes prometteurs concernés par cette innovation, sont le LiFePO<sub>4</sub> et le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Si leur propriétés physiques et électrochimiques sont bien décrites dans la littérature, le mécanisme d'insertion / désinsertion du lithium et l'origine des limitations de ces électrodes font toujours débat au sein de la communauté des batteries.

Le chapitre II de ce mémoire consacré au matériau d'électrode  $LiFePO_4$  reprend et complète les résultats obtenus par W. Porcher sur l'élaboration en voie aqueuse de ces électrodes positives et cherche à aller plus loin dans la compréhension des phénomènes qui interviennent au sein des électrodes pendant leur fonctionnement électrochimique par une étude systématique des courbes de décharge.

## Chapitre II

## Electrodes pour accumulateur Li-ion à base de LiFePO<sub>4</sub>, élaborées en voie aqueuse

## Sommaire

II.2. II.3.	CARAC II. 2. 1. II. 2. 2. II. 2. 3. II. 2. 4.	<b>TERISATION DU LIFEPO</b> <sub>4</sub> <b>ET DE L'ELECTRODE COMPOSITE</b> Composite LiFePO <sub>4</sub> - Carbone Morphologie du LiFePO <sub>4</sub> Interaction dans l'électrode	<b> 47</b> 47 48 49	
II.3.	<ul><li>II. 2. 1.</li><li>II. 2. 2.</li><li>II. 2. 3.</li><li>II. 2. 4.</li></ul>	Composite LiFePO <sub>4</sub> - Carbone Morphologie du LiFePO <sub>4</sub> Interaction dans l'électrode	47 48 49	
II.3.	<ul><li>II. 2. 2.</li><li>II. 2. 3.</li><li>II. 2. 4.</li></ul>	Morphologie du LiFePO <sub>4</sub> Interaction dans l'électrode	48 49	
II.3.	II. 2. 3. II. 2. 4.	Interaction dans l'électrode		
II.3.	II. 2. 4.			
II.3.		Porosité	49	
II.3.	REPONSE DU SYSTEME ELECTROCHIMIQUE			
	II. 3. 1.	Comportement en décharge d'une électrode à base de LiFePO <sub>4</sub>	54	
	II. 3. 2.	Modèle de Prosini	55	
II.4.	PARAMETRE $Q_0$			
	II. 4. 1.	Fraction de grains connectés	58	
	II. 4. 2.	Effet de la formulation et de la mise en oeuvre	59	
II.5.	PARAMETRE K			
	II. 5. 1.	Effet de la mise en œuvre	61	
	II. 5. 2.	Origine de k	61	
II.6.	POLARISATION DE L'ELECTRODE			
	II. 6. 1.	Etude bibliographique	65	
	II. 6. 2.	Résistance R <sub>0</sub>	67	
	II. 6. 3.	Résistance $R_x$	72	
II.7.	EXEMPLE D'APPLICATION DU NOUVEAU MODELE			
	II. 7. 1.	Paramètre k	73	
	II. 7. 2.	Polarisation de l'électrode	75	
II.8.	CONCLUSION			

La formulation en voie aqueuse du phosphate de fer a été étudiée en premier lieu par W. Porcher au cours de sa thèse [47]. Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour objectif de pousser plus loin la compréhension des phénomènes qui interviennent au sein des électrodes pendant leur fonctionnement électrochimique.

A l'origine, pour parvenir à optimiser les performances d'une électrode, l'accent était inévitablement mis sur le matériau actif lui-même (diminution de la taille des particules, enrobage de carbone, dopage, ... [23,73,68,107]). Ces travaux de thèse, dans la lignée de nombreuses études récemment menées [80,108,109], montrent également l'importance de la morphologie et de la microstructure de l'électrode composite. Ces aspects conditionnent en effet l'efficacité des réseaux de percolation électronique et ionique au sein de l'électrode composite, indispensable à une bonne optimisation des performances.

## II.1. Formulation en voie aqueuse d'électrodes à base de $LiFePO_4$

Lors de ses trois années de thèse, W. Porcher a initié au sein du LBA, les premières études de formulation en voie aqueuse pour des électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub>. Il a validé la faisabilité d'un tel procédé d'élaboration en s'assurant de la faible réactivité du matériau actif (MA) dans l'eau et de sa dissolution négligeable dans des temps d'exposition raisonnables et compatibles avec le procédé de mise en œuvre. Il a ensuite développé une formulation reposant sur des additifs choisis précisément pour la voie aqueuse et conférant à l'encre les propriétés adéquates. La formulation et le process optimisés auxquels W. Porcher a abouti, ont servi de point de départ à cette étude.

La formulation optimisée par W. Porcher [47] pour l'élaboration en voie aqueuse d'électrodes à base de  $LiFePO_4$  qui a été retenue pour cette étude, contient :

- 87,5%m de LiFePO<sub>4</sub>
- 5%m d'agent conducteur carbone (CB)
- 1,5%m d'un dispersant (Triton X100)
- 2%m d'un polymère cellulosé (CMC)
- 4%m d'un polymère latex (NBR)

**NB** : Les pourcentages d'additifs ou de MA évoqués dans la suite de ce chapitre s'entendront toujours en pourcentage massique.

### $\checkmark$ L'agent conducteur

L'agent conducteur le plus couramment utilisé est le noir de carbone (CB). Ce matériau pulvérulent est constitué d'agrégats de particules primaires sphériques colloïdales de 10 à 90nm

<sup>[107]</sup> H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, Electrochem. Solid State Lett., 4 (2001) A170

<sup>[108]</sup> D.Y.W. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimito, S. Fujitani, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A835

<sup>[109]</sup> C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, J. Electrochem. Soc., 157 (2010) A885

de diamètre fusionnées entre elles [110,111,112]. La forme des agrégats, sphériques, ellipsoïdes, linéaires ou branchés, est caractéristique d'un grade de CB. Sous l'effet de forces d'interactions faibles du type liaison de Van der Waals, ces agrégats s'assemblent pour former des agglomérats géants de 10-1000µm de diamètre (Figure 26).



Figure 26 : dimensions caractéristiques d'une particule primaire, d'un agrégat et d'un agglomérat de noir de carbone [110]

 $\checkmark$  Les additifs organiques

Additifs	Formule développée
Triton X-100	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
CMC Carboxyméthyle Cellulose	RO = OR = H  or  OR = R = H  or  OR = H  or  OR = R = H  or  OR = R = H  or  OR = H  or
NBR Acrylonitrile Butadiène	

Tableau 5 : différents additifs organiques utilisés dans la formulation aqueuse du  $LiFePO_4$ 

Le Triton X100 est utilisé comme dispersant dans l'eau du CB qui est hydrophobe, alors que les additifs CMC et NBR sont employés pour ajuster les propriétés rhéologiques de l'encre et assurer l'adhésion de l'électrode finale au collecteur de courant.

Tous les résultats présentés dans la suite de ce chapitre ont été obtenus à partir d'électrodes élaborées selon cette formulation.

<sup>[110]</sup> T.C. Gruber, C.R. Herd, Rubber Chem. Tech., 70 (2000) 727-746

<sup>[111]</sup> J.L. Leblanc, Progress in Polym. Sci., 27 (2002) 627-687

<sup>[112]</sup> D.J. Kohls, G. Beaucage, Curr. Op. Solid State Mater. Sci., 6 (2002) 183-194

## II.2. Caractérisation du LiFePO<sub>4</sub> et de l'électrode composite

## II. 2. 1. Composite $LiFePO_4$ - Carbone

Le LiFePO<sub>4</sub> utilisé lors de cette étude, et synthétisé au sein même du CEA, est en réalité un composite LiFePO<sub>4</sub>-C. L'enrobage de carbone des grains de matière active, visible sur la Figure 27, est réalisé pendant la synthèse même du composé LiFePO<sub>4</sub> et permet, en augmentant la conductivité électronique du composite, d'assurer des performances viables de l'électrode. Plus précisément, le matériau est synthétisé par voie mécano-synthèse [69] : l'activation mécano chimique est réalisée à partir de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> commercial et de phosphate de fer (II) comme précurseurs du composé principal. Pour réaliser l'enrobage conducteur, un additif carboné (sucrose  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) est également incorporé au mélange de précurseurs. Les poudres sont broyées dans un bol de broyage, placé sur un broyeur planétaire (Retsch S1000), en présence de billes d'agate. Le produit résultant est ensuite traité thermiquement sous argon pour cristalliser le composé final LiFePO<sub>4</sub> et former l'enrobage de carbone désiré autour des particules. Cet enrobage a deux effets importants : il limite le grossissement des grains lors du traitement thermique [71] et améliore la percolation électronique des grains de LiFePO<sub>4</sub>. Il permet également de réduire les traces de Fe<sup>III</sup> introduits dans les réactifs.



Figure 27 : cliché MET de la poudre  $LiFePO_4$  élaborée au CEA (enrobage de carbone identifié par analyse EELS) - figure reproduite de la référence [47]

 ${\bf NB}$ : Dans la suite de ce mémoire, chaque fois que le terme "phosphate de fer" ou "LiFePO<sub>4</sub>" est utilisé, il désigne en réalité le composite LiFePO<sub>4</sub>-C.

Cet enrobage de carbone, de quelques nanomètres d'épaisseur, est non continu à la surface des particules ce qui justifie l'emploi d'un agent conducteur additionnel dans la formulation de l'électrode. En effet, la conductivité de notre matériau reste faible malgré cet enrobage ( $\sigma$ =3,4·10<sup>-7</sup>S/cm [55]) et correspond à celle d'un matériau isolant électriquement.

Il faut préciser que d'un point de vue électrochimique, un enrobage complet et dense (non poreux) des grains de matériau actif est indésirable puisqu'alors aucun point triple "matériau actif / conducteur électronique / électrolyte" n'existerait.

## II. 2. 2. Morphologie du LiFePO<sub>4</sub>

Le LiFePO<sub>4</sub> utilisé pour cette étude, se présente sous la forme de cristallites ( $\emptyset$ ~60nm) soudées en agrégats dont le diamètre atteint 150nm (Figure 28). Ces agrégats s'agglomèrent en particules secondaires d'un diamètre moyen de 20µm [55,57] (Figure 29a-b). Au sein d'une électrode, ces agglomérats de phosphate de fer sont bien distribués et forment un mélange homogène avec les agglomérats de carbone (Figure 30).

50 nm

Figure 28 : clichés MET d'agrégats de cristallites de LiFePO<sub>4</sub> - figure reproduite de la référence [47]



Figure 29 : (a) granulométrie laser en voie aqueuse de la poudre LiFePO<sub>4</sub> (b) cliché MEB de la poudre LiFePO<sub>4</sub> sous forme d'agglomérats

Figure 30 : cliché MEB (mode rétrodiffusé) d'une électrode classique élaborée en voie aqueuse à base de  $LiFePO_4$  (grains de CB en noir, grains de  $LiFePO_4$  en gris clair)



### II. 2. 3. Interaction dans l'électrode

Des observations MET complémentaires ont permis de montrer que ces agglomérats de matériau actif et de carbone sont recouverts par les additifs polymères de l'électrode composite et que ces polymères pontent les particules entre elles (Figure 31). Une étude comparative entre une électrode "classique" à base de LiFePO<sub>4</sub> (Figure 31a et Figure 31b - cf. formulation détaillée II.1) et une électrode identique mais élaborée sans le polymère NBR (Figure 31c) suggère que l'additif cellulosé CMC assure le pontage des particules de LiFePO<sub>4</sub> et de CB alors que le latex NBR semble préférentiellement les enrober [42,46].



Figure 31 : clichés MET d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> avec (a-b) 4% de NBR et (c) 0% de NBR

## II. 2. 4. Porosité

L'étude morphologique du matériau actif et des électrodes élaborées a également souligné l'existence dans les électrodes composites de deux types de pores à des échelles très différentes :

- des pores d'un diamètre supérieur à 50nm qui sont formés par l'assemblage des différents constituants de l'électrode (contact MA-CB, CB-CB, ...) (Figure 32a)

- des mésopores (2< $\emptyset$ <50nm) formés cette fois-ci par l'assemblage des particules primaires de phosphate de fer, visibles en zoomant sur les agglomérats de LiFePO<sub>4</sub> (Figure 32b)



Figure 32 : clichés MEB (a) d'une électrode élaborée en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> et (b) d'un agglomérat de LiFePO<sub>4</sub>

L'identification de ces mésopores internes aux agglomérats de matériau actif a été confirmée par l'hystérèse obtenue entre les courbes d'adsorption et de désorption d'azote par le matériau (Figure 34a) lors des mesures de BET-BJH [113,114]. Ces mesures permettent en effet de déterminer la présence et la nature des pores d'un solide selon la forme que prennent les isothermes d'adsorption / désorption qui reflètent le comportement du solide vis-à-vis de l'adsorbat. Lorsque la condensation capillaire s'accompagne d'une hystérèse, elle caractérise une mésoporosité du solide et peut être directement liée à la forme des pores ou a leur structuration selon une classification établie par l'IUPAC [115,116] (Figure 33).



Figure 33 : classification et signification des hystérèses possibles entre les isothermes d'adsorption et de désorption - mesure BJH

Les résultats présentés sur la Figure 34 montrent que l'on est ici en présence d'une hystérèse de type H3 caractéristique d'adsorbant sous forme agrégée. Pour estimer la distribution de taille des mésopores, on utilise la méthode BJH [114] qui permet de calculer la répartition poreuse en se basant sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme (Figure 34b). Le volume correspondant de ces mésopores est de  $0,046 \text{cm}^3/\text{g}$ .

<sup>[113]</sup> S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319

<sup>[114]</sup> E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 373-380

<sup>[115]</sup> P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel, F. Rouquerol, *Textures des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'ingénieur (2003) P1050

<sup>[116]</sup> IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Recommendations, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603



Figure 34 : (a) isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par la poudre de LiFePO<sub>4</sub> et
(b) distribution de taille des mésopores pour la poudre de LiFePO<sub>4</sub> (en rouge) et pour des électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> de capacité 2,7mAh/cm<sup>2</sup> calandrées à différentes pressions (en bleu)

La Figure 34b souligne que cette distribution de taille de mésopores obtenue pour de la poudre LiFePO<sub>4</sub> brute est similaire à celle des électrodes élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub>. Par la méthode BJH, on ne mesure donc à l'intérieur de l'électrode que les mésopores qui correspondent aux pores internes aux agglomérats de LiFePO<sub>4</sub>. On peut également remarquer sur la Figure 34b que la porosité est peu affectée par la pression appliquée sur l'électrode lors de l'étape de calandrage. La distribution du volume des pores est relativement identique pour des électrodes à 39% de porosité (calandrage à  $1.9t/cm^2$ ) et à 30% de porosité (calandrage à  $3.2t/cm^2$ ). Ces mésopores ne sont donc pas obstrués par la densification de l'électrode alors que la porosité globale de l'électrode est, elle, significativement réduite.

La surface spécifique du matériau actif est également mesurée par ces analyses BET-BJH qui font état d'une valeur de 16,8m<sup>2</sup>/g. Le calcul théorique de cette grandeur (pour des particules de LiFePO<sub>4</sub> sphériques et denses  $\rho$ =3,57g/cm<sup>3</sup>) conduit à des valeurs de surface spécifique allant de 28 à 11m<sup>2</sup>/g pour des diamètres de particules primaires allant respectivement de 60 à 150nm avec :

$$S_{th\acute{e}orique} = \frac{S_{sph\acute{e}re}}{V_{sph\acute{e}re} \cdot \rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} \qquad (4) \qquad \begin{array}{c} d : \varnothing \text{ des particules primaires} = 2r\\ \rho : \text{masse volumique du MA} \end{array}$$

On pourrait conclure que les mesures de BET prennent en compte la quasi-totalité de la surface des particules (c'est-à-dire que toutes les particules de matière active sont accessibles, et ce même au sein des agglomérats de LiFePO<sub>4</sub>), si ces particules de MA n'étaient pas enrobées de carbone. On a forcément une contribution de ce carbone ( $\sim$ 3%m dans le MA) sur les mesures de surface spécifique et il faudrait pouvoir s'affranchir de cette contribution de l'enrobage pour pouvoir analyser pleinement ces résultats de BET.

L'électro de composite qui est constituée d'un mélange d'agglomérats de LiFePO<sub>4</sub> et de divers additifs présente donc bien deux types de porosités à deux échelles différentes (Figure 32) : - la porosité due aux cavités formées par les contacts entre les différents composants de l'électrode que l'on appellera "porosité de la matrice" calculée selon :

$$porosité \ matrice \ (\%) \ = \frac{V_{pores \ électrode}}{V_{total}} = \frac{V_{total} - V_{\acute{e}lectrode \ dense} - V_{pores \ MA}}{V_{total}} \ (5)$$

- la porosité contenue dans les agglomérats de matériau actif définie par :

$$porosité MA (\%) = \frac{V_{pores MA}}{V_{pores MA} + V_{MA}}$$
(6)

Avec : - V<sub>pores électrode</sub>, le volume des pores crées par l'assemblage des différents éléments constituant l'électrode (contact MA/additif, additif/additif)

- V<sub>total</sub>, le volume apparent de l'électrode, déterminé par sa surface et son épaisseur

-  $V_{\rm \acute{e}lectrode dense},$  le volume théorique que l'électrode aurait, si elle était complètement dense

- V<sub>pores MA</sub>, le volume de pores contenus dans les agglomérats de matériau actif (mesuré par BJH :  $V_{pores LiFePO4} = 0.046 \text{cm}^3/\text{g}$ )

-  $V_{MA}$  (cm³/g), le volume qu'occuperait la poudre de MA si elle était complètement dense  ${=}1/\rho_{MA}$ 



Finalement, la porosité globale de l'électrode composite reflète la contribution de ces deux porosités :

$$porosité \ globale \ (\%) = porosité \ matrice \ (\%) + porosité \ MA \ (\%)$$
$$porosité \ globale \ (\%) = \frac{V_{pores \ \acute{e}lectrode} + V_{pores \ MA}}{V_{total}} = \frac{V_{total} - V_{\acute{e}lectrode \ dense}}{V_{total}}$$
(7)

où la porosité MA est ici considérée par rapport à l'électrode complète.

La Figure 36 montre comment l'épaisseur de l'électrode et sa porosité globale varient en fonction de la pression de calandrage, pour deux capacités surfaciques différentes (Figure 36a vs. Figure 36b). L'évolution des diverses porosités, MA et matrice, est également représentée sur cette figure.



Figure 36 : variation de l'épaisseur d'électrode (en bleue), de la porosité globale (en rouge), de la porosité de la matrice (en orange) et de la porosité interne aux agglomérats de LiFePO<sub>4</sub> (en jaune) en fonction de la pression de calandrage pour des électrodes de capacités surfaciques (a) 1,8mAh/cm<sup>2</sup> et (b) 0,5mAh/cm<sup>2</sup>

La porosité globale et la porosité de la matrice diminuent avec l'augmentation du calandrage et donc avec la densité des électrodes. La porosité du MA est par définition constante (cf. Eq. (6) p52) mais elle est ici considérée par rapport au volume total de l'électrode. Comme la porosité de la matrice diminue, la porosité du MA augmente en proportion dans l'électrode composite.

Il est utile à ce stade de préciser que l'épaisseur d'une électrode à base de LiFePO<sub>4</sub> et sa masse active sont proportionnelles (Figure 37).

De même, la capacité surfacique d'une électrode, en mAh/cm<sup>2</sup>, reliée à la masse active par unité de surface via la capacité spécifique du MA en mAh/g, sera donc proportionnelle à l'épaisseur. Par abus de langage, on entendra par "grammage" (normalement en mg d'électrode/cm<sup>2</sup>), la capacité surfacique en mAh/cm<sup>2</sup>. Contrairement aux MA de capacité spécifique très élevée (typiquement le silicium ~4000mAh/g), pour le LiFePO<sub>4</sub> (170mAh/g), il est équivalent de parler d'une électrode épaisse ou d'une électrode "grammée" et ses deux termes seront employés aléatoirement dans la suite de ce chapitre.



Figure 37 : variation de l'épaisseur d'une électrode à base de  $LiFePO_4$ avec sa masse active et avec sa capacité surfacique à une porosité donnée (30-35%)

## II.3. Réponse du système électrochimique

## II. 3. 1. Comportement en décharge d'une électrode à base de $LiFePO_4$

Les résultats présentés dans cette étude sont obtenus à partir d'électrodes LiFePO<sub>4</sub> élaborées en voie aqueuse selon la formulation optimisée définie précédemment, et testées en montage pile bouton face à du lithium métal. Il a été vérifié lors d'essais en cellule à 3 électrodes (Figure 38) que la polarisation à l'électrode négative de lithium était négligeable et ne perturbait donc pas les analyses tirées des courbes de décharge relevées en cellule à 2 électrodes.



Figure 38 : effet de la polarisation à la contre électrode Ece de lithium Ewe : électrode de travail (LiFePO<sub>4</sub>), Ece : contre-électrode (Li métal) mésurées par rapport à Eref : électrode de référence (Li métal)

En cellule 2 électrodes, la courbe de décharge de nos électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> est typique (Figure 39) et le plateau de potentiel, caractéristique du biphasage pendant l'insertion du lithium [77], se situe bien à 3,45V vs. Li<sup>+</sup>/Li.



Selon la théorie, cette réduction du phosphate de fer est stable jusqu'à l'échange d'un électron (x=1), ce qui correspond pour le LiFePO<sub>4</sub> à une capacité théorique  $Q_{th}$  de 170mAh/g (Tableau 2). En pratique, avec le matériau utilisé pour cette étude, la capacité maximale atteinte tourne plutôt autour de 140-150mAh/g (x=0,8-0,9) due à la présence d'impuretés dans le matériau.

Lorsque le régime augmente (Figure 40), le profil de décharge de l'électrode à base de  $LiFePO_4$  se modifie nettement et fait apparaître des caractéristiques bien connues de la communauté scientifique des accumulateurs, à savoir :

- une diminution de la capacité restituée (x  $\mathbf{v}$ )

- une modification de la région du plateau de potentiel, avec une baisse du plateau et une augmentation de la pente du plateau, phénomène d'autant plus marqué que l'électrode est épaisse (Figure 40a vs. Figure 40b)



Figure 40 : courbes de décharge à différents régimes pour des électrodes (a) fines et (b) épaisses élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> (a) 0,4mAh/cm<sup>2</sup> - 35% de porosité ; (b) 2,7mAh/cm<sup>2</sup> - 32% de porosité

- Premièrement la réactivité du matériau actif lui-même peut être limitante ① (cinétique de reaction).

- Enfin, la réaction d'insertion peut être ralentie par une diffusion trop lente du lithium dans les grains de matière active ④ (coefficient de diffusion solide dans les grains de MA).

### II. 3. 2. Modèle de Prosini

Ce comportement en décharge, particulier au LiFePO<sub>4</sub>, est décrit dans la littérature par Prosini [77]. Ce dernier utilise deux équations simples et définit quatre paramètres  $Q_0$ , k,  $R_0$  et  $R_x$  pour caractériser le système :

$$Q = Q_0 - k \cdot I_m \tag{8}$$

$$E = E_{ref} - I \cdot \left[ R_0 + x \cdot R_x \right] \tag{9}$$

## $\checkmark \mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 \text{ - } \mathbf{k} \cdot \mathbf{I}_{\mathrm{m}}$

Pour obtenir les valeurs de  $Q_0$  et k à partir des courbes de décharge, il suffit de tracer Q, la capacité de décharge à courant I, en fonction du courant spécifique I<sub>m</sub> (Figure 41).

 $Q_0$  (mAh/g), l'ordonnée à l'origine des droites, représente alors la capacité pratique de décharge, autrement dit la capacité de décharge à l'équilibre obtenue aux régimes de courant très faibles. k, la pente de la droite, est une constante (en heures) qui tient compte de la diminution de la capacité avec l'augmentation du courant.



Figure 41 : capacité de décharge en fonction du courant spécifique pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>, de porosités 30-35%, à différents grammages

Deux comportements linéaires se distinguent sur la Figure 41 :

- Pour les régimes de courant faibles allant jusqu'à 17mA/g ( $\leq$ C/10), la diminution linéaire de Q avec I<sub>m</sub> est indépendante du grammage de l'électrode.

- En revanche, lorsque le régime de décharge devient plus rapide (17mA/g à 340mA/g *i.e.* de C/10 à 2C), la capacité récupérée est toujours proportionnelle au courant appliqué mais elle est sévèrement affectée par l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode.

Les hauts régimes de courant ( $\geq 2C$  pour les électrodes très épaisses  $(3,7mAh/cm^2)$  ou  $\geq 5C$  pour les autres électrodes) ne satisfont plus la variation linéaire entre Q et I<sub>m</sub>. Cet écart visà-vis de la tendance générale est attribué à l'effet Joule [117] qui augmente la conductivité ionique au sein de l'électrode (via l'électrolyte) et va donc conduire à des performances meilleures que prévues (à hauts régimes de courant, Q se trouve au dessus de la courbe de tendance). On fera abstraction de ces points particuliers dans la détermination de Q<sub>0</sub> et k.

Il convient de préciser ici que S. Suzuki *et al.* [118] ont proposé une équation similaire à celle de Prosini afin de décrire la dépendance de la capacité vis-à-vis du régime de décharge pour des électrodes composites à base de  $V_2O_5$ :

		avec :	J = densite de courant
$O = O$ $J \cdot L^2$	(10)		L = épaisseur de l'électrode
$Q = Q_0 - \frac{1}{3 \cdot D_{eff}}$	(10)		$D_{eff}$ = coefficient de diffusion du
			lithium dans l'électrolyte liquide

<sup>[117]</sup> M.A. Roscher, J. Vetter, D.U. Sauer, J. Power Sources, 191 (2009) 582-590

<sup>[118]</sup> S. Suzuki, M. Hibino, M. Miyayama, J. Power Sources, 124 (2003) 513

Cette dernière équation est obtenue en faisant l'hypothèse d'une diffusion à une dimension [119] avec la condition d'un flux constant d'ion à la surface du composite.

Il en découle pour k en combinant les Eq. (8) et (10) :

$$k = \frac{L^2}{3 \cdot D_{eff}} \tag{11}$$

Par définition, les paramètres  $Q_0$  et k permettent de caractériser les performances d'une électrode composite à base de LiFePO<sub>4</sub>. Par la suite, on étudiera en détail leurs variations en fonction de la formulation et de la mise en œuvre de l'électrode.

### $\checkmark \mathrm{E} = \mathrm{E}_{\mathrm{ref}}$ - I $\cdot$ [ $\mathrm{R}_0 + \mathrm{x} \cdot \mathrm{R}_{\mathrm{x}}$ ]

 $R_0$  et  $R_x$ , les résistances respectivement indépendantes et dépendantes de x, sont par définition directement reliées à la polarisation de l'électrode.  $E_{ref}$ , le potentiel moyen entre la charge et la décharge a été évalué (cf. annexe 4) et vaut 3,45V pour nos électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>.

Sur une courbe classique de décharge E=f(x),  $R_0$  est relative à la position du plateau de potentiel et  $R_x$  à la pente de ce plateau (Figure 42a). La polarisation divisée par le courant, exprimée en fonction de x permet d'accéder aux valeurs de  $R_0$  et  $R_x$  (Figure 42b).



Figure 42 : (a) relation entre  $R_0$ ,  $R_x$  et l'allure des courbes de décharge et (b) obtention des valeurs de résistance (électrode à base de LiFePO<sub>4</sub> - 1,1mAh/cm<sup>2</sup> - 33% de porosité)

On peut remarquer (Figure 42b) que pour l'électrode considérée, aux régimes considérés, lorsque le régime augmente,  $R_0$  diminue, phénomène qui sera discuté plus tard dans ce chapitre. C'est l'effet combiné de l'augmentation de I et de l'évolution de  $R_0$  (augmentation ou diminution) qui va définir la valeur du plateau de potentiel qui dépend de  $R_0 \times I$  (plus  $R_0 \times I$ est grand, plus le plateau chute).

<sup>[119]</sup> J. C. Crank, Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1975, p. 61

## II.4. Paramètre $Q_0$

### II. 4. 1. Fraction de grains connectés

Le paramètre  $Q_0$  est défini par Prosini comme étant la capacité spécifique théorique du matériau actif, *i.e.* 170mAh/g (correspondant à x=1 : 1 Li<sup>+</sup> échangé par unité formulaire de Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>) ou moins selon la pureté du LiFePO<sub>4</sub> [77].  $Q_0$  représente en effet la capacité à l'équilibre, autrement dit la capacité obtenue à régimes lents. Or, à régime lent, et indépendamment de la formulation de l'électrode, tous les grains de phosphate de fer sont actifs et peuvent désinsérer puis insérer du lithium [120].

K. Zaghib *et al.* [121] ont montré que  $Q_0$  (la capacité spécifique à C/100 dans leur papier) augmente de 150mAh/g à 160mAh/g lorsque le taux d'agent conducteur dans l'électrode passe de 2 à 8%m. D'autres travaux [122,123] ont également montré que pour le matériau Li<sub>1,1</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (particules de taille micrométrique),  $Q_0$  pouvait décroitre très fortement lorsque l'homogénéité de l'électrode n'était pas parfaite. Le même phénomène a d'ailleurs été observé par W. Porcher *et al.* [46] lors de leurs travaux de formulation en voie aqueuse du LiFePO<sub>4</sub> : la substitution de la CMC par un autre épaississant l'HPMC avait en effet induit une diminution de Q<sub>0</sub> de 155mAh/g à 135mAh/g (Figure 16). Cette baisse de Q<sub>0</sub> en présence d'HPMC est attribuée à la sédimentation des particules de matière active lors de l'étape de séchage, qui a résulté en une inhomogénéité de l'électrode dans son épaisseur, avec une zone proche du collecteur de courant faible en carbone. Dans cette électrode, une partie des particules de LiFePO<sub>4</sub> n'était donc plus en contact avec le réseau de percolation électronique.

Ainsi la capacité à l'équilibre  $Q_0$  apparaît comme une mesure du nombre de grains de LiFePO<sub>4</sub> qui sont réellement électrochimiquement actifs, c'est-à-dire reliés via le réseau de carbone au collecteur de courant de l'électrode positive et également reliés via l'électrolyte à l'électrode négative de lithium.

Grâce à  $Q_0$ , on peut donc quantifier la fraction de grains connectés  $f_{AMw}$  par :

$$f_{AMw} = \frac{Q_0}{Q_{th\acute{e}orique}} = \frac{Q_0}{170}$$
(12)

 $\mathbf{NB}$ : basée sur la valeur théorique 170mAh/g,  $f_{AMw}$  n'atteindra jamais la valeur de 100% et ce même si tous les grains étaient efficacement connectés : la poudre de LiFePO<sub>4</sub> utilisée dans cette étude comprend en effet des impuretés (de 10 à 15%m) qui sont donc électrochimiquement inactives, ainsi qu'un enrobage de carbone (~3%m). La quantité 1- $f_{AMw}$  va

<sup>[120]</sup> M. G. Lazarraga, S. Mandal, J. Ibanez, J. M. Amarilla, J. M. Rojo, J. Power Sources, 115 (2003) 315-322

<sup>[121]</sup> K. Zaghib, J. Shim, A. Guerfi, P. Charest, K.A. Striebel, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) A207-A210

<sup>[122]</sup> D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, V. Gaudefroy, D. Guyomard, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) A17-A21

<sup>[123]</sup> E. Ligneel, B. Lestriez, A. Hudhomme, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A235-A241

inclure ces impuretés ainsi que l'enrobage de carbone, et peut être perçue comme la somme de la fraction de grains non connectés et de la fraction des grains inactifs.

**NB** : Ce raisonnement suppose également que la capacité d'insertion est égale à celle de désinsertion dans les mêmes conditions de décharge que de charge. En pratique, il est à noter que ce n'est pas strictement le cas, une irréversibilité d'environ 5% étant toujours observée au premier cycle, probablement due à une réaction de passivation à la surface de l'électrode.

#### II. 4. 2. Effet de la formulation et de la mise en oeuvre

La Figure 43 montre que  $Q_0$  et  $f_{AMw}$  diminuent avec l'augmentation de la quantité de liant introduite dans la formulation (Figure 43a), augmentent avec la masse active de LiFePO<sub>4</sub> (Figure 43b) et sont indépendantes de la porosité de l'électrode composite jusqu'à un certain grammage limite (existence d'une porosité optimale pour les électrodes très épaisses - Figure 43c).



La décroissance de  $Q_0$  avec l'augmentation en proportion de liant peut être facilement associée à l'isolation électronique ou ionique de certains grains de matière active, due à l'excès de liant dans l'électrode [122,124] (formation d'une couche de polymère à la surface des grains - cf. images MET Figure 31).

<sup>[124]</sup> G. Liu, H. Zheng, S. Kim, Y. Deng, A.M. Minor, X. Song, V.S. Battaglia, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) A887-A892

L'augmentation de  $Q_0$  avec l'épaisseur de l'électrode pour une porosité donnée peut, elle, être attribuée à l'obtention d'une morphologie d'électrode plus homogène en termes de contacts, qui résulterait d'une densification plus homogène pour les électrodes épaisses [125,126]. Cette interprétation est déduite de la Figure 43c qui montre bien une indépendance de  $Q_0$  avec la porosité pour les électrodes d'épaisseur moyenne mais une évolution de ce paramètre pour les électrodes épaisses.

Cette variation de  $Q_0$  avec la porosité dans le cas des électrodes épaisses peut être expliquée par le fait que la densification de l'électrode permet de rapprocher les particules de carbone des particules de matière active et donc de relier des grains qui n'étaient préalablement pas en contact avec le réseau de percolation. Cependant, une densification trop intense rend inaccessibles certains pores et déconnecte ainsi des grains de matière active vis-à-vis de l'électrolyte liquide. Un optimum de porosité est donc mis en évidence pour ces électrodes.

## II.5. Paramètre k

Comme précisé précédemment, le paramètre k est une constante qui prend en considération la diminution de la capacité restituée par l'accumulateur, avec l'augmentation du régime de décharge. k caractérise donc la réponse du système en puissance. Par définition,  $Q=Q_0-k \cdot I_m$ : plus la valeur de k est petite, plus la chute de capacité est faible et meilleure est la tenue en puissance.

Se basant sur la fraction de grains réellement connectés, on définit le courant spécifique réel de décharge  $I_{m,réel}$  et le paramètre  $k_{réel}$  selon :

$$I_{m,r\acute{e}el} = \frac{I_m}{f_{AMw}}$$
(13) et  $k_{r\acute{e}el} = \frac{k}{f_{AMw}}$ (14)

D'après Srinivasan et Newman [75], k est une indication des limitations dues au transport du lithium dans les grains de matière active (diffusion en phase solide associée au biphasage du matériau lors de l'insertion du Li selon le modèle shrinking core). Cette vision de k a été largement acceptée par la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Cependant, pour les matériaux  $V_2O_5$  [118], graphite [127,128] et LiCoO<sub>2</sub> [129], il a été montré que les limitations à hauts régimes de courant sont avant tout liées au transport des ions lithium dans la porosité de l'électrode composite. Récemment, la même interprétation a été proposée par Yu *et al.* [108] et Johns *et al.* [80] pour des électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub>. Ces auteurs ont apporté les preuves que l'étape limitante, pour un LiFePO<sub>4</sub> dont la taille des particules ne dépasse pas 1µm, est bien la diffusion des ions Li<sup>+</sup> dans l'électrolyte liquide logé dans la porosité de l'électrode.

<sup>[125]</sup> A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin, Carbon 40, (2002) 2801-2815

<sup>[126]</sup> N. Probst, E. Grivei, *Carbon* 40, (2002) 201-205

<sup>[127]</sup> K. Sawai, T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A674

<sup>[128]</sup> H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, P. Novak, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A474

<sup>[129]</sup> D. E. Stephenson, E. M. Hartman, J. N. Harb, D. R. Wheeler, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A1146-A1155
#### II. 5. 1. Effet de la mise en œuvre

L'influence de la porosité sur  $k_{réel}$  est très nette sur la Figure 44 : la perte de capacité associée à l'augmentation du régime peut être minimisée et les meilleures performances d'électrodes sont obtenues pour la plage de porosité [30-35%]. Cet intervalle de porosité assure le meilleur compromis entre conductivités électronique et ionique. En effet, le calandrage, en augmentant la compacité de l'électrode, améliore le réseau de percolation électronique et, en diminuant l'épaisseur de l'électrode, il réduit la longueur du chemin que les ions Li<sup>+</sup> doivent parcourir. Un calandrage trop important va en revanche conduire à des limitations ioniques supplémentaires dues à l'obstruction de certains des pores vis-à-vis de l'électrolyte liquide.



L'impact du grammage sur  $k_{réel}$  est également visible sur cette figure et l'effet de la porosité est d'autant plus marqué que l'électrode est épaisse. En d'autres termes, plus l'électrode est épaisse, plus  $k_{réel}$  est sensible à la variation de porosité (cloche qui se resserre) et plus il est dommageable en terme de performances de ne pas être à l'optimum de porosité.

#### II. 5. 2. Origine de k

Afin de statuer sur l'origine de k (~ $k_{r\acute{e}el}$ ), ses variations en fonction du régime de décharge pour différentes valeurs de porosité sont présentées sur la Figure 45. La Figure 45a tient uniquement compte des régimes lents ( $\leq C/10$ ) pour déterminer  $k_{r\acute{e}el}$  par régression linéaire de Q=f(I<sub>m</sub>) (Figure 41) alors que pour tracer la Figure 45b, les régimes allant de C/10 à 2C ont été considérés.



 Figure 45 : k<sub>réel</sub> en fonction de l'épaisseur d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> à différentes porosités (%p) et à différents régimes de décharges

 (a) faibles régimes : C/50→C/10, (b) régimes élevés : C/10→2C

**NB** : On peut remarquer sur la Figure 45, que  $k_{r\acute{e}el}$  qui traduit la capacité récupérée en fonction du régime de décharge, est plus élevé dans la plage de courants faibles C/50 à C/10 (Figure 45a :  $k_{r\acute{e}el\ min} \sim 0,45h$ ) que pour la plage de courants plus forts C/10 à 2C (Figure 45b :  $k_{r\acute{e}el\ min} \sim 0,15h$ ). Ce résultat est à relier à la diminution observée des valeurs de résistances de l'électrode avec l'augmentation du régime de décharge qui sera discutée plus tard.

Comme mentionné précédemment, les limitations d'une électrode à régime lent sont principalement attribuées à la diffusion du lithium à l'intérieur des particules de matière active [84], alors qu'à hauts régimes de courant, elles sont plus probablement dues au transport des ions Li<sup>+</sup> dans l'électrolyte piégé dans la porosité de l'électrode, selon Yu [108] et Johns [80]. En effet, à hauts régimes la quantité d'ions lithium présents dans l'électrolyte imprégné dans l'électrode n'est pas suffisante pour décharger toutes les particules de matière active. La surface des grains doit donc être approvisionnée par des ions supplémentaires provenant de l'électrolyte non imprégné dans l'électrode.

En accord avec ces postulats, à faibles régimes ( $\leq C/10$ ) et pour des épaisseurs d'électrodes inférieures à 100µm (Figure 45a), k<sub>réel</sub> est indépendant de la porosité et de l'épaisseur d'électrode. Dans ces conditions, où l'on s'affranchit des problèmes de diffusion des ions Li<sup>+</sup> dans l'électrolyte, k<sub>réel</sub> semble bien être représentatif de la diffusion du lithium dans les grains de matière active et ne dépendrait donc que de la taille des particules primaires de LiFePO<sub>4</sub> [84].

Le coefficient de diffusion du lithium dans le matériau actif  $D_{MA}$  peut alors être estimé par la relation [108] : r = 75nm : rayon moyen des particules

 $D_{MA} = \frac{4rM}{\pi^2 nFA\rho} \cdot \frac{Q_0}{k}$ (15) avec :  $M = 157.8g/mol : masse molaire du LiFePO_4$ n = 1 : nombre d'électrons échangésF = 96500C : constante de Faraday $A = 16.8m^2/g : surface BET du LiFePO_4$  $\rho = 3.57g/cm^3 : masse volumique du LiFePO_4$ 

En prenant en compte les électrodes pour lesquelles  $k_{réel}$  est indépendant de l'épaisseur d'électrode (=contribution du MA),  $D_{MA}$  vaut 2,5·10<sup>-15</sup>cm<sup>2</sup>/s. Cette valeur s'accorde avec les

résultats de la littérature obtenus par voltammétrie cyclique  $(3 \cdot 10^{-15} - 14 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s} [130])$ , par spectroscopie d'impédance  $(40 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s} [131])$ , par modélisation empirique  $(80 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s} [75])$  ou par titration galvanostatique (GITT)  $(0, 2 \cdot 10^{-15} - 18 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s} [132])$ .

NB: Le paramètre  $k_{réel}$  pourrait également dépendre de la porosité interne aux agglomérats de LiFePO<sub>4</sub> qui n'est pas affectée par le calandrage (Figure 34b), comme le prévoient Dominko *et al.* [133].

Si l'épaisseur d'électrode augmente (Figure 45a) ou si le régime de décharge s'intensifie (Figure 45b), une limitation supplémentaire entraine une rapide variation de k et donc une chute des performances de l'électrode. La variation linéaire observée sur la Figure 45b entre le temps k et le carré de l'épaisseur de l'électrode  $L^2$  est caractéristique d'un système diffusif, s'agissant ici de la diffusion des ions  $Li^+$  dans l'électrode composite.

Le coefficient de diffusion dans une électrode poreuse est donné par l'expression [134,135] :

$$D_{eff} = D_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha} \tag{16}$$

Où -  $D_0$  est le coefficient de diffusion intrinsèque de l'électrolyte liquide

- $\epsilon$  est la porosité de l'électro de remplie par l'électrolyte
- $\alpha$  est le coefficient de Bruggeman qui dépend de la tortuosité de l'électrode et qui est évalué expérimentalement dans la plage 1,5-5 [134,135]

En combinant cette dernière équation et  $k = L^2/3 \cdot D_{eff}$  (cf. Eq. (11)), on peut exprimer k<sub>ionic</sub> qui représente la contribution des limitations dues au transport des ions selon :

$$k_{ionic} = \frac{L^2}{3 \cdot D_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}} \tag{17}$$

Des recherches récentes font état d'un coefficient de diffusion théorique  $D_0$  compris entre 2 et  $4 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$  pour l'électrolyte EC/DMC 1/1 pour des concentrations en LiPF<sub>6</sub> allant de 1M à zéro [136]. Concernant l'électrolyte EC/DEC 1/1 1M LiPF<sub>6</sub> utilisé dans cette étude,  $D_0$  vaut  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$  [137]. On peut voir sur la Figure 45b que les valeurs expérimentales de  $k_{\text{réel}}$  sont bien approximées si l'on considère  $D_0=1,5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha=3,8$  et une légère variation de l'équation précédente par l'introduction d'une constante  $k_e$  dépendante de la porosité :

$$k_{r\acute{e}el} = \frac{L^2}{3 \cdot D_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}} + k_e \tag{18}$$

Cette équation retranscrit bien l'augmentation brutale de  $k_{r\acute{e}e}$  pour des valeurs de porosité inférieures à la porosité optimale.

<sup>[130]</sup> D. Y. W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A253

<sup>[131]</sup> S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, J. Santos-Peña, Recent Research Developments in Electrochemistry, vol. 8, TRN Ed., Kerala, India (2005)

<sup>[132]</sup> P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Solid State Ionics, 148 (2002) 45

<sup>[133]</sup> R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A858

<sup>[134]</sup> K. K. Patel, J. M. Paulsen, J. Desilvestro, J. Power Sources, 122 (2003), 144

<sup>[135]</sup> I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghib, J. Power Sources, 188 (2009), 592-600

<sup>[136]</sup> A. Nyman, M. Behm, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6356

<sup>[137]</sup> S. G. Stewart, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) F13-F16

Sur la Figure 46a, les valeurs expérimentales de  $k_{r\acute{e}el}$  sont confrontées aux valeurs de  $k_{ionic}$  calculées d'après l'Eq. (17). Le paramètre  $k_e$ , défini par la différence entre  $k_{r\acute{e}el}$  et  $k_{ionic}$ , est présenté Figure 46b en regard de la résistivité  $\rho_e$  de l'électrode sèche, mesurée par spectroscopie d'impédance à sec (cf. annexe 3).



Figure 46 : comparaison entre (a) les valeurs expérimentales  $k_{réel}$  (symboles creux) et les valeurs  $k_{ionic}$ théoriques (symboles pleins) pour trois grammages d'électrodes différents

et (b) valeurs de  $k_e$  pour ces trois grammages considérés vs. la résistivité électronique  $\rho_e$  apparente pour une électrode de grammage 3,5mAh/cm<sup>2</sup> - électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>

La superposition de  $k_{réel}$  et  $k_{ionic}$  pour les porosités comprises entre 28 et 32% (Figure 46a) prouve que les performances de l'électrode sont, dans cette plage de porosité, limitées par la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte de l'électrode. Pour les électrodes moins denses (porosités de 45 et 63%), les valeurs élevées de  $k_{réel}$  par rapport à  $k_{ionic}$  soulignent les importantes limitations supplémentaires, probablement attribuables à une mauvaise conductivité électronique de l'électrode (valeur élevée de  $k_e$  associée). Le réseau de percolation électronique est en effet censé être optimisé pour les électrodes de porosités faibles grâce à l'effet combiné d'une densité élevée, de l'enrobage de carbone des grains de matière active et de la bonne dispersion du CB dans l'électrode.

Porcher *et al.* [57] ont par ailleurs montré que des limitations électroniques (dues à une mauvaise dispersion du CB dans leur étude) menaient à de mauvaises performances en puissance ( $k_{réel}$  plus élevé).

Il est également intéressant de voir que le paramètre  $k_e$  et la résistivité électronique  $\rho_e$ , qui diminue lorsque la densification de l'électrode augmente comme observé usuellement pour les électrodes composites [138,139], varient de façon similaire avec la porosité (Figure 46b). On a confirmation que  $k_e$  est apparenté aux limitations électroniques de l'électrode.

La Figure 47 illustre l'effet des différentes limitations, ioniques ou électroniques, sur le profil des courbes de décharge : le plateau de potentiel est en effet plus bas pour les électrodes à 44 et 62% de porosité ce qui est signe d'une polarisation plus importante de l'électrode et révèle des limitations électroniques. A l'inverse, l'électrode à 28% de porosité présente une faible polarisation, *i.e.* de faibles limitations électroniques, mais la capacité restituée est sévèrement affectée (x  $\searrow$ ), par des limitations ioniques dans le cas présent.

<sup>[138]</sup> D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, V. Gaudefroy, D. Guyomard, J. Power Sources, 157 (2006) 438-442.

<sup>[139]</sup> D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A679-A688



Figure 47 : courbes de décharge à régime C d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $LiFePO_4$  de différentes porosités  $(1,8mAh/cm^2)$ 

#### II.6. Polarisation de l'électrode

L'étude du paramètre k prouve que les limitations en puissance d'une électrode à base de  $LiFePO_4$  sont principalement imputables aux restrictions de transport des ions  $Li^+$  dans la porosité de l'électrode et des électrons le long des chemins conducteurs. La polarisation dans son ensemble est à considérer pour les électrodes devant satisfaire de bonnes performances en puissance [140].

Les différentes contributions possibles à cette chute du potentiel sont (i) le réseau électronique (résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant, résistance du réseau CB / polymère, résistances de contact entre le réseau CB / polymère et les grains de MA et les résistances électroniques de l'enrobage de carbone des grains de matière active), (ii) le réseau ionique (réseau de pores de l'électrode remplis par l'électrolyte liquide), (iii) les résistances dues à la cinétique de la réaction de transfert de charges (interface liquide / solide), et pour finir, (iv) la résistance à la diffusion en phase solide dans les grains de matière active [77,75,108,117,140].

A ce jour, aucune méthode aisée n'existe pour discriminer le rôle des contributions électronique et ionique, des contributions du matériau actif lui-même dans la polarisation globale d'une électrode à base de LiFePO<sub>4</sub>. C'est ce que vise à éclairer l'étude des paramètres  $R_0$  et  $R_x$ , définis à l'origine par Prosini [77], en fonction du régime de décharge, du grammage des électrodes et de la porosité.

#### II. 6. 1. Etude bibliographique

Prosini postule que  $R_0$  est reliée à la résistance de l'électrolyte et à la résistance au transfert des charges [77]. S'appuyant sur le modèle shrinking core [22,77] pour décrire l'insertion / désinsertion du lithium dans les grains de matière active, Prosini et Roscher *et al.* [77,117],

<sup>[140]</sup> Y.S. Chen, C.C. Hu and Y.Y. Li, J. Appl. Electrochem., 40 (2010) 277

associent  $R_x$  à la résistance à la diffusion en phase solide qui augmenterait progressivement au cours de l'insertion.

Selon Srinivasan et Newman,  $R_0$  est attribuée à la résistance de contact à l'interface électrode composite / collecteur de courant et à la résistance des réseaux électronique et ionique.  $R_x$  est, elle, associée à la résistance de la matrice et à la résistance de la réaction dans le cas d'électrodes de faibles conductivités électroniques. Ces résistances vont augmenter avec la profondeur de décharge puisqu'au fur et à mesure de la réaction d'insertion, les électrons empruntent des chemins de plus en plus résistifs sur des distances de plus en plus importantes pour accéder aux grains de matériaux actifs.

Dans le modèle de décharge proposé par Stephenson *et al.* [141], l'augmentation de la polarisation avec l'état d'avancement de la réaction  $(R_x)$  est expliquée par l'architecture de l'électrode : les particules de matière active moins bien connectées au réseau CB / polymère vont nécessiter des surtensions plus importantes pour se charger ou se décharger dans un intervalle de temps donné. A hauts régimes de courant, la diminution des ions Li<sup>+</sup> présents dans l'électrolyte liquide imprégné dans la porosité de l'électrode composite va contribuer à l'augmentation des surtensions.

Les résultats expérimentaux de Yu *et al.* [108] montrent quant à eux clairement que le positionnement du plateau de potentiel (qui dépend de  $R_0$ ) est (i) indépendant d'une modification de l'électrolyte et donc indépendant de la conductivité ionique ; alors qu'il (ii) est sévèrement affecté pour des électrodes de densités faibles qui présentent donc des contacts électroniques non optimisés au niveau de l'interface électrode / collecteur de courant et au niveau de l'interface CB/CB et CB/MA. En parallèle, leurs résultats soulignent également que la pente du plateau des courbes de décharge ( $R_x$ ) est influencée par la nature de l'électrolyte. Un électrolyte moins conducteur est synonyme d'une pente plus marquée (augmentation de  $R_x$ ). Empiriquement,  $R_0$  serait donc reliée au transport des électrons dans l'électrode composite le long des chemins de percolation pour atteindre les particules de MA, et  $R_x$  dépendrait du transport des ions dans l'électrolyte liquide.

Dans ses travaux sur les résistances d'électrodes, Gaberscek dissocie deux cas, selon que la réaction d'insertion / désinsertion est plus lente (cas 1) ou plus rapide (cas 2) que le transport dans l'électrode des électrons et des ions en direction ou provenant des particules de matière active [83,84,85,142].

✓ Dans le premier cas (MA limitant), en supposant que chaque particule est parfaitement connectée aux réseaux électronique et ionique, la résistance R de l'électrode peut être calculée selon [83-85,142] :

$$R = \beta \frac{\rho}{m\sigma} d^2 \tag{19}$$

où m est la masse active,  $\beta$  une constante qui dépend de la géométrie des particules (=1/60 pour des particules de MA sphériques),  $\rho$  la densité du matériau actif, d le diamètre des particules et  $\sigma$  la conductivité totale des particules.

Pour que cette équation puisse être appliquée, il faut (i) si la conductivité électronique des particules de matière active est bien inférieure à la conductivité ionique, que les particules de

<sup>[141]</sup> D.E. Stephenson, E.M. Hartman, J.N. Harb, D.R. Wheeler, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A1146

<sup>[142]</sup> M. Gaberscek, J. Jamnik, Solid State Ionics, 177 (2006) 2647

MA soient enrobées d'une couche de carbone conductrice perméable aux ions Li<sup>+</sup> de l'électrolyte environnant ou (ii) si la conductivité ionique des particules de matière active est bien plus faible que la conductivité électronique, que la totalité de la surface des particules de MA soit mouillée par l'électrolyte liquide (=distribution des charges les plus lentes tout autour des particules pour compenser leur faible vitesse de déplacement dans les grains de matière active). Dans notre cas, cette équation est effectivement valide puisque nos particules de MA sont enrobées de carbone et présentent une porosité ouverte [109].

La proportionnalité inverse de la résistance avec la masse active (Eq. (19)) est attendue lorsque toutes les particules sont parfaitement connectées au collecteur de courant et à l'électrolyte (=pas de limitations de l'environnement). Cette proportionnalité inverse sous entend également que toutes les particules sont électrochimiquement actives et qu'elles insèrent / désinsèrent le lithium simultanément, mécanisme qui est toujours au centre de débats auprès de la communauté [74,79,81].

✓ Dans le deuxième cas proposé par Gaberscek (transport dans l'électrode limitant), les limitations sont cette fois majoritairement dues aux réseaux de percolation électronique et ionique. La résistance totale d'électrode est alors censée augmenter proportionnellement avec la masse active (et donc avec l'épaisseur) d'électrode puisque les chemins empruntés par les charges vont être d'autant plus résistifs que l'électrode est épaisse. Le déplacement des électrons et des ions est simultané le long de leurs chemins conducteurs respectifs et la vitesse globale de transport des charges de leurs réservoirs aux particules, va donc être déterminée par les charges les plus lentes dans l'électrode composite.

Afin de vérifier leurs équations, Gaberscek *et al.* mesurent la résistance d'électrode comme étant le rapport de la polarisation sur le courant à une profondeur de décharge donnée (DOD=50%) [83]. A courants faibles (<C/2) où la contribution de l'environnement des particules de MA est à priori négligeable, la résistance se conforme effectivement à l'Eq. (19) confortant ainsi leur hypothèse que R<sub>0</sub> reflète la réaction d'insertion / désinsertion. Aux courants plus élevés, où l'effet de l'environnement doit prédominer, la résistance totale de l'électrode mesurée par Gaberscek *et al.* est indépendante de la masse active. On a un effet combiné du matériau actif et du transport des charges à l'extérieur des particules de matière active.

On peut préciser que Gaberscek *et al.* ont observé une diminution de la résistance totale avec l'augmentation du régime de décharge pour une électrode donnée, ainsi qu'une proportionnalité entre la résistance et la taille des particules élevée au carré [84].

Après ce passage en revue des différentes interprétations de la polarisation données dans la littérature, l'évolution des résistances  $R_0$  et  $R_x$  est étudiée séparément dans la suite de ce chapitre, suivant différents paramètres d'électrodes.

#### II. 6. 2. Résistance $R_0$

La Figure 48 qui présente l'évolution de  $R_0$  avec la masse active et avec le courant (~ régime de décharge), corrobore les résultats de Gaberscek *et al.*. En effet,  $R_0$  est inversement proportionnelle à la masse active à courants faibles (C/10-C/5), et donc représentative de la

réaction d'insertion au sein du matériau actif.  $R_0$  ne dépend alors que de la conductivité du MA et de la taille des particules selon l'Eq. (19). Aux plus hauts régimes (C/2-C),  $R_0$  augmente linéairement avec la masse, les limitations sont alors majoritairement imputables à l'environnement des grains de matière active, c'est-à-dire aux réseaux de percolation électronique et ionique dont la longueur augmente avec l'épaisseur de l'électrode.



Figure 48 :  $R_0$  en fonction de (a) la masse active pour différents régimes de décharge et (b) du régime de décharge pour trois grammages d'électrodes différents électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> - 30-35% de porosité

De plus, la Figure 48 met en exergue la réduction de  $R_0$  avec l'augmentation du régime de décharge pour une électrode donnée. Ce phénomène suggère une augmentation de la conductivité des particules de matière active avec le régime de courant (Eq. (19)).

La quantité  $R_0 \times m$ , m étant la masse active de matériau dans l'électrode, est représentée en fonction du courant sur la Figure 49a pour différents grammages d'électrodes. Ces courbes peuvent être superposées en soustrayant un terme  $R_{0inf} \times m$  dont l'origine sera discutée plus tard (Figure 49b). Après soustraction de ce terme, ( $R_0 - R_{0inf}$ )  $\times m$  est constante à un régime donné, la résistance  $R_0 - R_{0inf}$  varie donc inversement avec la masse quel que soit le régime de décharge considéré.



Figure 49 : (a) résistance normalisée  $R_0 \times m$  et (b) résistance normalisée  $R_0 \times m$  déplacée verticalement par  $R_{0inf} \times m$  en fonction du courant spécifique pour trois grammages d'électrodes différents électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> - 30-35% de porosité

De même, pour des électrodes de différentes porosités, les courbes  $R_0 \times m = f(I_m)$  (en insert Figure 50) peuvent être corrigées par un terme constant  $R_{0inf} \times m$  pour donner une courbe maitresse (Figure 50). Un léger écart à la tendance globale est observé pour les électrodes de porosités 62-63%.



Figure 50 : résistances normalisées R<sub>0</sub> × m (en insert) déplacées par R<sub>0inf</sub> × m en fonction du courant spécifique pour des électrodes de différentes porosités (%p) et pour deux grammages différents
(a) 1,8mAh/cm<sup>2</sup> et (b) 3,5mAh/cm<sup>2</sup> - électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>

Dans tous les cas une diminution de la contribution (R<sub>0</sub> - R<sub>0inf</sub>) × m avec l'augmentation du régime de décharge est observée ce qui suggère clairement une augmentation de la conductivité des particules de matière active avec l'augmentation du régime. En remplaçant R<sub>0</sub> par R<sub>0</sub> - R<sub>0inf</sub> dans l'Eq. (19), la conductivité totale des grains de matière active peut être estimée avec  $\rho=3,57$ g/cm<sup>3</sup> et d=150nm : (R<sub>0</sub> - R<sub>0inf</sub>)×m =  $\beta \frac{\rho}{\sigma} d^2$  (19b)

Elle augmente linéairement pour des régimes de décharge allant de C/10 à 10C et varie de  $2\cdot10^{-12}$ S/cm à  $1\cdot10^{-10}$ S/cm au cours de l'insertion du lithium dans la structure de Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (Figure 51). Dans un article récent, Zaghib *et al.* mesurent  $1\cdot10^{-10}$ S/cm pour la conductivité du LiFePO<sub>4</sub> (mesure de  $\sigma_{dc}$  sur une pastille frittée) [143].



L'insertion du lithium dans le  $Li_xFePO_4$  fait intervenir plusieurs étapes : (i) l'injection simultanée des ions et électrons à la surface des particules de matière active, (ii) la diffusion des charges en phase solide et (iii) la réaction de transformation FePO<sub>4</sub>/LiFePO<sub>4</sub> [74,79,81,144].

<sup>[143]</sup> K. Zaghib, A. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C.M. Julien, Chem. Mater., 19 (2007) 3740

<sup>[144]</sup> G.Y. Chen, X.Y. Song, T.J. Richardson, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) A295

La conductivité électronique des grains de LiFePO<sub>4</sub> est plus élevée que la conductivité ionique [145] et le transport des électrons s'effectue selon un mécanisme de conduction attribué à un saut de polarons [143]. La conductivité électronique est donc de la forme  $\sigma \propto c \times (1 - c)$ , où c est la concentration en polarons Lorsque c est petit, la conductivité  $\sigma$  devient proportionnelle à c et la variation de la conductivité électronique avec la concentration en polarons est linéaire. Or il y a interaction entre le déplacement des électrons et celui des ions (neutralité du système) [146,147]. De l'augmentation de la conductivité électronique découle donc simultanément une amélioration de la conductivité ionique [143,148]. Lorsque le régime de décharge augmente, la concentration instantanée de charges au niveau de l'interface réactionnelle augmente (nombre de charges acheminées dans un intervalle de temps donné augmente), augmentant ainsi la concentration en polarons et favorisant donc la cinétique globale de la réaction d'insertion.

La résistance  $R_{0inf}$  est présentée, Figure 52a, en fonction du grammage d'électrode et comparée à la résistance électronique transversale  $R_e$  et à la résistance ionique  $R_i$ . Sur la Figure 52b, les variations de  $R_{0inf}$ , de la résistivité électronique de l'électrode non imprégnée  $\rho_e$  et de la résistivité ionique  $\rho_i$  sont étudiées en fonction de la porosité.

R<sub>e</sub> est déterminée par une mesure deux pointes et  $\rho_e$  est calculée selon  $R_e = \rho_e \times e / S$  où e est l'épaisseur de l'électrode et S sa surface (cf annexe 3). R<sub>i</sub> et  $\rho_i$  sont, elles, calculées d'après les formules respectives  $R_i = \rho_i \times e / S$  et  $1/\rho_i = \sigma_{i0} \times \epsilon^{\alpha}$  [149] avec  $\sigma_{i0}$  la conductivité de l'électrolyte liquide (0,0078S/cm [150]),  $\epsilon$  la porosité de l'électrode remplie d'électrolyte, et  $\alpha$  le coefficient de Bruggeman, égal à 3,8 dans notre cas (cf. II. 5. 2. p61).



Figure 52 : (a)  $R_{0inf}$  en fonction du grammage d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $LiFePO_4$ de porosité 33%, comparée à  $R_e$  et  $R_i$ , les résistances respectivement électronique et ionique et (b)  $R_{0inf}$  en fonction de la porosité pour deux grammages d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $LiFePO_4$  ( $\blacksquare$  : 1,8mAh/cm<sup>2</sup>,  $\blacktriangle$  : 3,5mAh/cm<sup>2</sup>) comparée aux résistivités électronique  $\rho_e$  (en rouge) et ionique  $\rho_i$  (en vert)

<sup>[145]</sup> C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A913

<sup>[146]</sup> C. Wagner, Z. Elektrochem., 39 (1933) 543

<sup>[147]</sup> W. Weppner, R.A. Huggins, J. Solid State Chem., 22 (1977) 297

<sup>[148]</sup> C. Benoit, S. Franger, J. Solid State Electrochem., 12 (2008) 987

<sup>[149]</sup> K.K. Patel, J.M. Paulsen, J. Desilvestro, J. Power Sources, 122 (2003)144

<sup>[150]</sup> I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler, J. Power Sources, 188 (2009) 592

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus par Yu *et al.* [108], et sur l'évolution de  $R_{0inf}$  vis-à-vis des grandeurs caractéristiques de nos électrodes, on peut arguer que le terme  $R_{0inf}$  représente la contribution du réseau électronique.

Sur la Figure 52a,  $R_{0inf}$  et  $R_e$ , la résistance électronique de l'électrode, évoluent de façon similaire. Les ordres de grandeur sont cependant très différents mais s'expliquent par le fait que la contribution du réseau électronique (caractérisée par  $R_{0inf}$ ) prend en compte la résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant [151], la résistance du réseau CB / polymère [152], les résistances de contact entre ce dernier réseau et les grains de MA qui dépendent de la mise en œuvre de l'électrode [57,122,153,154,155] et enfin, la résistance de l'enrobage de carbone des grains de matière active [156] ; alors que  $R_e$  est principalement influencée par l'interface électrode / collecteur de courant et le réseau de CB / polymère qui court-circuite les contacts entre ce réseau et les particules de MA [103].

Sur la Figure 52b, l'augmentation nette de  $R_{0inf}$  avec la porosité conforte notre interprétation de ce terme puisque le réseau électronique est optimisé pour des densités d'électrode élevées. En effet, on peut observer sur cette même figure l'augmentation de la résistivité électronique avec la porosité. A l'inverse, la conductivité ionique est favorisée pour les porosités élevées qui permettent à l'électrolyte de bien imprégner l'électrode [157].

Ainsi, on peut exprimer  $R_0$  sous la forme d'une somme de termes selon :

$$R_0 = R_{0\,\text{inf}} + \frac{1}{60m} \frac{\rho}{\sigma} d^2$$
(20)

- Où  $R_{0inf}$  représente la contribution du réseau électronique, *i.e.* la combinaison de la résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant, la résistance du réseau CB / polymère, les résistances de contact entre ce réseau et les particules de MA et la résistance de l'enrobage de carbone
  - l'autre terme correspondant à la contribution du matériau actif.

 $\mathbf{NB}$ :  $R_0$  est déterminée par l'extrapolation du plateau de potentiel des courbes E = f(x) pour les capacités restituées nulle *i.e* x=0 dans Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (Figure 42a). Ainsi, toute variation de la conductivité électronique ou ionique des particules de matière active avec l'insertion du lithium dans la structure des grains ne pourra être capturée par ce paramètre.

<sup>[151]</sup> M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Solid State Lett.*, 11 (2008) A170

<sup>[152]</sup> D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A679

<sup>[153]</sup> R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, S. Pejovnik, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4 (2001) A187

<sup>[154]</sup> G. Liu, H. Zheng, A.S. Simens, A.M. Minor, X. Song, V.S. Battaglia, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A1129

<sup>[155]</sup> M. Smith, R.E. Garcia, Q.C. Horn, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A896

<sup>[156]</sup> J.D. Wilcox, M.M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A389

<sup>[157]</sup> Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, A.M. Sastry, J. Power Sources, 195 (2010) 2851

#### II. 6. 3. Résistance $R_x$

La résistance  $R_x$  ne présente pas du tout la même évolution que  $R_0$  avec l'augmentation du grammage des électrodes (Figure 53). Les comportements sont même diamétralement opposés puisque  $R_x$  est indépendante de la masse des électrodes à courants faibles et croît rapidement à courants forts (Figure 53). Ces observations suggèrent pour  $R_x$  une contribution de l'environnement des grains de matière active. En effet,  $R_x$  ne varie qu'à régimes de courant élevés où l'étape limitante de la réaction d'insertion / désinsertion est associée au transport des charges à l'extérieur des particules de MA (cas 2). L'augmentation de  $R_x$  avec la masse de l'électrode est en accord avec l'augmentation de la longueur des chemins de conduction dans une épaisseur croissante d'électrode.



Figure 53 :  $R_x$  en fonction de (a) la masse active pour différents régimes de décharge et (b) du régime de décharge pour trois grammages d'électrodes différents électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> - 30-35% de porosité

Avec l'augmentation du régime de décharge, la vitesse de transport des ions lithium dans l'électrolyte liquide devient limitante. La réaction du transfert de charge à l'interface électrolyte / électrode étant plus rapide que l'acheminement des ions Li<sup>+</sup> à cette interface, la concentration locale en sels de lithium de l'électrolyte diminue, entrainant ainsi une augmentation de  $R_x$ . Pour les régimes très élevés, la stabilisation de  $R_x$  dès 2C ( $I_m=340mA/g$ ), voire sa décroissance à partir de 5C ( $I_m=850mA/g$ ), peut s'expliquer par l'activation d'un effet Joule à de tels

La résistance  $R_x$  est également fortement influencée par la porosité de l'électrode (Figure 54), ce qui confirme un effet de la structure de l'électrode composite sur ce paramètre.  $R_x$  est minimale pour l'intervalle de porosités 30-40%, qui assure le meilleur compromis entre les conductivités électronique et ionique de l'électrode.

courants qui augmenterait la conductivité ionique de l'électrolyte.



Figure 54 : R<sub>x</sub> en fonction de la porosité pour deux grammages d'électrodes différents (a) à régimes faibles (C/2 pour 1,8mAh/cm<sup>2</sup> et C/5 pour 3,5mAh/cm<sup>2</sup>) et (b) à régimes plus élevés (C pour 1,8mAh/cm<sup>2</sup> et C/2 pour 3,5mAh/cm<sup>2</sup>) - électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>

Comme présenté sur la Figure 52b, la diminution de la porosité engendre une forte augmentation de la résistivité ionique en gênant la circulation des ions dans l'électrolyte des pores. A l'inverse, la résistivité électronique est d'autant plus importante que la porosité est élevée, du fait du faible nombre de contacts dans ces électrodes de faible densité (réseau de percolation électronique non efficace). Ces deux effets ionique et électronique qui interviennent dans  $R_x$  ne sont malheureusement pas décorrélables.

#### II.7. Exemple d'application du nouveau modèle

Ce nouveau "modèle" pour la compréhension des performances électrochimiques est maintenant appliqué à une électrode LiFePO<sub>4</sub> dont la formulation a été légèrement modifiée : aux 5%m de CB habituellement utilisés, sont ajoutés 2,5%m de VGCF. Ces nanofibres de carbone (Vapor Grown Carbon Fiber) ont un diamètre d'environ 150nm et leur longueur peut atteindre la dizaine de µm (5-10µm). Leur surface spécifique de  $13m^2/g$  reste faible par rapport à celle du CB ( $60m^2/g$ ). Il est généralement admis que l'association du CB et des VGCF améliore la conductivité électronique d'une électrode en créant des liaisons supplémentaires dans le réseau de percolation du fait de la structure particulière sous forme de fibres de l'additif carboné VGCF.

#### II. 7. 1. Paramètre k

La modification de l'agent conducteur (action combinée de la teneur et nature de l'additif conducteur) ne modifie pas le comportement des électrodes à base de  $LiFePO_4$  élaborées en voie aqueuse :

- L'optimum de porosité reste inchangé avec l'introduction des VGCF (Figure 55)
- On observe bien une indépendance de  $k_{\rm r\acute{e}el}$  avec l'épaisseur d'électrode pour des électrodes fines et à régimes faibles (contribution du MA Figure 56a) et une variation linéaire de  $k_{\rm r\acute{e}el}$

avec le carré de l'épaisseur lorsque le régime augmente (contribution du transport ionique - Figure 56b).



Figure 56 :  $k_{r\acute{e}el}$  en fonction de l'épaisseur d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> avec 5%C ou 7,5%C - porosité 32-33% (a) faibles régimes :  $C/50 \rightarrow C/10$ , (b) régimes élevés :  $C/10 \rightarrow 2C$ 

L'optimum de porosité étant ici invariant suivant la composition des électrodes (Figure 55), les valeurs de  $k_{réel}$  pour ces électrodes à 5% et 7,5% de carbone sont comparées pour des valeurs de porosités similaires et optimisées (Figure 56). La pente des droites obtenues sur la Figure 56b permet de déterminer la valeur du coefficient  $\alpha$ , caractéristique de la morphologie (tortuosité) des électrodes. La valeur extraite pour les électrodes contenant des VGCF est plus faible : 3,4 contre 3,8 pour une électrode élaborée avec 5% de carbone.

L'addition de VGCF en formulation entraı̂ne une valeur de  $\alpha$  plus faible, vraisemblablement du fait de la formation de pores longilignes dans l'électrode.





La Figure 57 montre que les VGCF améliorent les performances en puissance des électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub>, en réduisant les limitations ioniques à faible porosité ( $k_{ionic 7,5\%C} < k_{ionic 5\%C}$ ) et en réduisant légèrement les limitations électroniques à forte porosité. La toute relative modification des limitations électroniques à forte porosité peut indiquer que c'est l'interface avec le collecteur de courant qui est la plus limitante sur le plan électronique, étant donné que cette interface n'est pas modifiée par l'ajout de fibres.

#### II. 7. 2. Polarisation de l'électrode

Les courbes de décharge, qui détaillent la réponse électrochimique du système à C/10, C et 2C illustrent nettement l'apport des VGCF sur les performances (Figure 58) :



Figure 58 : courbes de décharge à différents régimes d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> avec 5%C ou 7,5%C, (a) 28-30% de porosité et (b) 61-63% de porosité

En faisant abstraction des résultats obtenus à C/10 qui sont faussés par l'utilisation de lots de MA différents présentant des taux d'impuretés différents (Figure 59), les capacités restituées sont en effet bien supérieures lorsque des VGCF entrent dans la composition de l'électrode, phénomène d'autant plus marqué que l'on s'éloigne de l'optimum de porosité (Figure 58b).



Les VGCF favorisent l'établissement du réseau de percolation électronique grâce à la morphologie particulière des fibres et permettent donc d'améliorer les performances, notamment à très hautes porosités. Les fibres contrebalancent en partie l'effet très néfaste de telles porosités sur la réponse en puissance d'une électrode. A faible porosité, les VGCF introduisent des pores longilignes (diminution de la valeur de  $\alpha$ ) qui permettent d'améliorer la diffusion ionique dans l'électrode. Ce résultat n'avait pas été soupçonné jusqu'alors.

De plus, sur la Figure 58a, aux porosités optimisées, on peut voir que la position du plateau  $(R_0)$  de potentiel est invariante selon la teneur et nature en additifs conducteurs, alors que la pente du plateau  $(R_x)$  est plus marquée pour l'électrode contenant uniquement du CB. A l'opposé, sur la Figure 58b aux porosités non optimisées, la pente est cette fois ci stable quelle que soit la formulation et seul le plateau de potentiel est modifié et s'élève en présence de VGCF (=diminution de  $R_0$ ).

Ces observations corroborent déjà en l'état nos interprétations sur l'origine des paramètres  $R_0$  et  $R_x$ , puisque le plateau ( $R_0$ ) est invariant aux porosités faibles pour lesquelles le réseau électronique est établi pour toute électrode contenant du carbone mais sévèrement affecté à porosités élevées en l'absence de VGCF qui favorisent la percolation ; tandis que la pente du plateau ( $R_x$ ) est invariante à porosités élevées et très sensible à la diminution de la porosité, traduisant ainsi une contribution de la diffusion ionique dans l'électrolyte liquide imprégné dans l'électrode composite. Celle-ci n'est pas limitée à hautes porosités (Figure 58b) mais dépend de la morphologie des pores dans une électrode plus dense (Figure 58a) et est donc favorisée par une tortuosité plus faible comme avec les VGCF.

Les courbes de la Figure 60a qui présentent la variation de  $R_0 \times m$  avec le courant spécifique peuvent être superposées en soustrayant pour chaque grammage d'électrodes, la quantité  $R_{0inf} \times$ m: le terme " $R_0$  -  $R_{0inf}$ " suit bien le comportement décrit par Gaberscek et représente la contribution du matériau actif. On retrouve également ici, l'augmentation de la conductivité des particules de matière active avec l'augmentation du régime de décharge tirée de l'Eq. (19) p66 (Figure 60b).



Figure 60 : (a) résistance normalisée  $R_0 \times m$  et (b) conductivité totale des grains de matière active en fonction du courant spécifique pour trois grammages d'électrodes différents (▲ : 2,0mAh/cm<sup>2</sup>, ♦ : 1,3mAh/cm<sup>2</sup>, ■ : 0,5mAh/cm<sup>2</sup>) - 30-35% de porosité électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $LiFePO_4$  avec 7.5%Cen rose : électrode LiFePO4 ne contenant que 5% de CB comme additif conducteur - 1,8mAh/cm<sup>2</sup>

 $R_0$  contient bien la contribution du MA ainsi que la contribution du réseau électronique comme approché avec les courbes de décharge et démontré grâce à la Figure 61 (concordance des variations de R<sub>0inf</sub> et de la résistivité électronique).



Figure 61 :  $R_{0inf}$  (symboles pleins) et résistivités électroniques (symboles creux) en fonction de la porosité pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> avec 5%C et 7,5%C

On peut remarquer sur la Figure 62a que R<sub>0inf</sub> est quasiment indépendant du grammage en présence de VGCF et que ces valeurs sont bien inférieures aux résistances R<sub>0inf</sub> mesurées pour les électrodes à 5% de CB. On peut attribuer ces résultats à des résistances de contact plus faibles car moins nombreuses dans les électrodes contenant des VGCF. En effet, si l'on imagine pour simplifier, une inclinaison à 45 degrés des fibres de carbone d'une dizaine de µm de longueur, il faudra bien moins de fibres (et donc moins de contacts) que de particules de CB (en considérant des agrégats de CB de 150nm) pour traverser l'électrode.



Figure 62 : (a)  $R_{0inf}$  et (b)  $k_e$  en fonction de la capacité surfacique d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> avec 5%C et 7,5%C - porosité 30-35%

Au final,  $R_{0inf}$  caractérise les particules les mieux connectées sur le plan électronique et qui peuvent insérer très rapidement. Ainsi avec l'utilisation des VGCF, les valeurs de  $R_{0inf}$  sont bien plus faibles (Figure 61 et Figure 62a).

Hormis les quelques particules qui sont très bien connectées par l'ajout de fibres de carbone VGCF dans l'électrode, le reste des particules contenues au sein des nombreux agglomérats est principalement dépendant de la conductivité de l'enrobage de carbone des particules de matière active. Du fait de l'architecture d'une électrode classique, les VGCF ont finalement peu d'influence sur ces particules (les plus nombreuses) caractérisées par le paramètre  $k_e$  (Figure 62b).  $k_e$  va essentiellement dépendre de la dimension des agglomérats et de la conductivité de l'enrobage.

Concernant le paramètre  $R_x$ , relié à la diffusion des charges dans l'électrode composite, l'introduction des VGCF est largement bénéfique (Figure 63) par son action sur la création de ponts électroniques supplémentaires mais avant tout par son action sur la morphologie des pores de l'électrode ( $\alpha$  diminue). Les VGCF permettent ainsi de faciliter le déplacement des ions lithium dans des pores moins tortueux, apport d'autant plus intéressant que l'électrode est épaisse et donc que les chemins de diffusion peuvent être longs et alambiqués.





Cette étude complémentaire sur l'effet d'une modification de l'additif conducteur a permis de confirmer nos conclusions tirées des travaux sur les électrodes classiques (5%CB) à base de  $LiFePO_4$ , quant à l'origine des limitations de nos électrodes et la signification physique des paramètres de Prosini.

De plus, elle montre comment cette méthodologie d'analyse peut être utilisée pour comparer facilement des électrodes entre elles à l'aide de ces quatre paramètres  $Q_0$ , k,  $R_0$  et  $R_x$  et en interpréter les différences de performances.

#### II.8. Conclusion

Cette étude réalisée dans le cadre de l'optimisation d'électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> élaborées en milieu aqueux a pour point de départ le modèle phénoménologique proposé par Prosini qui décrit le comportement en décharge du système LiFePO<sub>4</sub>/Li à travers deux équations simples [77].

Nos résultats permettent de donner un sens physique aux paramètres de ce modèle. Ils montrent que  $Q_0$ , la capacité nominale de notre électrode, et  $f_{AMw}$ , la fraction de grains connectés qui en découle, dépendent fortement de la formulation et de la mise en œuvre de l'électrode composite.

Egalement, l'analyse du paramètre k (~ $k_{r\acute{e}el}$ ) permet d'interpréter l'origine des limitations en puissance d'une électrode pour en déterminer l'architecture idéale. En particulier, l'étape de calandrage joue un rôle critique puisque ce travail montre que les limitations dépendent directement de la porosité aux régimes supérieurs à C/10.

- Pour des porosités inférieures à 35%, et quelle que soit l'épaisseur de l'électrode, les performances semblent être principalement affectées par la diffusion des ions Li<sup>+</sup> dans la porosité de l'électrode ou dans la porosité des agglomérats de LiFePO<sub>4</sub>. Si la densification de l'électrode est trop prononcée (porosité< $\sim$ 30%), ces limitations ioniques deviennent rédhibitoires et entraînent une sévère chute des performances.

- Aux porosités élevées (>~40%), des limitations électroniques conséquentes viennent s'ajouter aux limitations ioniques.

L'Eq. (18) proposée,  $k_{r\acute{e}el} = L^2 / 3D_0 \varepsilon^a + k_e$ , représente un outil très utile dans le travail d'optimisation d'une électrode puisqu'elle peut aider à discriminer l'origine des limitations de l'électrode (conductivités électronique et ionique de l'électrode vs. propriétés intrinsèques du MA).

La polarisation d'une électrode peut être décomposée en deux termes :  $R_0$  et  $R_x$ ,  $R_x$  quantifiant l'augmentation de  $R_0$  avec le degré d'insertion du lithium.

-  $R_0$  peut être exprimée comme la somme de la contribution résistive du MA et celle du réseau électronique de l'électrode composite, dénotée  $R_{0inf}$ .

La contribution résistive associée à l'insertion dans le MA est décrite par Gaberscek *et al.*. Elle diminue avec l'augmentation du régime de courant suggérant une augmentation de la conductivité intrinsèque des particules avec l'augmentation du régime de décharge.  $R_{0inf}$  représente la contribution du réseau électronique, *i.e.* la combinaison de (i) la résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant, (ii) la résistance du réseau de carbone (CB/polymère), (iii) les résistances de contact entre ce réseau et les particules de MA (CB/MA) et (iv) la résistance de l'enrobage de carbone. Plus précisément,  $R_{0inf}$  caractérise les particules de MA les mieux connectées.

A régimes lents,  $R_0$  est dominée par la résistance du MA à l'insertion du lithium alors qu'à régimes plus élevés, la conductivité du MA étant augmentée, le transport des électrons le long du réseau de l'électrode devient limitant.

-  $R_x$ , très sensible aux variations de porosité, semble principalement influencée par les résistances des réseaux électronique et ionique de l'électrode, respectivement favorisés par une densité élevée et faible de l'électrode. L'intervalle de porosité 35-40% permet d'optimiser  $R_x$ .



Figure 64 : variation des différents paramètres  $k_{r\acute{e}el}$ ,  $k_{ionic}$ ,  $k_e$ ,  $R_{0inf}$ ,  $R_x$  (à régime C/2) avec la porosité pour une électrode élaborée en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> de capacité 1,8mAh/cm<sup>2</sup> (5%CB) k en symboles pleins, résistances R en symboles creux

La Figure 64 récapitule l'impact des différentes contributions résistives de l'électrode qui s'expriment à travers les paramètres  $k_{réel}$ ,  $k_{ionic}$ ,  $k_e$ ,  $R_{0inf}$  et  $R_x$ . Pour une électrode donnée, on retrouve bien que  $k_{réel}$  correspond à la somme de deux contributions ( $k_{ionic}$  et  $k_e$ ) et varie comme  $R_x$  qui est également la somme de deux contributions (ionique et électronique). Quant à  $R_{0inf}$ , qui varie comme  $k_e$ , elle est bien représentative de résistances électroniques. L'étude sur l'effet d'une modification de la teneur et nature de l'additif conducteur, nous a par ailleurs permis de distinguer l'origine des paramètres  $R_{0inf}$  et  $k_e$  :  $R_{0inf}$  caractérise le réseau électronique des particules les mieux connectées (particules de la couronne des agglomérats directement en contact avec le réseau conducteur électronique) alors que  $k_e$  caractérise l'ensemble des particules.  $k_{ionic}$  permet, quant à lui, de quantifier l'effet de la texture des matériaux et/ou de l'architecture de l'électrode sur la diffusion des ions lithium dans l'électrode.

A travers le paramètre k qui traduit la perte de capacité restituée avec l'augmentation du régime de décharge, et à travers l'étude de la polarisation qui peut être décomposée, les limitations auxquelles une électrode est sujette peuvent être diagnostiquées.

Ces informations précises sur le comportement de nos électrodes en cyclage et sur l'effet des divers facteurs pouvant en influencer les performances, permettent de mieux comprendre les phénomènes qui interviennent au sein de ces électrodes. Elles représentent ainsi un outil précieux pour conduire une optimisation plus rationnelle des électrodes composites.

Cette étude nous a permis d'acquérir de précieuses informations sur le comportement électrochimique des électrodes. Les limitations, sans pouvoir être totalement décorrélées, sont identifiées à travers les paramètres  $Q_0$ , k,  $R_0$  et  $R_x$ .

Un début de diagnostic peut ainsi être avancé quant aux paramètres à améliorer dans nos électrodes (conduction électronique / conduction ionique / architecture d'électrode) et les actions à apporter en conséquence sur la formulation et/ou sur le process utilisé pour mettre en forme ces électrodes peuvent être identifiées.

Les fondamentaux de cette étude reposent sur la modélisation des courbes de décharge d'électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub>, caractérisées par un plateau de potentiel. Le matériau d'électrode négative  $Li_4Ti_5O_{12}$  présentant le même comportement particulier en décharge, il est tentant d'appliquer les résultats obtenus sur le phosphate de fer au titanate.

Après l'étude menée par des moyens d'analyse traditionnels (rhéologie / imagerie / performances), pour conduire l'optimisation d'électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  élaborées en voie aqueuse, le chapitre suivant a également recours à ce modèle développé sur le  $LiFePO_4$  pour analyser les électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ .

### Chapitre III

# Electrodes pour accumulateur Li-ion à base de $Li_4Ti_5O_{12}$ , élaborées en voie aqueuse

#### Sommaire

III.1.	Caracterisation du $Li_4Ti_5O_{12}$	
	III. 1. 1. Synthèse du $Li_4Ti_5O_{12}$	85
	III. 1. 2. Morphologie du $Li_4Ti_5O_{12}$	
III.2.	FAISABILITE DE LA FORMULATION AQUEUSE POUR DES ELECTRODES	A BASE
DE $LI_4$	$_{4}\mathrm{TI}_{5}\mathrm{O}_{12}$	
	III. 2. 1. Analyse du surnageant liquide	89
	III. 2. 2. Analyse de la poudre immergée	
III.3.	Instabilite des encres d'electrodes a base de $Li_4Ti_5O_{12}$	
	III. 3. 1. Sédimentation des particules	
	III. 3. 2. Propriétés rhéologiques des encres	
	III. 3. 3. Imagerie	101
III.4.	SECHAGE DE L'ENCRE	104
III.5.	FORMULATION SEMI-OPTIMISEE	107
	III. 5. 1. Extrait sec	107
	III. 5. 2. Teneur en CMC	107
	III. 5. 3. Nature de la CMC	108
	III. 5. 4. Conclusion	109
III.6.	ETUDES ELECTROCHIMIQUES	110
	III. 6. 1. Réponse du système électrochimique	110
	III. 6. 2. Paramètre $Q_0$	112
	III. 6. 3. Paramètre k	114
	III. 6. 4. Polarisation de l'électrode	121
	III. 6. 5. Comparaison des électrodes à base de $Li_4Ti_5O_{12}$ et de $LiFePO_4$	128
III.7.	CONCLUSION	135

Après avoir étudié la formulation en voie aqueuse du LiFePO<sub>4</sub>, matériau actif d'électrode positive, les travaux sur le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, matériau actif d'électrode négative, ont été engagés.

Le matériau actif  $Li_4Ti_5O_{12}$  a donc été caractérisé et la faisabilité du passage à la voie aqueuse a été évaluée lors d'essais préliminaires, au cours desquels la stabilité du matériau dans l'eau a été étudiée. Une fois cette option validée, les travaux de formulation ont débuté en transposant directement au  $Li_4Ti_5O_{12}$ , la formulation aqueuse optimisée pour le  $LiFePO_4$ . Cette "recette" a donc servi de point de départ.

Les travaux sur les encres d'électrode à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  (notamment en rhéologie) et sur la caractérisation des électrodes enduites (imagerie) ont souligné une instabilité des suspensions d'encres à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  comparativement au  $LiFePO_4$  et des inhomogénéités dans les morphologies d'électrodes après séchage. On tentera dans ce chapitre d'analyser ces différences de comportement en suspension.

Pour des formulations voisines, le modèle établi au chapitre précédent a été appliqué au  $Li_4Ti_5O_{12}$  afin d'illustrer le rôle du matériau actif sur la réponse électrochimique des électrodes et d'approfondir l'effet de la formulation sur les paramètres  $Q_0$ , k,  $R_0$  et  $R_x$ .

#### III.1. Caractérisation du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

#### III. 1. 1. Synthèse du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Le titanate de formule  $Li_4Ti_5O_{12}$  utilisé pour ces travaux de thèse est synthétisé au sein même du CEA à partir des réactifs TiO<sub>2</sub> et  $Li_2CO_3$ . Le mélange de ces précurseurs commerciaux est ensuite broyé dans un bol puis traité thermiquement à 800°C sous atmosphère inerte (Ar) [158]. La morphologie particulière et les propriétés physico-chimiques de la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$ synthétisée selon ce protocole sont décrites en détail ultérieurement.

Après obtention du composé cristallisé, une étape peut être ajoutée pour réaliser un enrobage (=coating) de carbone des grains de matière active. Le broyage (ball milling) de la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec de la cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) pendant 1h, suivi d'une pyrolyse du mélange sous argon à 700°C, va permettre de former l'enrobage conducteur électronique autour des particules [159].

De nombreuses synthèses d'un enrobage conducteur des grains de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sont rapportées dans la littérature, suivant le composé carboné ajouté pour former l'enrobage, le nombre de précurseurs mélangés et les conditions de mélangeage et de frittage [160,161,162,163,164].

<sup>[158]</sup> C. Bourbon, S. Jouanneau, F. Le Cras, H. Lignier, WO/2006/027449

<sup>[159]</sup> S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, J. Electrochem. Soc., 151 (7) (2004) A1024-A1027

<sup>[160]</sup> A. Guerfi, P. Charest, K. Kinoshita, M. Perrier, K. Zaghib, J. Power Sources, 126 (2004) 163-168

<sup>[161]</sup> G.J. Wang, J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y.P. Wu, T. Takamura, J. Power Sources, 174 (2007) 1109-1112

<sup>[162]</sup> H. Yu, X. Zhang, A.F. Jalbout, X. Yan, X; Pan, H. Xie, R. Wang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4200-4204

<sup>[163]</sup> T. Yuan, X. Yu, R. Cai, Y. Zhou, Z. Shao, J. Power Sources, 195 (2010) 4997-5004

Cet enrobage aurait pour double effet :

- de limiter le grossissement des grains de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , favorisant ainsi la diffusion ionique dans le MA (chemin à parcourir plus court) et l'insertion aux interfaces MA/électrolyte (S<sub>BET</sub> plus importante due au diamètre plus petit des particules) [161-164].

- d'augmenter la conductivité électronique globale du MA [161-164]. L'enrobage de carbone des particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> permet de créer des points de contacts directs entre ces particules et le réseau de percolation électronique formé par l'additif conducteur introduit dans la formulation. Les particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sont donc plus efficacement reliées entre elles ainsi qu'au collecteur de courant. Les résistances au transport et transfert des électrons dans l'électrode et à l'interface MA / réseau percolant sont donc moindres [162].

Selon la littérature, les performances du composite  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C étudié sont invariablement meilleures que celles du  $Li_4Ti_5O_{12}$  classique, et les résultats sont d'autant plus probants que le MA est sollicité en puissance [161-164]. Yuan *et al.* [163] précisent que les performances à basse température sont également améliorées en présence d'un enrobage de carbone qui influence donc l'activité électrochimique globale de l'électrode en améliorant les cinétiques de réaction. Récemment Lin *et al.* ont également mis en évidence une meilleure cyclabilité du MA enrobé [164].

En interne, plusieurs études ont été réalisées sur le  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C mais n'ont pas conduit à des améliorations, contrairement aux résultats publiés. Il a même été observé une diminution de la densité tapée, préjudiciable pour la densité d'énergie volumique des électrodes [158]. L'étape d'élaboration de l'enrobage fait ici suite à la cristallisation du  $Li_4Ti_5O_{12}$  : le réactif, source de carbone, n'est pas ajouté au début de la synthèse, ce qui pourrait expliquer les différences de résultats obtenus par rapport à ceux rapportés dans la littérature. Pour préciser les choses, il faudrait caractériser la qualité de l'enrobage de carbone qui est primordiale vis à vis de sa conductivité électronique et des performances électrochimiques résultantes.

Au sein du laboratoire, tous les développements sont donc réalisés sur du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  non enrobé. L'étude du composé enrobé a tout de même été réalisée afin d'appréhender l'influence que peut avoir cet enrobage sur les propriétés du MA et sur sa mise en œuvre lors de la préparation d'électrodes.

#### III. 1. 2. Morphologie du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

#### III. 1. 2. 1. Taille de particules

Le titanate est constitué de cristallites de quelques dizaines de nanomètres (Figure 65) assemblées sous la forme d'agrégats denses submicroniques (de l'ordre de quelques centaines de nm de diamètre - Figure 66). Ces agrégats peuvent former des agglomérats de plus ou moins grande taille (diamètre compris entre 1 et 100µm - Figure 67).

<sup>[164]</sup> Z. Lin, X. Hu, Y. Huai, L. Liu, Z. Deng, J. Suo, Solid State Ionics, 181 (2010) 412-415



Figure 66 : clichés MEB de la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$  CEA (a) agrégats de cristallites submicroniques et (b) agglomération de ces agrégats

Les résultats de granulométrie laser réalisés sur de la poudre  $Li_4Ti_5O_{12}$  synthétisée avec et sans cellulose (Figure 67), montrent qu'un enrobage de carbone des grains de titanate (matériau actif  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C) fait s'agglomérer les agrégats de cristallites nanométriques et entraîne une distribution de taille de particules semblable à celle du phosphate de fer, matériau présentant également un enrobage conducteur.



#### III. 1. 2. 2. Porosité

Comme pour le phosphate de fer, des mesures de BJH ont été réalisées pour caractériser plus précisément la morphologie de la poudre de titanate.



L'hystérèse observée Figure 68 est caractéristique de la présence de mésopores : l'assemblage des particules de  $Li_4Ti_5O_{12}$  dans la poudre engendre une porosité avec un diamètre de pores compris entre 2 et 50nm.

	${ m Li}_4{ m Ti}_5{ m O}_{12}$	$\mathrm{Li}_4\mathrm{Ti}_5\mathrm{O}_{12}\text{-}\mathrm{C}$	LiFePO <sub>4</sub> -C
isotherme	mésopores	mésopores	mésopores
$\emptyset$ moyen des pores	8,638nm	$9,141 \mathrm{nm}$	$10,945 \mathrm{nm}$
$V_{\rm pores\ MA}$	$0,035 \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$	$0,053 \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$	$0,046 \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$
Porosité MA <sup>*</sup>	10,9%	15,7%	14,1%

\*porosité MA calculée selon l'Eq. (6) p52 rappelée ci-dessous Tableau 6 : résultats détaillés de BJH pour les poudres Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C et LiFePO<sub>4</sub>-C et porosité intrinsèque associée des trois MA

La porosité contenue dans le matériau actif est estimée par :

$$porosité MA (\%) = \frac{V_{pores MA}}{V_{pores MA} + V_{MA}}$$

Où  $V_{MA}$  (cm<sup>3</sup>/g) est le volume qu'occuperait le MA s'il était parfaitement dense =  $1/\rho_{MA}$ 

Elle est associée aux pores créés par l'assemblage des agrégats en agglomérats. Les poudres dont les particules primaires sont enrobées de carbone, sont plus agglomérées (Figure 67) et présentent donc des porosités intrinsèques plus importantes.

#### III. 1. 2. 3. Surface spécifique

Au vu des résultats de BET sur la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et en considérant pour particules primaires des agrégats de cristallites de 100nm de diamètre ( $S_{BET} \sim S_{théorique}$  - Tableau 7), on peut négliger les zones soudées contenues dans les agglomérats microniques et avancer que l'on mesure par BET toute la surface développée par le matériau.

	${ m Li}_4{ m Ti}_5{ m O}_{12}$	${ m Li}_4{ m Ti}_5{ m O}_{12}{ m -}{ m C}$	${ m LiFePO_4-C}$
d	100-40nm	100nm	150-60nm
ρ	$3,50\mathrm{g/cm^3}$	$3,50\mathrm{g/cm^3}$	$3,57 \mathrm{g/cm^3}$
${\rm S_{th\acute{e}orique}}^{*}$	$17,1-42,9m^2/g$	$17,1{ m m}^2/{ m g}$	$11,2-28m^2/g$
$\mathbf{S}_{\mathrm{BET}}$	$16,1m^{2}/g$	$23,3m^2/g$	$16.8 \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$

 $*S_{théorique}$  calculée selon l'Eq. (4) p51

La surface spécifique mesurée pour la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$  qui a été traitée thermiquement avec de la cellulose, est plus importante que celle de la poudre originelle : on a une contribution non négligeable de l'enrobage de carbone. On prouve ici l'effet, pressenti lors des essais sur le LiFePO<sub>4</sub> (II. 2. 4. p51), de l'enrobage de carbone sur les résultats des mesures de BET.

La valeur de  $S_{BET}$  obtenue pour le LiFePO<sub>4</sub>-C ne nous permet pas finalement d'affirmer que toute la porosité des agglomérats est accessible. Il faudrait en effet pouvoir éliminer la contribution du carbone déposé à la surface des particules de LiFePO<sub>4</sub> pour déterminer si la totalité des particules est bien prise en compte dans ces mesures.

## III.2. Faisabilité de la formulation aqueuse pour des électrodes à base de $Li_4Ti_5O_{12}$

Avant de se lancer pleinement dans l'élaboration d'électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  en voie aqueuse, une étude préliminaire sur la stabilité chimique du matériau actif dans l'eau s'est avérée nécessaire.

Cette étude inspirée de celle utilisée par W. Porcher sur le LiFePO<sub>4</sub> [47,55,56] a consisté après immersion du titanate dans l'eau à une concentration de 50g/L, à l'analyse du surnageant de cette solution suivant le temps d'immersion et le pH et à la caractérisation du matériau actif immergé, récupéré par centrifugation et séché.

**NB** : Lors de l'immersion dans l'eau, le pH naturel de la suspension de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> a été déterminé. Ce pH de 11 est plus élevé que celui observé pour LiFePO<sub>4</sub> (pH~9 [47]). Cette différence impliquera éventuellement des modifications quant à la transposition au Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> de la formulation aqueuse déterminée pour le LiFePO<sub>4</sub>.

Après enrobage des grains de matière active par du carbone, le pH du matériau composite  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C s'abaisse légèrement pour atteindre la valeur de 10,3 (à 50g/L).

#### III. 2. 1. Analyse du surnageant liquide

Des analyses chimiques du surnageant suivant le temps d'immersion du  $Li_4Ti_5O_{12}$  ont été menées afin de mettre en évidence une dissolution éventuelle du composé dans l'eau.

Par électrophorèse capillaire ionique et par ICPMS (torche plasma), les concentrations en élément Ti et Li du surnageant liquide ont été déterminées.

Tableau 7 : comparaison des surfaces spécifiques théoriques et expérimentales  $(S_{BET})$  des matériaux actifs  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C, et  $LiFePO_4$ -C

Contrairement au LiFePO<sub>4</sub>, une délithiation éventuelle du matériau actif Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> aurait un effet limité sur les performances puisqu'il s'agit ici d'insérer le lithium dans la structure cristalline du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (désinsertion du Li dans le cas de LiFePO<sub>4</sub>). L'intérêt de ces mesures sur le titanate est donc plutôt d'observer s'il y a dissolution partielle du composé qui pourrait alors déstabiliser la structure du matériau.

La dissolution du Ti pourrait en revanche être très préjudiciable, puisque synonyme d'une modification de la stœchiométrie du matériau, auquel cas l'insertion du lithium serait cette fois limitée et les performances réduites.



Figure 69 : dissolution du  $Li_4Ti_5O_{12}$  (M = Li en bleu et M = Ti en rouge) (a) effet du pH - solution  $Li_4Ti_5O_{12}$  à 50g/L immergée 24h (b) effet du temps d'immersion - solution  $Li_4Ti_5O_{12}$  à 50g/L - pH naturel (c) effet de la concentration - solution  $Li_4Ti_5O_{12}$  immergée 24h - pH naturel

La Figure 69a-c corrobore les résultats obtenus par Simon *et al.* [165] lors de leur étude sur la stabilité du titanate en solution acide : la dissolution du titane est quasi nulle alors que le lithium se dissout à hauteur de 18 à 68% selon le procédé d'élaboration du MA et les conditions d'immersion dans la solution aqueuse acide. En présence d'acide, on assiste donc à un échange entre les ions Li<sup>+</sup> et les protons, puisque la structure cristalline reste inchangée. Selon Simon *et al.*, cette réaction peut s'écrire :

$$Li_4Ti_5O_{12} + x \cdot H_{aq}^+ \rightarrow H_xLi_{4-x}Ti_5O_{12} + x \cdot Li_{aq}^+$$

La mesure de la concentration en Li<sup>+</sup> dissout en solution permet de calculer la quantité de protons qui a été échangée dans la structure du MA et donc de déterminer la composition empirique du matériau immergé  $H_xLi_{4x}Ti_5O_{12}$ .

La consommation des protons lors de l'immersion du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en solution aqueuse est d'ailleurs mise en évidence sur la Figure 70 : après ajout d'HCl, le pH revient rapidement à sa valeur d'équilibre quelle que soit la quantité d'acide qui a été ajoutée.

<sup>[165]</sup> D.R. Simon, E.M. Kelder, M. Wagemaker, F.M. Mulder, J. Schoonman, Solid State Ionics, 177 (2009) 2759-2768



Figure 70 : évolution du pH après ajout d'HCl - solution de  $Li_4Ti_5O_{12}$  à 50g/L

Le  $Li_4Ti_5O_{12}$  est donc sensible à la présence des protons et une augmentation de leur concentration va le dégrader : la dissolution du MA augmente lorsque l'on modifie le pH de la solution (Figure 69a). Cette dissolution est également accentuée lorsque le temps d'immersion augmente (Figure 69b) du fait d'une exposition prolongée avec les protons de la solution. L'augmentation de la concentration du  $Li_4Ti_5O_{12}$  en solution ralentit par contre cette dissolution en augmentant la proportion  $Li^+/H^+$  (Figure 69c).

Dans l'encre, la concentration du titanate dans l'eau lors de la phase de dispersion des différents composants est de l'ordre de 410g/L ce qui induit par extrapolation (Figure 69c) une dissolution tout à fait négligeable du matériau (<0,01%). De plus, une fois l'encre enduite sur le collecteur de courant, l'eau est entièrement évaporée lors de la phase de séchage en étuve. Les temps d'immersion sont donc courts (Figure 69b). Enfin, le pH n'est jamais modifié tout au long de ce procédé d'élaboration (Figure 69a).

Du point de vue "stabilité chimique du MA dans l'eau", le passage à la voie aqueuse pour l'élaboration d'électrodes négatives à base de titanate selon le procédé utilisé habituellement apparaît donc bien viable et les premiers essais d'optimisation de la formulation ont pu être amorcés.

#### III. 2. 2. Analyse de la poudre immergée

#### III. 2. 2. 1. Caractérisations morphologiques du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> immergé

Apres immersion à pH naturel, la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$  est récupérée par centrifugation et séchée à l'étuve 55°C pendant 24h.

Des analyses MET, réalisées à l'IMN sur de la poudre brute (non immergée) et de la poudre immergée 24h n'ont montré aucune modification de la structure cristalline après contact avec l'eau (Figure 71).



Figure 71 : clichés MET de la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$  brute (à gauche) et de la poudre de  $Li_4Ti_5O_{12}$ récupérée et séchée après immersion dans l'eau 24h à pH naturel - 50g/L (à droite)

Ces observations sont confirmées par les diagrammes DRX, en tout point identiques pour les différentes poudres testées à des temps d'immersion dans l'eau variables (Figure 72).



Les analyses chimiques réalisées sur ces poudres (Tableau 8) corroborent les mesures réalisées sur les surnageants liquides, à savoir que la dissolution du matériau dans l'eau reste très faible même pour des temps d'exposition prolongés. Aux erreurs de mesures près, on peut également remarquer que le ratio %m Ti/%m Li dans la poudre augmente avec le temps d'immersion, signifiant conformément aux résultats précédents (Figure 69) que le titane est encore moins sujet à la dissolution que le lithium.

	Poudre Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>			
	théorie	${ m t}_{ m exposition}=1{ m h}$	$t_{exposition} = 24h$	$t_{\text{exposition}} = 3 \text{semaines}$
%m Li	6,05	6,07	$5,\!95$	$5,\!85$
%m Ti	$52,\!15$	51,07	50,02	50,21
%Ti /%Li	8,62	8,41	8,41	8,58

Tableau 8 : analyses chimiques réalisées sur de la poudre  $Li_4Ti_5O_{12}$  récupérée puis séchée après un temps t d'immersion dans l'eau

#### III. 2. 2. 2. Etude en performances du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> immergé

Les différentes poudres de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> immergées puis récupérées et séchées ont été mises en forme dans des électrodes élaborées en voie organique (avec de la NMP pour solvant) et comparées à une électrode de "référence" élaborée en voie organique avec de la poudre n'ayant jamais vu l'eau.



Aucun effet dégradant significatif de l'immersion du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dans l'eau n'apparaît au vu des performances de l'électrode. Les performances ne sont pas impactées par l'immersion et on peut donc établir qu'il n'y a pas de contamination du MA lors de son exposition à l'eau.

La formulation en voie aqueuse du titanate est donc viable en prenant les précautions de rigueur assurées par le respect du procédé de mise en œuvre optimisé (limitation du temps d'exposition à l'eau, concentration adéquate de l'encre en MA et aucune modification du pH).

#### III.3. Instabilité des encres d'électrodes à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Les premiers travaux de formulation sur le  $Li_4Ti_5O_{12}$  ont pris pour point de départ la formulation développée pour le  $LiFePO_4$ .

Pour	rappel	:	

- 87,5%m de MA	- 2%m de CMC (carboxyméthyle cellulose)
- 5%m de carbone (CB)	- 4%m de NBR (nitrile butadiene rubber)
- 1,5%m de dispersant Triton X100	- Es 23% (% matière solide introduite dans l'encre)

**NB** : Les pourcentages d'additifs ou de MA évoqués dans la suite de ce chapitre s'entendront toujours en pourcentage massique.

#### III. 3. 1. Sédimentation des particules

L'étude sur l'effet potentiel de l'immersion du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dans l'eau a mis en exergue une bonne dispersion du MA dans l'eau sous agitation, mais une sédimentation rapide des particules dans une suspension laissée au repos.

Le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C, lui, se disperse très mal : une partie du MA surnage à la surface de l'eau tandis que l'autre partie sédimente immédiatement quand la suspension est laissée au repos (même sous agitation, la suspension ne prend jamais la coloration noire du MA Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C contrairement aux suspensions de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> qui prennent l'aspect laiteux dû aux particules blanches dispersées). Ce comportement avait déjà été observé par W. Porcher dans le cas du phosphate de fer. Le surnageant avait d'ailleurs été attribué à des grains de LiFePO<sub>4</sub>-C de taille plus petite que la moyenne et contenant davantage de carbone à leur surface. La Figure 74 comparant le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C illustre que c'est l'effet de la couverture de carbone des grains qui rend les particules hydrophobes (caractère hydrophobe plus ou moins marqué suivant l'enrobage de chaque particule) et qui engendre la formation de ce surnageant solide non miscible dans la suspension.



Figure 74 : photos des poudres et des poudres en suspension dans l'eau de  $Li_4Ti_5O_{12}$  (a,c) et de  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C (b,d)

Lors de la réalisation des premières encres à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , il n'a pas été nécessaire de faire un examen rhéologique poussé : une simple observation visuelle des suspensions laissées au repos a mis en évidence une sédimentation rapide des matières solides constituant l'encre (Figure 75).



Figure 75 : encre à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  élaborée en voie aqueuse selon la formulation optimisée pour le  $LiFePO_4$  et laissée au repos quelques heures

A priori, cette encre enduite sur un collecteur de courant présentera une morphologie non homogène (sédimentation dans l'épaisseur de l'électrode pendant la phase de séchage), responsable d'une mauvaise conduction électronique de l'électrode et d'une densification plus aléatoire.

Pour préciser cela, le potentiel zêta de suspensions de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dans l'eau a été évalué (Figure 76). Cette technique permet de prédire la stabilité électrostatique d'une suspension à long terme. Le potentiel zêta des suspensions de titanate est, pour tout pH, compris dans la zone d'instabilité (<|30mV|). Les forces de répulsion entre particules sont donc trop faibles, elles vont se rassembler et floculer. Toutefois, au pH naturel de notre matériau (soit environ 10,5), la limite de stabilité est proche, on peut donc espérer que cet effet d'agglomération reste limité dans les encres formulées en voie aqueuse.



Figure 76 : potentiel zêta de suspensions de CB, LiFePO<sub>4</sub>-C [47] et de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dans l'eau  $(\sigma \sim 1mS/cm ajustée à l'aide d'un sel de fond KCl variation du pH par ajout de KOH ou HCl en suspension)$ 

Ces résultats de zêtamétrie indiquent également qu'au pH naturel du  $Li_4Ti_5O_{12}$  en suspension dans l'eau, le potentiel de surface des particules de CB et celui des particules de  $Li_4Ti_5O_{12}$  sont de même signe. La création de contacts entre les deux matériaux ne sera donc pas spontanée.

#### III. 3. 2. Propriétés rhéologiques des encres

Le simple examen visuel des premières encres a permis de conclure que la formulation "de base" devait être retravaillée pour le  $Li_4Ti_5O_{12}$  afin de prévenir la sédimentation des particules en suspension. Les axes d'optimisation pris visent à bloquer le mouvement des particules par une modification de la viscosité de la suspension (dans une encre plus visqueuse, la liberté de mouvement est réduite et limite donc la probabilité de rencontres à l'origine de l'agrégation des particules) et/ou par l'établissement de réseau de particules (stabilisation électrostérique des particules).

Les travaux d'optimisation ont donc été ciblés sur le paramètre extrait sec et sur l'additif cellulosé CMC. Une étude a également été réalisée sur l'influence du mode de dispersion

(variation de la vitesse et du temps de mélangeage) et de la mise en œuvre (variation de l'ordre d'introduction des constituants) mais sans mener à des résultats pertinents.

- L'extrait sec d'une encre, qui correspond à la quantité de matière solide introduite par rapport à la quantité de solvant, permet de jouer sur les propriétés rhéologiques de l'encre (densité du mélange, qualité de l'homogénéisation) sans en modifier la formulation et donc sans modifier les interactions chimiques entre les différents constituants.

A partir de la valeur de base de 23%, (formulation LiFePO<sub>4</sub>), des valeurs d'extraits secs plus élevées sont testées afin d'augmenter la viscosité de l'encre (32%, 36% et 40%).

- L'effet d'une modification de l'additif CMC (variation de la teneur et de la nature) va en revanche directement se répercuter sur les interactions au sein de l'encre, modifiant ainsi les propriétés rhéologiques de l'encre. L'action de la CMC en suspension est directement reliée à ses propriétés qui dépendent de son poids moléculaire (Mw) et de son degré de substitution (DS).

Mw correspond à la masse molaire moyenne en poids des molécules. Il traduit la longueur de chaine du polymère (nombre n de motifs). Plus Mw est élevé et plus la CMC sera visqueuse en solution dans l'eau. Quant au DS, il indique le nombre de groupement  $CH_2COONa$  par motif.



	Mw	DS
CMC1	700 000	0,9
CMC2	250  000	0,9
CMC3	250  000	0,7
CMC4	250  000	1,2
CMC5	90 000	0,7

Figure 77 : formule développée de la carboxyméthyle cellulose CMC

et caractéristiques des différentes CMC testées lors de l'étude en rhéologie des encres à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

 $\mathbf{NB}$ : La CMC utilisée dans la formulation de référence développée pour le LiFePO<sub>4</sub> correspond à la CMC3.

 $\checkmark$  Courbes d'écoulement



Figure 78 : courbes d'écoulement pour des encres de différents extraits secs élaborées en voie aqueuse à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (2% CMC3) en rouge : courbe d'écoulement pour une encre classique élaborée en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>
Les courbes d'écoulement permettent de caractériser la processabilité des encres. Les encres testées ont toutes un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité diminue lorsque la contrainte augmente (Figure 78). Lors de l'enduction, l'écoulement de l'encre va donc être facilité sous l'action de la racle.

 $\checkmark$  Courbes des modules G' et G''

Après un précisaillement à contrainte constante qui simule le passage de la racle destructurant l'encre, celle-ci est soumise à une déformation sinusoïdale et les modules G' et G'' sont enregistrés. Les trois graphiques de la Figure 79 montrent les mesures des modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire de la déformation fixée à 0,2%. Ces mesures sont répétées trois fois pour observer l'équilibre du système.



Figure 79 : module élastique G' (symboles pleins) et module de perte G" (symboles creux) pour trois encres d'extraits secs différents élaborées en voie aqueuse à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (2% CMC3), en fonction de la fréquence angulaire à une déformation de 0,2% en rouge : courbe pour une encre classique élaborée en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>
les trois séries de mesures effectuées successivement sont présentées dans l'ordre d'acquisition (a,b,c)

Les encres à 32 et 36% d'extrait sec évoluent au cours du temps (Figure 79a-c et Figure 80a) : G' devient inférieur à G'' pour ces deux encres qui passent d'un comportement de solide viscoélastique à un état de liquide viscoélastique. La sédimentation va pouvoir s'opérer dans ces encres, comme sous la géométrie plan-plan du rhéomètre pendant les mesures de rhéologie (Figure 80b). En revanche, l'encre à 40% d'extrait sec est stable dans le temps, tout comme l'encre optimisée à base de LiFePO<sub>4</sub>.



Figure 80 : (a) évolution à 1Hz des module élastique G' (symboles pleins) et module de perte G" (symboles creux) pendant l'acquisition des courbes en fréquence pur les trois encres d'ertraits secs différents élaborées en voie aqueuse à base de Li. Ti-Oro (2% CMC

pour les trois encres d'extraits secs différents élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  (2% CMC3) (b) évolution d'une encre à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , d'extrait sec 32%, pendant les mesures de rhéologie (cliché de l'encre sur le plan Peltier pris à la fin du test après retrait de la géométrie plan-plan du rhéomètre) Pour l'application "électrode", les encres doivent être de nature solide viscoélastique au repos pour bloquer le mouvement des particules en leur sein et ainsi prévenir la sédimentation pendant la phase de séchage. Pour être tout à fait rigoureux, les encres d'extrait sec élevé devraient être privilégiées mais le brassage de ces encres de viscosité importante est alors plus difficile. Dans la pratique, les temps classiques de séchage d'une électrode restent courts et un extrait sec relativement faible de l'ordre de 32% pourra convenir.

#### $\checkmark$ viscosité relative

La viscosité relative permet de différencier les interactions interparticulaires des contributions collectives de l'ensemble des constituants. Elle se définit comme le rapport entre la viscosité de la suspension et la viscosité de la solution de polymère :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \tag{21}$$

Pour étudier l'action de la CMC sur le titanate,  $\eta$  représente la viscosité de la suspension de "Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>+CMC+eau" et  $\eta_s$  la viscosité de la suspension "CMC+eau".

Les viscosités relatives mesurées diminuent avec l'augmentation du cisaillement. Ce comportement rhéofluidifiant de  $\eta_r$  (Figure 81) est caractéristique de la division d'agglomérats sous contrainte. Toutes les suspensions considérées ici présentent donc des agglomérats : on a formation d'un réseau de flocs dû aux forces interparticulaires attractives qui sont dominantes [47].

Pour toutes les CMC testées (Figure 81a), à différentes proportions en formulation (Figure 81b), les particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sont floculées. Avec la CMC1, on s'approche toutefois du comportement newtonien (indépendance de  $\eta_r$  vis-à-vis du cisaillement) qui correspondrait à une bonne dispersion des particules du matériau actif dans l'encre. La chute de viscosité relative avec l'augmentation de la longueur des chaînes de CMC ou avec l'augmentation de la concentration en CMC suggère que la CMC diminue les forces d'interaction attractives entre les particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (associées aux faibles valeurs de potentiel zêta) mais ne parvient pas à les annuler.



Figure 81 : viscosité relative de suspensions de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>
(a) élaborées avec différentes CMC à teneur 2% - Es 32%
(b) élaborées avec deux CMC à des teneurs différentes - Es 32%

L'étude réalisée sur le matériau LiFePO<sub>4</sub> par W. Porcher montrait un comportement très différent, avec une viscosité relative proche de 1 pour 2% de CMC3 quel que soit le gradient de cisaillement imposé [46,47], signe de la stabilité de la suspension d'encre.

De même, les Figure 78 et Figure 79 révèlent des différences comportementales très nettes entre les encres élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub> et celles élaborées à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. En effet, les valeurs de viscosité et de modules G' et G'' des encres à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> d'extrait sec important sont inférieures aux valeurs obtenues avec une encre élaborée à base de LiFePO<sub>4</sub> ayant pourtant un extrait sec bien plus faible de 23%. Egalement, la nature de l'encre à base de LiFePO<sub>4</sub> (solide viscoélastique) ne se modifie pas dans le temps contrairement aux encres Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

W. Porcher a montré que la stabilité des suspensions  $LiFePO_4+CB+CMC$  était attribuable, d'une part à l'adsorption de la CMC sur le  $LiFePO_4$  qui favorise la répulsion électrostatique ou électrostérique des particules de matériau actif, et d'autre part à la formation d'un gel de particules de CB pontées par de la CMC [46].

Les interactions entre la CMC et le carbone ont par ailleurs été décrites dans la littérature [49,166], elles s'opèrent via un processus mettant en jeu les séquences hydrophobes de la CMC (celles qui ne comportent pas de substitution). Les *et al.*, montrent par exemple, que l'augmentation du degré de substitution de la CMC (=diminution des séquences hydrophobes) diminue la quantité adsorbée sur le graphite et diminue par conséquent la stabilité de la suspension de graphite+CMC [49].

Dans le cas du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, l'absence de carbone à la surface des particules de matière active résulterait en une plus faible quantité de CMC adsorbée, qui ne suffirait pas à générer une répulsion électrostatique ou électrostérique suffisante des particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> comme le montrent les mesures de viscosité relative ( $\eta_r > 1$ ), la suspension de particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est instable.

Pour entériner cette hypothèse, des mesures d'adsorption de la CMC sur le matériau actif brut Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ainsi que sur le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C et le LiFePO<sub>4</sub>-C ont été menées. Le principe repose sur l'estimation de la quantité de CMC contenue dans le surnageant de suspensions "MA+CMC+eau", récupéré par centrifugation. Cette quantité de CMC qui est restée libre est déterminée par l'utilisation de courbes étalons de viscosité (cf. annexe 2) et permet, par soustraction, d'accéder à la quantité de CMC adsorbée à la surface du MA. Ces mesures ont mis en évidence la plus faible affinité de la CMC pour le matériau ne présentant pas d'enrobage de carbone (Tableau 9, Figure 82a-b) et complètent ainsi les interprétations tirées de la rhéologie.

De même, les résultats d'adsorption de la CMC coïncident avec les variations de viscosité relative observées lorsque la longueur de chaîne (CMC3 vs. CMC1) ou la teneur en CMC (2% vs. 3%) augmentent (Tableau 9, Figure 82c). Il y a bien correspondance entre l'augmentation de la quantité de CMC adsorbée à la surface des particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et la diminution de la viscosité relative. C'est donc le mécanisme d'adsorption de la CMC qui préfigure de la répulsion électrostatique ou électrostérique des particules.

<sup>[166]</sup> T. Ueno, S. Yokota, T. Kitaoka, H. Wariishi, Carbohydrate Research, 342 (2007) 954-960

$\begin{array}{c} \text{Compositions} \\ \text{x\% CMC} \end{array}$	des suspensions  + MA + eau	% de CMC adsorbée	mg de CMC adsorbée par m <sup>2</sup> de surface développée par la poudre <sup>*</sup>
- ~	$Li_4Ti_5O_{12}$	% de CMC adsorbée         3           16,8%         39,3%           39,3%         31,4%           45,6%         76,3%           20,6%         40,5%           64,1%         35,2%	0,24
2% CMC3	LiFePO <sub>4</sub> -C	$39{,}3\%$	0,53
	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -C	39,3%	0,39
	${\rm Li}_4{\rm Ti}_5{\rm O}_{12}$	31,4%	0,45
2% CMC1	LiFePO <sub>4</sub> -C	45,6%	0,62
	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -C	76,3%	0,75
	${\rm Li}_4{\rm Ti}_5{\rm O}_{12}$	20,6%	0,44
3% CMC3	LiFePO <sub>4</sub> -C	40,5%	0,84
	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -C	64,1%	0,95
3%	${\rm Li}_4{\rm Ti}_5{\rm O}_{12}$	$35,\!2\%$	0,76
CMC1	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -C	77,2%	1,15

\*Calcul avec la S<sub>BET</sub> mesurée pour chaque MA (Tableau 7 p89)

Tableau 9 : adsorption de la CMC sur le  $Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C et le  $LiFePO_4$ -C Es 32% - 2 ou 3% de CMC - CMC1 ou CMC3



La Figure 83 illustre l'effet physique correspondant aux mesures de viscosité relative et d'adsorption de la CMC sur la stabilité des suspensions : une semaine après leur élaboration, les suspensions de  $Li_4Ti_5O_{12}+CMC+eau$  élaborées avec de la CMC3 et laissées au repos sont sujettes à la sédimentation (Figure 83a) alors que les mêmes suspensions contenant de la CMC1 restent stables (Figure 83b).

En sus de s'adsorber plus facilement à la surface des particules de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , la CMC1 se conforme en longues chaînes (Mw élevé). La couronne de polymère formée autour des particules de matière active sera donc plus volumineuse et les répulsions électrostatique ou électrostérique plus intenses, stabilisant ainsi mieux la suspension.



Figure 83 : suspensions de "Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>+CMC+eau" laissées au repos une semaine Es 32% - 2%CMC : (a) CMC3 vs. (b) CMC1

Par ailleurs, les faibles valeurs de module G', G" et de viscosité obtenues pour les encres à base de titanate comparativement aux encres à base de phosphate, à teneur et nature de CMC identiques, laissent supposer un réseau de particules CB pontées par de la CMC moins bien établi. La dilution des particules de CB au milieu des très nombreuses particules submicroniques de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> prévient la formation du gel CB / CMC.

La plus forte valeur du pH des suspensions à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  peut également induire une diminution du déploiement des chaînes de CMC. En phase liquide, les fonctions substituées (-CH<sub>2</sub>-COONa) de la CMC s'ionisent pour former des macromolécules chargées négativement qui se repoussent mutuellement, entrainant un gonflement du polymère et formation d'un gel de CMC. Le gonflement de la CMC atteint son maximum (chaînes bien déployées) pour des pH compris entre 6 et 8. En suspensions très basiques, la forte concentration en contre ions Na<sup>+</sup> fait écran entre les fonctions carboxylates COO<sup>-</sup>, les phénomènes de répulsion sont plus faibles et le gonflement du polymère est donc limité [51,167,168]. Il en résulterait une plus faible répulsion électrostatique ou électrostérique des particules de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et un pontage moins efficace des particules de CB.

L'optimisation de l'encre d'électrode (stabilité et rhéologie) passerait donc par la sélection d'un autre polymère présentant des interactions plus favorables avec le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et par l'optimisation de la texture du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (suppression de la fraction de particules submicroniques).

# III. 3. 3. Imagerie

Les sections d'électrodes, d'extrait sec 32%, élaborées à partir de CMC1 ou de CMC3 observées au MEB démontrent une homogénéité correcte dans les deux cas (Figure 84). Les images ne

<sup>[167]</sup> A.K. Bajpai, A. Giri, Carbohyd. Polym., 53 (2003) 271-279

<sup>[168]</sup> J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.-M. Choi, J. Power Sources, 147 (2005) 249-255

montrent pas de ségrégation flagrante des particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et de CB dans l'épaisseur de l'électrode : le séchage étant rapide, la sédimentation n'a pas le temps de s'opérer (Es 32% : G'>G'' après enduction).



Figure 84 : clichés MEB d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ avec (a) 2% de CMC3 et (b) 2% de CMC1 - Es 32%

A des grossissements plus forts réalisés sur l'électrode de la Figure 84a (Figure 85 et Figure 86), on distingue des agglomérats bien séparés de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et de CB, en accord avec le manque de stabilité de l'électrode correspondante.

La Figure 86 souligne les différences de surface spécifique entre le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (qui apparaît en rose) et le carbone (en vert) : les 5% massique de CB de surface spécifique élevée (60m<sup>2</sup>/g) occupent un volume apparent important par rapport aux 87,5% massique de MA, de surface spécifique bien plus faible  $(17m^2/g)$ .

Figure 85 : cliché MEB d'une électrode élaborée en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  contenant 2% de CMC3 - Es 32%

CB sous forme de "mousse poreuse" (au centre)  $Li_{4}Ti_{5}O_{12}$ etsousforme d'agglomérats plus denses de particules légèrement plus grosses





Figure 86 : (a) clichés MEB et (b) cartographie chimique d'une électrode élaborée en voie aqueuse à base de  $L_4Ti_5O_{12}$  contenant 2% de CMC3 - Es 32% - C en vert, O en rouge, Ti en bleu foncé, Al en bleu clair

Comme pour le LiFePO<sub>4</sub>, des observations complémentaires au MET mettent en évidence la présence de polymères à la surface des grains de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et de CB. En l'absence de NBR, les grains de CB englobés dans une matrice de CMC s'associent en longues chaînes (Figure 87a) parfois reliées aux grains de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Figure 87b). La CMC prend la forme de voiles quand elle s'adsorbe à la surface du MA (Figure 87b). En présence de NBR, carbone et titanate sont englués dans la matrice de polymère (Figure 88).



Figure 87 : clichés MET d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ avec 2% de CMC3 et 0% de NBR - Es 32% : (a) grains de CB dans une matrice polymère CMC, (b) grains de CB dans une matrice polymère CMC et voiles de CMC à la surface du  $Li_4Ti_5O_{12}$ 

Figure 88 : cliché MET d'une électrode élaborée en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 2% de CMC3 et 4% de NBR - Es 32%



# III.4. Séchage de l'encre

Les résultats de rhéologie permettent d'établir la formulation proposant le meilleur compromis (Es, nature et teneur en CMC, ...) en terme de viscosité (pour être compatible avec le procédé de dispersion et d'enduction) et de stabilité des encres (prévention de la sédimentation).

Les optimums suivant les différents critères abordés en rhéologie sont :

- en terme de viscosité  $(\eta)$  : Es élevé de l'ordre de 40% (test réalisé uniquement avec de la CMC de type CMC3)

- en terme de brassage et donc de qualité de la dispersion  $(\eta,\,G'$  et G'') : Es plus faible de l'ordre de 32%

- en terme de stabilité et d'interactions interparticulaires (G' et G'',  $\eta_r)$  : 3% de CMC de longueur de chaîne importante (=CMC1)

Une formulation optimale définie par la rhéologie comprend donc 3% de CMC1 et un extrait sec de 32% (4% de NBR, 5% de CB, 1,5% de X100 paramètres fixés).

Une fois l'encre réalisée, elle est déposée sur le collecteur de courant par une racle d'enduction et séchée immédiatement en étuve sous 55°C.

Suite à des problèmes de craquelures apparues lors du séchage d'électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  formulées avec 3% de CMC1 et un extrait sec de 32%, il a fallu faire des compromis et trancher entre "propriétés rhéologiques optimales" et "aspect de l'électrode". Les électrodes craquelées sont en effet très fragiles et non manipulables. Elles peuvent être analysées au niveau recherche dans des montages simples de type pile bouton mais seront inutilisables pour l'assemblage de cellules prototypes (souplesse des électrodes primordiale pour l'élaboration de systèmes de types bobineaux par exemple).

La présence de craquelures traduit l'existence de tensions mécaniques importantes qui se sont dissipées dans la couche d'électrode enduite. Lorsque l'électrode sèche sous l'effet de l'évaporation du solvant, les constituants se concentrent progressivement pour former une matrice solide poreuse qui se rétracte. Cette rétractation est contrariée par l'adhésion au collecteur de courant, ce qui se traduit par l'apparition de contraintes internes qui peuvent atteindre des valeurs très importantes, auxquelles l'enduction ne peut répondre que par la formation de craquelures [169]. C'est sous l'effet de la pression capillaire que les particules se rapprochent lors de la phase de séchage pour former une matrice poreuse (Figure 89). Cette pression est donnée par la relation de Laplace :

$$P_{cap} = -2\gamma_{LV}/r \tag{22}$$

Où -  $\gamma_{\rm LV}$  désigne la tension superficielle solvant/air

- r désigne le rayon de courbure des interfaces solvant/air

Figure 89: représentation schématique de la formation d'une matrice poreuse au cours du séchage d'une suspension de billes colloïdales - figure reproduite de la référence [169]



<sup>[169]</sup> L. Pauchard, V. Lazarus, B. Abou, K. Sekimoto, G. Aitken, C. Lahanier, Reflets de la Physique, 3 (2007) 5-9

La valeur de r est régie par la taille des pores donc par celle des particules de matière active : plus cette dernière sera faible, plus la pression capillaire sera grande. L'amplification du problème de craquelures pour des électrodes à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> par rapport au LiFePO<sub>4</sub> peut donc s'expliquer par la fraction importante de particules de tailles submicroniques composant le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

De même, la tension superficielle du solvant va nettement influencer cette pression capillaire et donc jouer sur les contraintes internes à l'enduction. La tension superficielle de l'eau s'élève à  $72 \cdot 10^{-3}$ N/m à 25°C alors que celle de la NMP est de  $41 \cdot 10^{-3}$ N/m [170,171]. Les contraintes sont donc bien plus faibles dans une électrode à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> formulée en voie organique comparée à la voie aqueuse.

Ce phénomène de craquelures en voie aqueuse est plus ou moins marqué suivant les formulations et procédé de mise en œuvre :

- un extrait sec trop élevé est à bannir définitivement, les craquelures sont accentuées du fait de contraintes trop importantes dans l'électrode lors de la phase d'évaporation de l'eau (Figure 90a)

- de même, la CMC ne peut être trop visqueuse (Figure 90b)

Au niveau des paramètres de formulation, l'aspect des électrodes est amélioré par :

- une diminution de la viscosité de la CMC (chaînes plus courtes) (Figure 90c)

- une augmentation de la proportion en CMC (Figure 90d)

- une diminution de l'extrait sec (Figure 90e)



Figure 90 : photos après séchage d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12} \sim 2mAh/cm^2$ (a) Es 40% - 2% CMC3 (b) Es 32% - 2% CMC1 (c) Es 32% - 2% CMC3 (d) Es 32% - 3% CMC3 (e) Es 23% - 3% CMC3

Au niveau du process, la diminution de la température de séchage qui limite les contraintes lors de la phase d'élimination de l'eau a permis de nettement réduire ces phénomènes de craquelures

[170] Lange's Handbook of Chemistry, 10<sup>th</sup> ed. pp 1661–1665

 <sup>[171]</sup> A.L. Harreus, B.H. Elvers, W. Russey, G. Schulz, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ed. VCH, Weinheim, A22 (1993) 457-463

(Figure 91a-b) sans pénaliser les performances de l'électrode (Figure 91c). En effet, la Figure 91c ne laisse voir aucune perte de performances associée à un mode de séchage particulier.

A priori, les électrodes fines ne sont pas sujettes à la sédimentation, même dans le cas d'un séchage lent (épaisseur de l'électrode fine  $\sim$  monocouche d'agglomérats de grains de MA). Concernant les électrodes épaisses, l'absence de différence en performances suivant le mode de séchage peut signifier soit que l'on n'a jamais sédimentation, soit au contraire que la sédimentation s'opère dans les deux cas.



Figure 91 : (a-b) photos des électrodes sèches à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  de capacité  $2mAh/cm^2$ , élaborées en voie aqueuse avec 2% de CMC1, un extrait sec de 32% et séchées à (a) 55°C ou (b) à température ambiante et (c) performances en puissance associées

Cette solution pourrait être envisagée à petite échelle, mais sur une ligne de production de batteries comme celle développée au CEA, les électrodes enduites sur collecteurs sont, après l'enduction, immédiatement séchées en ligne dans des fours à hautes températures (Figure 92). Ces fours permettent de maîtriser parfaitement le séchage des électrodes en jouant par exemple sur des paliers successifs de températures différentes ou sur la vitesse de déroulement de l'électrode ; le séchage à température ambiante reste exclu puisqu'en sortie de machine, l'électrode doit être sèche pour être directement ré-enroulée en bobine.



Figure 92 : (a) enduction biface sur collecteur de cuivre, (b) séchage sous air chaud et (c) rembobinage de l'électrode sèche en sortie de four

Il faut préciser qu'au vu de l'aspect des électrodes, même à séchage lent, le problème de craquelures semble plus profond et nécessiterait de retravailler plus en amont sur la formulation.

Après ces différents tests pour améliorer l'aspect et donc la maniabilité des électrodes, une formulation semi-optimisée a été sélectionnée afin de s'affranchir de ces craquelures rédhibitoires pour l'industrialisation.

# III.5. Formulation semi-optimisée

#### III. 5. 1. Extrait sec

Les travaux de formulation sur les encres à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  ont permis d'établir que l'extrait sec de l'encre ne doit pas prendre des valeurs extrêmes :

- un extrait sec trop élevé engendre de trop importantes craquelures de l'électrode
- un extrait sec trop faible est synonyme d'une sédimentation trop marquée des particules de matière active dans l'épaisseur de l'électrode et donc d'une réelle perte en performances

A partir de ces constats et du point de vue rhéologie et brassage de l'encre, un extrait sec de 32% est apparu comme un bon compromis. Cet extrait sec moyen permet d'assurer une bonne homogénéisation de l'encre et la sédimentation relativement limitée ne devrait à priori pas être préjudiciable pour les temps de séchage habituels des électrodes.

## III. 5. 2. Teneur en CMC

D'après les résultats de rhéologie, on pouvait s'attendre avec l'augmentation de la teneur en CMC dans l'électrode à une meilleure stabilité de la suspension, et donc à des performances améliorées.

Pour les deux CMC testées ici, une teneur de 3% est pénalisante par rapport à 2%. Dans le cas de la CMC1, cette perte de performances est essentiellement associée aux électrodes fines (~0,5mAh/cm<sup>2</sup> - Figure 93a) et dans le cas de la CMC3, elle est associée aux électrodes épaisses (~2mAh/cm<sup>2</sup> - Figure 93b).



Figure 93 : performances en puissance d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ formulées avec 2 ou 3% de CMC1 (a) ou de CMC3 (b) - Es 32% - séchage à 55°C

A régime lent (C/10) où tous les grains connectés sont censés être électrochimiquement actifs, les électrodes fines contenant 3% de CMC1 ne permettent pas de récupérer toute la capacité du matériau (Figure 93a), contrairement aux électrodes formulées avec 3% de CMC3 (Figure 93b). Cette chute de performances associée à l'utilisation de la CMC1 qui s'adsorbe mieux que la CMC3 à la surface des particules de MA (cf. III. 3. 2.), est attribuée à l'isolation d'une partie des grains de matière active par le polymère. Même en supposant que les quantités adsorbées de CMC1 et de CMC3 sont égales, cet effet isolant serait plus marqué avec la CMC1 puisque l'accès aux particules de MA est d'autant plus difficile que les chaînes de polymères sont longues (couronne plus dense autour des particules).

On peut supposer, pour ces électrodes contenant 3% de CMC1, que la sédimentation n'a pas lieu mais que l'excès d'épaississant nécessaire pour stopper complètement cette sédimentation est devenu limitant en termes de performances (on n'accède plus à toute la matière active à cause du recouvrement des particules par le polymère).

Lorsque l'épaisseur d'électrodes augmente, les performances obtenues avec 3% de CMC1 se rapprochent de celles atteintes pour les électrodes contenant seulement 2% de CMC (Figure 93a). L'effet négatif de l'isolation d'une partie des grains, est masqué par la prévention de la sédimentation dans ces électrodes d'épaisseur importante. Plus une électrode est épaisse, plus la sédimentation peut être prononcée en son sein et plus il est important d'être dans les conditions optimales définies par la rhéologie pour limiter cette sédimentation.

Au contraire, dans le cas de la CMC3, une teneur en CMC de 3% est préjudiciable pour les électrodes épaisses, effet qui s'accentue avec l'augmentation du régime de décharge (Figure 93b). Dans ces électrodes élaborées avec 2 ou 3% de CMC3, la sédimentation n'est pas prévenue puisque on ne dénote aucune différence à régime lent et en électrodes fines.

Par contre la chute de performances associée à l'augmentation de la teneur en CMC témoigne de l'existence d'un autre phénomène limitant qui vient s'ajouter à cette sédimentation. L'isolation d'une partie des grains de matière active ne peut être incriminée ici puisque qu'en électrodes fines et/ou à régimes lents, les capacités restituées sont identiques avec 2 ou 3% de CMC3.

Aux grammages qui nous intéressent, correspondant aux applications de puissance visées  $(1,5mAh/cm^2)$ , les performances atteintes seront meilleures avec une teneur en CMC de 2%, que ce soit avec de la CMC1 ou de la CMC3.

# III. 5. 3. Nature de la CMC

Aucune différence significative n'est observée entre les performances d'une électrode formulée avec 2% de CMC3 ou 2% de CMC1 (Figure 94), en corrélation avec les clichés MEB des coupes d'électrodes (Figure 84) qui présentent des morphologies d'électrodes sensiblement identiques. Aux épaisseurs d'électrodes considérées et avec le protocole de mise en œuvre utilisé, la sédimentation reste relativement limitée et l'apport de la CMC1 par rapport à la CMC3 n'est pas repérable.



Figure 94 : performances en puissance d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ formulées avec 2% de CMC1 ou 2% de CMC3 - Es 32% - séchage à 55°C

Si l'effet n'est pas flagrant en performances, les encres élaborées avec 2% de CMC1 sont tout de même plus visqueuses que celles à base de CMC3. Le brassage rendu plus difficile ne garantit pas une dispersion homogène de la suspension et les contraintes résultantes plus importantes dans l'enduction engendrent pendant la phase de séchage des craquelures accentuées de l'électrode finale.

Pour faciliter la mise en œuvre des électrodes (brassage plus aisé et meilleur aspect des électrodes après séchage), la CMC3, plus classique et moins visqueuse que la CMC1 mais qui conduit à des performances tout à fait semblables aux grammages d'électrodes visés  $(1,5mAh/cm^2)$ , sera privilégiée.

# III. 5. 4. Conclusion

Les analyses rhéologiques permettent de définir l'optimum de formulation, mais celui-ci ne correspond pas forcément à une électrode mécaniquement adaptée pour être intégrée en cellules prototypes, ni à l'électrode la plus performante.

Tout est donc affaire de compromis entre l'élaboration d'une encre adéquate (rhéologie adaptée au procédé de dispersion et d'enduction) qui doit donner une électrode finale mécaniquement viable (aspect, adhésion et souplesse de l'électrode) et performante en cyclage (morphologie de l'électrode).

Les travaux sur les suspensions d'encres et sur les électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  se sont arrêtés sur le choix d'une formulation semi-optimisée à partir de laquelle, l'origine des limitations des électrodes en cyclage a été analysée par l'étude de la réponse électrochimique du système à travers les paramètres  $Q_0$ , k,  $R_0$  et  $R_x$ .

Formulation semi-optimisée retenue pour le  ${\rm Li}_4{\rm Ti}_5{\rm O}_{12}$  :

-	87,5%m de Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	- 2%m	de CMC3
_	5%m de CB	- 4%m	de NBR

- 1,5%m de X100 - Es 32%

**NB** : les pourcentages d'additifs ou de MA évoqués dans la suite de ce chapitre s'entendront toujours en pourcentage massique.

# III.6. Etudes électrochimiques

## III. 6. 1. Réponse du système électrochimique

Les électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  présentent le même type de profil de décharge que celles à base de  $LiFePO_4$ , à savoir un plateau de potentiel caractéristique du biphasage du matériau qui évolue avec l'augmentation du régime de décharge : baisse du plateau de potentiel et augmentation de la pente du plateau, et diminution de la capacité restituée (Figure 95).



Figure 95 : courbes de décharge à différents régimes pour des électrodes (a) fines et (b) épaisses élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ (a)  $0.5mAh/cm^2$  - 33% de porosité (b)  $1.6mAh/cm^2$  - 40% de porosité

On peut donc raisonnablement supposer que notre modèle, qui utilise les différents paramètres définis lors de l'étude sur LiFePO<sub>4</sub>, Q<sub>0</sub>,  $k_{réel}$  ( $k_{ionic}$ ,  $k_e$ ), R<sub>0</sub> ( $R_{0inf}$ ,  $R_{MA}$ ) et R<sub>x</sub> peut être appliqué dans le cadre de l'étude sur Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

La transposition de l'étude menée sur le LiFePO<sub>4</sub> au matériau  $Li_4Ti_5O_{12}$  doit nous permettre de confirmer les conclusions tirées dans le chapitre II sur l'origine des limitations d'une électrode et doit nous renseigner sur la contribution de la nature du matériau actif (composition chimique et texture).

A partir de la formulation semi-optimisée définie pour l'élaboration en voie aqueuse d'électrodes à base de titanate, l'impact de la variation de paramètres clefs est donc étudiée selon la méthodologie utilisée avec le matériau actif LiFePO<sub>4</sub>.

Plus précisément, les différents paramètres clefs de formulation et de mise en œuvre que l'on a fait varier et qui influencent directement la morphologie et les propriétés électronique et ionique de l'électrode concernent :

- l'additif conducteur

Aux 5% de CB habituellement utilisés dans l'électro<br/>de, sont ajoutés 2,5% de VGCF comme au chapitre II (cf. II.7 p<br/>73).

# - la teneur en polymère NBR

Le NBR intervient, entre autres, sur l'adhésion de l'électrode au collecteur de courant. Cette adhésion étant suffisante en l'absence de NBR dans le cas du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , il est envisageable de s'en passer dans la formulation de ces électrodes. L'observation de la morphologie d'électrodes formulées avec et sans NBR met par ailleurs en évidence une mauvaise dispersion du CB en présence de NBR (Figure 96). De plus, ces images réalisées sur des échantillons non préalablement métallisés, soulignent que l'électrode sans NBR est conductrice alors que celle contenant 4% de NBR présente des zones mal connectées (l'échantillon charge par endroit sous l'effet du faisceau d'électrons). Le réseau électronique est donc meilleur dans l'électrode exempte de ce polymère NBR. Ces observations ont été confirmées par mesure de la conductivité électronique des électrodes correspondantes (résultats présentés plus loin).



Figure 96 : clichés MEB (mode rétrodiffusé) d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (a) avec et (b) sans NBR (grains de CB en noir, grains de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> en gris clair)

- l'enrobage de carbone des grains de matière active

La comparaison entre le matériau actif "brut"  $Li_4Ti_5O_{12}$  et le composite  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C permet de mettre en exergue un effet éventuel de cet enrobage carboné qui intervient dans la résistance du réseau électronique. Ces résultats pourront être reliés à ceux obtenus sur le phosphate de fer étudié au chapitre précédent, qui est également un composite LiFePO<sub>4</sub>-C, comme précisé plus tôt.

- la porosité et la masse active déposée par unité de surface

Ces paramètres de mise en œuvre influencent de façon importante les propriétés électronique et ionique d'une électrode selon la tortuosité (électrode plus ou moins dense) et la longueur (électrode plus ou moins épaisse) des chemins de percolation qui s'y établissent.

 ${\bf NB}$ : Lors de cette étude sur le Li $_4{\rm Ti}_5{\rm O}_{12}$ , la dispersion des résultats est plus marquée que pour le LiFePO4. En effet, de nombreux paramètres varient sans que le nombre d'échantillons par paramètre soit multiplié, faute de temps. Ainsi, quelques résultats aberrants ou hors tendance sont observés.

En particulier, les résultats obtenus dans le cas d'électrodes contenant des VGCF et du NBR ont été traités avec circonspection. L'utilisation du NBR rend l'élaboration de l'encre d'électrode délicate et aléatoire. Il aurait fallu vérifier les tendances obtenues, peu cohérentes en ce qui concerne le paramètre  $k_e$ . Ce paramètre représentatif des contributions électroniques est en effet très sensible à l'homogénéité de l'encre d'électrode, qui aura en comparaison moins d'impact sur les contributions ioniques.

Par souci de rigueur et pour mémoire, les résultats "aberrants ou hors tendance" ont été conservés dans les tableaux mais ne sont pas discutés afin de ne pas alourdir le texte. Ils sont surlignés en gris dans les tableaux et éventuellement entourés d'un cercle pointillé sur les figures.

# III. 6. 2. Paramètre $Q_0$

Pour chaque électrode testée, les valeurs de  $Q_0$ , paramètre qui représente la capacité restituée à régime lent, sont synthétisées dans le Tableau 10 et sur la Figure 97. A ces régimes très lents, la réaction n'est pas limitée par les cinétiques de transport des charges vers les grains de matière active et  $Q_0$  est donc caractéristique du nombre de grains électrochimiquement actifs.

Formulation d'électrode				Capacité	Porosité	*		
%C	%NB R	%MA	% NBR/MA	surfacique moyenne (mAh/cm <sup>2</sup> )	moyenne (%)	$Q_0 \text{ moyen}^+$ $(\text{mAh/g})$	Ecart type	
		$85\%$ Li $_4{ m Ti}_5{ m O}_{12}$	4,71	0,5	54.4	153,8	1,6	
				1,9	04,4	157,6	0,3	
5% CB	4%			0,5		151,3	0,8	
+ 2,5%VGCF				1,3	$_{30,6}$	152,3	0,9	
				1,9		150,9	$0,\!6$	
	007	89%	0	0,4	20 G	156,2	1,2	
	070	$Li_4Ti_5O_{12}\\$		$1,\!1$	38,0	158,4	0,1	
		$87,5\%$ ${ m Li}_{4}{ m Ti}_{5}{ m O}_{12}$	4,57	0,5	36,8	157,3	1,3	
	407			1,0		154,1	0,1	
	4%			1,7		156,0	0,8	
5% CB				2,6		158,0	0,2	
	0%	91,5% Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	0	0,4		150,3	1,4	
				1,1	38,0	156,0	0,8	
				1,5		157,5	0,2	
	4%	92,5% Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	4,32	0,4		150,2	1,8	
0%				0,9	$33,\!6$	145,3	0,7	
				4,1		141,9	0,5	
	4%	87,5% Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -C	4,57	0,7		156,5	3,2	
5%CB				1,4	31,5	158,5	0,1	
				2,1		160,2	0,9	

 $^{*}Q_{0 \text{ théorique}} = 175 \text{mAh/g}$ 

Tableau 10 : valeurs de  $Q_0$  pour différentes électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ selon le pourcentage d'agent conducteur, de NBR, de MA, la capacité surfacique et la porosité des électrodes

Figure 97 :  $Q_0$  en fonction de la porosité pour des électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  ou de  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C élaborées en voie aqueuse selon le pourcentage de C (0% en vert, 5% en bleu, 7,5% en rouge) et de NBR (0% : symboles creux, 4% : symboles pleins)



Au vu de ces résultats, on peut avancer une capacité maximale pour le matériau  $Li_4Ti_5O_{12}$  de 158mAh/g. Il faudrait pouvoir comparer cette capacité maximale pratique avec la capacité théorique de notre matériau tenant compte du pourcentage d'impuretés (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) qui malheureusement n'a pas été quantifié.

 $Q_0$  est invariant pour les électrodes formulées avec un additif conducteur, à l'exception des faibles porosités ~ 30%. La présence de carbone dans l'électrode, quelle qu'en soit la teneur (5% ou 7,5%) ou sa dispersion (grossière avec NBR ou fine sans NBR), apparaît suffire à créer des chemins conducteurs qui permettent de connecter toute la masse active et ce malgré l'existence d'amas de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> de grande taille (Figure 96a).

Dans le cas d'un matériau micrométrique comme  $LiV_3O_8$  par exemple,  $Q_0$  est très dépendant de la qualité de la distribution du CB [172]. Typiquement,  $Q_0$  varie de 150 à 250mAh/g dans le cas de distributions respectivement grossière ou fine de l'agent conducteur.

Les résultats obtenus ici suggèrent que les grains de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> participent au transport électronique au sein de l'électrode composite. En effet, la valeur de Q<sub>0</sub> chute de moins de 10% lorsque la teneur en carbone varie de 5% à 0%. Ce résultat est d'ailleurs surprenant pour un matériau annoncé comme mauvais conducteur électronique ( $\sigma$  compris entre 10<sup>-7</sup> et 10<sup>-10</sup>S/cm [29,92-97]). A titre de comparaison, une chute de 20% de la valeur de Q<sub>0</sub> est observée lorsque la teneur en carbone varie de 10% à 0% dans le cas de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [173] dont la conductivité est de l'ordre de 10<sup>-6</sup>S/cm [174].

De la même façon, la quantité de liant, susceptible en excès d'isoler des grains de matière active, semble sans effet sur la capacité nominale du  $Li_4Ti_5O_{12}$ , à la différence des matériaux actifs cités précédemment ou de LiFePO<sub>4</sub>-C.

Une explication possible de ce résultat est la distribution de taille de particules du  $Li_4Ti_5O_{12}$ , caractérisée par la présence de nombreuses particules submicroniques : la plus grande surface développée par ces plus petites particules a pour effet de diminuer le ratio "masse de polymère NBR / surface développée par les poudres". Dans le cas du phosphate de fer, le NBR ne peut pénétrer dans les agglomérats de matière active, les grains étant soudés entre eux. Les agglomérats de titanate semblent en revanche fragmentables comme le laisse supposer la Figure

<sup>[172]</sup> D. Guy, B. Lestriez, D.Guyomard, Adv. Mater. 16 (2004) 553.

<sup>[173]</sup> S. Mandal, J.M. Amarilla, J. Ibanez, J.M. Rojo, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A24

<sup>[174]</sup> M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A.-M. Sastry, J. Power Sources, 195 (2010) 7904

96 : les gros amas détectés en granulométrie las er (Figure 67) semblent disparaître lors de la mise en forme de l'électro de.

La chute de  $Q_0$  à faible porosité pour 7,5%C peut être attribuée à l'obturation complète de certains pores ou à un endommagement de l'électrode ou de son interface avec le collecteur de courant dû au calandrage trop poussé [175], résultant dans les deux cas en une rupture de contacts électriques.

#### III. 6. 3. Paramètre k

Comme pour Q<sub>0</sub>, le Tableau 11 reprend pour toutes les électrodes, les paramètres clefs testés (additif conducteur, %NBR, enrobage de carbone, masse active et porosité d'électrode) et indique les valeurs de  $k_{réel}$  associées, déterminées selon l'Eq. (8)  $Q=Q_0-k\cdot I_m$  suivant le régime de décharge considéré, élevé (2C - C/10) ou lent (C/50 - C/10). Pour rappel,  $k_{réel}=175 \cdot k/Q_0$  en combinant les Eq. (12) et (14).

La méthodologie utilisée lors de l'étude sur le matériau actif LiFePO<sub>4</sub> au chapitre précédent est ensuite réutilisée pour déterminer les valeurs de  $\alpha$ , de k<sub>ionic</sub> et de k<sub>e</sub> selon les Eq. (17-18) p63 :

Où - L est l'épaisseur de l'électrode

-  $D_0$  est le coefficient de diffusion intrinsèque de l'électrolyte liquide

-  $\epsilon$  est la porosité de l'électro de remplie par l'électrolyte

-  $\alpha$  est le coefficient de Bruggeman qui dépend de la tortuosité de l'électrode

<sup>[175]</sup> G. Chen, T.J. Richardson, J. Power Sources, 195 (2010) 5387-5390

Formulation d'électrode			Capacité			L	$k_{ m r\acute{e}el}$	k <sub>réel</sub> moyen		1	1
%C	%NBR	%MA	surfacique moyenne (mAh/cm <sup>2</sup> )	Porosité moyenne (%)		moyen (µm)	moyen (h) 2C-C/10	(h) C/50-C/10	α	${ m k_{ionic} \over (h)}$	${ m k_e}\ { m (h)}$
5%CB + 2,5%VGCF	4%	85% Li4Ti5O12	1,3	41	41,6		0,20	0,40		0,07	0,13
				34	34,5		0,23	0,39		0,10	0,13
				29	9,9	43,3	0,27	0,46		0,16	0,11
			0,5	55,3	54,4 30,6	23,5	0,06	0,14	4,1	0,004	$0,\!05$
			1,9	53,4		92	0,20	0,24		0,06	0,14
			0,5	$31,\!3$		14,9	0,11	0,39		0,02	0,10
			1,3	29,9		43,3	0,27	0,46		0,16	0,11
			1,9	$_{30,5}$		63,7	0,42	0,59		0,32	0,10
5%CB +	007	89%	0,4	$37,\!6$	20.0	13,9	0,06	0,19	3,7*	0,004	0,06
2,5%VGCF	070	$Li_4Ti_5O_{12}\\$	1,5	39,7	38,0	52,6	0,12	0,24		0,05	$0,\!07$
	4%	$87,5\%$ Li $_4{ m Ti}_5{ m O}_{12}$	1,2	64	4,4	78,5	0,50	0,41		0,03	$0,\!48$
				48,9		49,2	0,12	0,36		0,04	$0,\!08$
				$33,\!8$		36,9	0,20	0,37		0,10	0,10
				25	5,1	37,1	0,25	0,46	4,4	0,37	-0,13
5% CB			0,5	31,5	36,8	15,8	0,08	0,20		0,02	$0,\!05$
			1,0	39,5		37,7	0,12	0,34		0,05	0,07
			1,6	39,5		58,1	0,19	0,32		0,12	0,06
			1,8	39,9		66,7	0,29	0,32		0,16	$0,\!13$
			2,6	37,4		92,4	0,41	$0,\!45$		0,40	0,01
5%CB	0%	91,5% ${ m Li}_4{ m Ti}_5{ m O}_{12}$	0,4	35,7		12,5	0,06	0,21	4*	0,006	$0,\!05$
			1,1	38,8	38,0	36,8	0,10	0,25		0,04	0,07
			1,5	39,3		47,8	0,13	0,25		0,06	0,07
0%	4%	$92,5\%$ Li $_4$ Ti $_5O_{12}$	0,4	34,1	33,6	11,6	0,09	0,28	4,4*	0,009	0,08
			0,9	30,7		24,2	0,25	0,44		0,07	$0,\!19$
			4,1	36,1		120,8	1,06	0,78		0,80	0,26
	4%	87,5% Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -C	0,7	27,8	31,5	21,9	0,11	0,24	$3,9^{*}$	0,04	0,07
5% CB			1,4	$33,\!5$		45,0	0,18	0,27		0,09	0,09
			2,1	33,3		68	0,29	0,30		0,21	$0,\!08$

\*Détermination de  $\alpha$  à partir de 3, voire seulement 2 grammages d'électrodes différents : incertitude probable sur les résultats à donc analyser avec retenue

Tableau 11 : valeurs de  $k_{r\acute{e}el}$ , a,  $k_{ionic}$  et  $k_e$  pour différentes électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  selon le pourcentage d'agent conducteur, de NBR, de MA, la capacité surfacique, la porosité et l'épaisseur L des électrodes

Cette étude sur le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> montre que le modèle développé au chapitre précédent sur le LiFePO<sub>4</sub> peut se généraliser à d'autres matériaux d'électrodes ayant un profil de décharge semblable. En effet, on retrouve sur le matériau Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, toutes les caractéristiques préalablement observées avec le LiFePO<sub>4</sub>, à savoir :

- une indépendance au premier ordre de  $k_{réel}$  vis-à-vis de l'épaisseur de l'électrode pour des grammages d'électrodes relativement faibles et à régimes lents (<C/10), qui permet de déterminer le coefficient de diffusion du lithium dans les grains de matière active (Figure 98 et Eq. (15) p62)

- une forme en cloche inversée pour la variation de  $k_{\rm r\acute{e}el}$  avec la porosité de l'électrode composite (Figure 99)

- une variation de  $k_{r\acute{e}el}$  lorsque le régime devient supérieur à C/10 avec le carré de l'épaisseur d'électrode, caractéristique de la diffusion ionique dans la porosité de l'électrode qui permet d'accéder aux valeurs de  $\alpha$ , et donc de  $k_{ionic}$  et  $k_e$  (Figure 100a et Eq. (17-18) p63).

- des valeurs de  $k_{réel}$  à régimes lents (dans la plage de courants C/50 à C/10) plus élevées qu'à régimes rapides (C/10 à 2C) (Tableau 11 et Figure 98 vs. Figure 100a)

Contrairement au LiFePO<sub>4</sub>, le comportement de  $k_{réel}$  en fonction de l'épaisseur de l'électrode à des régimes de décharge lents, reste toutefois dépendant de l'environnement au deuxième ordre (Figure 98). En effet  $k_{réel}$  augmente linéairement avec l'épaisseur (0<L<100 $\mu$ m) quelle que soit l'électrode. De plus, la formulation joue également un rôle puisque l'absence d'additif conducteur dans l'électrode composite, se traduit pas une nette augmentation de  $k_{réel}$ . Les valeurs les plus faibles de  $k_{réel}$  sont obtenues pour les électrodes ne contenant pas de NBR, qui présentent la meilleure percolation électronique (Figure 96). Pour ces électrodes, on peut définir la valeur minimale de  $k_{réel}$  à L=0, invariante selon la formulation et donc caractéristique du matériau actif. L'Eq. (15) p62 permet ensuite d'estimer la valeur de  $D_{MA}$ , le coefficient de diffusion dans les grains de matière active. Avec  $k_{réel}=0,20h$  et en considérant pour particules primaires les agrégats de cristallites de 100nm de diamètre, on obtient  $D_{MA}=4,4\cdot10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. Les valeurs reportées dans la littérature pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sont généralement légèrement plus élevées, comme en témoignent Bach et al. [176] et Wang et al. [161] qui trouvent respectivement  $3\cdot10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s et  $8\cdot10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, mais une gamme assez large de valeurs de coefficients de diffusion est proposée allant par exemple de 10<sup>-10</sup> à 10<sup>-12</sup>cm<sup>2</sup>/s pour Rho et al. qui déterminent  $D_{MA}$  par SIE ou par PITT [177] ou de  $10^{-14}$  à  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s pour Kavan *et al.* qui travaillent sur des MA de surface spécifique similaire au Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> utilisé dans notre étude [91].



A des régimes de décharge plus élevés, la similitude entre les électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et de LiFePO<sub>4</sub> est évidente : la variation en forme de cloche inversée de  $k_{réel}$  avec la porosité (Figure 99) prouve que ce paramètre, représentatif de la perte de capacité restituée par le système avec l'augmentation du régime de décharge, est influencé par l'environnement des

<sup>[176]</sup> S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, J. Power Sources, 81–82 (1999) 273–276

<sup>[177]</sup> Y.H. Rho, K. Kanamura, J. Solid State Chem., 177 (2004) 2094–2100

grains de matière active, l'optimum correspondant au meilleur compromis entre la diffusion ionique et le transport électronique. Cette plage de porosités optimales est décalée vers des porosités plus importantes (45-50%) dans le cas du matériau actif  $Li_4Ti_5O_{12}$  par rapport à celle du LiFePO<sub>4</sub> (30-35%).



Figure 99 :  $k_{r\acute{e}e}$  en fonction de la porosité pour des régimes de décharges allant de C/10 à 2C électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 5% de C et 4% de NBR

Pour ces électrodes à 5% de carbone et 4% de NBR, comme pour toutes les autres (non présentées ici), on peut évaluer le paramètre  $\alpha$  grâce à la variation linéaire de k<sub>réel</sub> avec le carré de l'épaisseur de l'électrode (Figure 100a) et ainsi calculer k<sub>ionic</sub> et en déduire k<sub>e</sub> (Figure 100b).



Figure 100 : (a)  $k_{r\acute{e}el}$  en fonction du carré de l'épaisseur et (b)  $k_{r\acute{e}el}$  (symboles pleins) et  $k_{ionic}$  (symboles creux) en fonction de la porosité pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 5% de C et 4% de NBR - régimes rapides (C/10 à 2C) - %p=% de porosité

 ${\bf NB}$ : Dans le cas du LiFePO<sub>4</sub>, à faible porosité,  $k_{ionic}$  est très supérieur à  $k_e$  pour les électrodes de fort grammage considérées (>2mAh/cm<sup>2</sup> - Figure 46a p64), ce qui donne l'impression que  $k_{r\acute{e}el}{=}k_{ionic}$ . Pour une électrode de grammage plus faible (~1,3mAh/cm<sup>2</sup> - Figure 100b), on retrouve un écart significatif : il y a bien correspondance entre le comportement Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et LiFePO<sub>4</sub>.



Figure 101 : évolution du paramètre  $\alpha$ , tiré de la Figure 100a, pour différentes formulations (%C, %NBR) d'électrodes à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ou de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C élaborées en voie aqueuse

L'absence de variation du paramètre  $\alpha$ , entre les électrodes contenant 5% de CB et celles ne contenant simplement pas d'additif conducteur montre que c'est l'arrangement des grains de matériau actif qui est principalement responsable de l'architecture de l'électrode. En effet dans une électrode classique, le volume théorique occupé par les grains de CB représente à peine plus d'un dixième du volume occupé par les grains de matière active (87,5%m de MA de densité volumique 3,5g/cm<sup>3</sup> contre 5%m de CB de densité 1,8g/cm<sup>3</sup>). L'introduction de CB dans l'électrode, (morphologie de grains voisine de celle des grains de MA) ne va donc pas fondamentalement en modifier la tortuosité. Cette observation prouve que la conductivité électronique, sévèrement impactée dans une formulation sans carbone, n'influe pas sur  $\alpha$ , ni sur le paramètre k<sub>ionic</sub> tel qu'il est calculé, confirmant ainsi que ces grandeurs caractérisent une contribution ionique.

L'utilisation des fibres de carbone, de par leur morphologie particulière, entraı̂ne une structure d'électro<br/>de moins tortueuse en créant des chemins ioniques longilignes. La diminution du<br/> paramètre  $\alpha$ n'est donc ici pas surprenante et a déjà été observée lors de l'étude sur le LiFePO<sub>4</sub> (Figure 56b).

La présence de NBR, quant à elle, est synonyme d'une augmentation de  $\alpha$  : du fait de ses séquences polaires, le polymère absorbe vraisemblablement de l'électrolyte liquide imprégné dans la porosité de l'électrode [178,179], gonfle et ralentit par là même la diffusion du lithium dans l'électrolyte. Rigoureusement, c'est le coefficient de diffusion D<sub>0</sub> qui est diminué par cette gélification de l'électrolyte alors que la tortuosité de l'électrode reste inchangée, mais notre méthode d'analyse qui considère D<sub>0</sub> constant (=coefficient de diffusion théorique de l'électrolyte liquide) répercute cette modification sur  $\alpha$  dont la valeur est alors augmentée. A titre comparatif, Arora *et al.* [180] et Doyle *et al.* [181] font état dans des électrodes à électrolyte polymère gélifié (technologie Belcore) de valeurs élevées de tortuosité ( $\alpha$ =5,2).

Enfin, l'impact de l'enrobage de carbone des grains de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est très marqué sur le paramètre  $\alpha$  qui s'approche alors de la valeur déterminée pour une électrode à base de  $\text{Li}_{\text{Fe}}\text{PO}_4$ -C de même formulation ( $\alpha$ =3,8). Dans les deux cas, avec le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et le  $\text{Li}_{\text{Fe}}\text{PO}_4$ ,

<sup>[178]</sup> M. Kaneko, M. Nakayama, M. Wakihara, J. Solid State Electrochem., 11 (2007) 1071-1076

<sup>[179]</sup> N.-S. Choi, Y.-G. Lee, J.-K. Park, J. Power Sources, 112 (2002) 61-66

<sup>[180]</sup> P. Arora, M. Doyle, A.S. Gozdz, R.E. White, J. Newman, J. Power Sources, 88 (2000) 219-231

<sup>[181]</sup> M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 1890

l'enrobage de carbone modifie la distribution en taille de particules du matériau actif : on a disparition de la fraction de particules nanométriques au profit de l'apparition de particules microniques, ce qui induit une augmentation de la taille des pores définis par les interstices entre agglomérats microniques, mais aussi une augmentation de la porosité interne des agglomérats (Tableau 6). Dans le cas d'électrodes élaborées avec des particules microniques et quasiment sphériques, Thorat *et al.* [182] mesurent une valeur faible de  $\alpha$ , égale à 1,5. Dans notre cas, la diminution de  $\alpha$  peut s'interpréter aisément par l'existence d'une porosité interne plus élevée et par l'existence de pores de plus grande dimension.

A l'occasion de cette étude, on peut avancer que l'utilisation de matériaux actifs fibreux est avantageuse du point de vue des performances en puissance puisque la tortuosité des pores dans les électrodes correspondantes sera plus faible, facilitant ainsi la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte. Egalement, la texturation de la porosité interne des particules secondaires (agglomérats) de matériau actif est critique vis à vis des performances en puissance.

Les limitations associées au réseau électronique sont, elles, traduites par le paramètre  $k_e$ , déterminé à partir de  $k_e=k_{r\acute{e}l}$  -  $k_{ionic}$ .

 $k_e$  augmente légèrement avec l'épaisseur des électrodes (Figure 102a) du fait de l'allongement des chemins électroniques. L'ordonnée à l'origine de cette courbe  $k_e$  vs. L capture les contributions électroniques indépendantes de l'épaisseur de l'électrode, à savoir la contribution de l'interface avec le collecteur de courant et celle des agglomérats de MA, dont la dimension est indépendante de l'épaisseur de l'électrode et intrinsèque à la stabilité des encres d'électrode.

La Figure 102a souligne l'importance d'avoir un additif conducteur dans la formulation des électrodes. En effet, seule l'électrode élaborée sans carbone présente des valeurs de  $k_e$  élevées : dès qu'un additif conducteur est introduit, le réseau de percolation s'établit et  $k_e$  diminue.

 $k_e$  semble également sensible à la qualité de la dispersion du carbone, légèrement améliorée en l'absence de NBR mais il faudrait plus de points expérimentaux aux épaisseurs élevées pour pouvoir l'affirmer.

Quant à l'effet positif attendu avec l'utilisation d'un coating de carbone, il n'est pas apparent ici. Une analyse approfondie comporterait une étude de la qualité de cet enrobage (homogénéité et conductivité). L'absence de différences notables des valeurs de  $k_e$  avec l'introduction du coating pourrait en particulier trouver son origine dans une morphologie grossière de l'enrobage. En effet, celui-ci est obtenu par la dispersion à sec du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (agrégé / aggloméré) et d'une poudre d'un polymère, suivie d'une calcination. Il est donc possible que l'enrobage soit principalement localisé sur la périphérie d'agrégats / agglomérat, et absent à cœur.

Pour finir, la variation de  $k_e$  avec la porosité (Figure 102b) traduit l'effet positif de la densification des électrodes sur l'établissement du réseau de percolation électronique (création de contacts).

<sup>[182]</sup> I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler, J. Power Sources, 188 (2009) 592-600



Figure 102 : (a)  $k_e$  en fonction de l'épaisseur d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ et de  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C pour différentes formulations (%C, %NBR) et différentes porosités (%p) et (b)  $k_e$  en fonction de la porosité pour une électrodes élaborée en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  $(5\%C, 4\%NBR, 1,2mAh/cm^2)$  - régimes rapides (C/10 à 2C)

En appui et en complément des conclusions obtenues sur l'étude de  $k_{réel}$  pour des électrodes élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub>,  $k_{réel}$  peut être vu, suivant le régime de décharge, comme la somme de deux contributions :

- A régime lent,  $k_{réel} = k_{MA} + k_e$  avec  $k_{MA}$  caractéristique de la diffusion en phase solide du lithium dans les grains de matière active, et  $k_e$  représentatif du raccordement électronique.

Le paramètre  $k_e$  est responsable de la légère variation observée de  $k_{réel}$  avec l'épaisseur d'électrode à régimes lents et donc lié à la pente de la Figure 98.

- A plus hauts régimes,  $k_{MA} \sim 0$  et  $k_{r\acute{e}el} = k_e + k_{ionic}$ . Notre hypothèse  $k_{MA} \sim 0$  résulte de l'augmentation de la conductivité globale du MA avec le régime de courant, comme on le verra plus loin (phénomène déjà observé dans le cas du LiFePO<sub>4</sub> - Figure 51 p69). En résumé, la conductivité apparente du MA augmente d'un facteur 100 lorsque le régime de décharge s'intensifie. En admettant que cet effet se reporte sur la valeur du coefficient  $D_{MA}$  de diffusion dans les grains de matière active,  $k_{MA}$  diminue également avec l'augmentation du régime de courant.

Par définition, les variations de  $k_e$  et  $k_{ionic}$  ( $\sim \alpha$ ) impactent directement  $k_{réel}$  et se traduisent donc sur les performances en puissance atteintes par l'électrode, comme l'atteste par exemple la Figure 103.

Les variations de performances relevées suivant le taux de CB (Figure 103a) ou le taux de NBR (Figure 103b), s'accordent parfaitement aux observations précédentes sur la variation des différents paramètres  $k_e$  et  $k_{ionic}$  ( $\sim \alpha$ ) :

- l'absence de carbone impacte uniquement le réseau de percolation électronique (nette augmentation de  $k_e$ , alors que  $k_{ionic}$  (et  $\alpha$ ) est constante) et induit une très nette perte en performances.

- l'absence de NBR joue à la fois sur les réseaux de percolation électronique et ionique, l'amélioration en performances dans le cas de ces électrodes élaborées sans NBR résulte de la contribution commune de l'amélioration de  $k_e$  et de  $k_{ionic}$  (diminution de  $\alpha$ ).



Figure 103 : performances en puissance d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ (a) avec et sans CB (4%NBR) et (b) avec et sans NBR (5%CB) - %p=% de porosité

#### III. 6. 4. Polarisation de l'électrode

### III. 6. 4. 1. Résistance $R_0$

Comme pour le LiFePO<sub>4</sub>, R<sub>0</sub> diminue avec l'augmentation de la masse active de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> à régimes faibles, ce qui est caractéristique de la réaction d'insertion / désinsertion du lithium dans les grains de matière active (Figure 104a). La contribution du MA s'exprime donc dans la résistance R<sub>0</sub>. A régimes plus élevés, R<sub>0</sub> devient indépendante de la masse active, signe de l'apparition d'une contribution résistive qui contrebalance la diminution de R<sub>0</sub> associée au MA. Il s'agit ici de l'effet de l'environnement des grains de matière active dans lequel le transport des charges devient limitant à courant fort.

La Figure 104b révèle une diminution de  $R_0$ , à grammage donné, avec l'augmentation du régime de décharge, phénomène déjà rencontré et expliqué lors de l'étude sur les électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> par une augmentation de la conductivité avec le courant de décharge (II. 6. 2 p67 + Eq. (19) p66).



Figure 104 : R<sub>0</sub> en fonction de (a) la masse active pour différents régimes de décharge et (b) du régime de décharge pour quatre grammages d'électrodes différents - électrodes élaborées en voie aqueuse à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5%CB, 4%NBR) de porosité 35-40%

Les tendances observées pour les électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  sont donc très voisines de celles obtenues pour des électrodes à base de  $LiFePO_4$ , à l'exception près que les valeurs de  $R_0$  sont ici beaucoup plus faibles (une comparaison précise sera donnée plus loin). La méthodologie d'étude pour ces électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  est donc strictement calquée sur celle employée dans le chapitre précédent pour analyser le comportement électrochimique des électrodes à base de  $LiFePO_4$ .

La résistance  $R_0$  normalisée " $R_0 \times m$ ", m étant la masse active d'électrode, est représentée en fonction du courant spécifique pour différents grammages d'électrodes (Figure 105), et la résistance normalisée " $R_{0inf} \times m$ ", propre à chaque électrode, vers laquelle semblent tendre les courbes à très hauts régimes de décharge est utilisée pour déplacer verticalement ces courbes (Figure 106a). Alors que ce translation amenait la superposition des courbes de grammages différents pour les électrodes élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub>, il apparaît pour cette électrode de référence à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et contenant 5% de CB et 4% de NBR qu'une valeur unique ne peut être déterminée pour la résistance  $R_{0inf}$  (Figure 106a). La superposition des courbes (Figure 106b) ne peut être réalisée qu'en utilisant un facteur de translation " $R_{0inf}$ '  $\times$  m" qui varie avec le régime de décharge.



Figure 105 : résistance normalisée  $R_0 \times m$  en fonction du courant spécifique pour quatre grammages d'électrodes différents électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ avec 5% de CB et 4% de NBR - 35-40% de porosité



Figure 106 : résistance normalisée  $R_0 \times m$  déplacée verticalement par (a)  $R_{0inf} \times m$  et par (b)  $R_{0inf}' \times m$ en fonction du courant spécifique pour quatre grammages d'électrodes différents - électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 5% de CB et 4% de NBR - 35-40% de porosité

Les valeurs de  $R_{0inf}$  sont reportées en fonction du courant spécifique sur la Figure 107. Quel que soit le grammage (à l'exception de l'électrode la plus fine qui sert de référence),  $R_{0inf}$ augmente avec  $I_m$  puis diminue pour tendre vers une valeur indépendante du grammage. Notre interprétation est la suivante : dans le cas du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, tous les grains ne sont pas identiquement reliés du fait de l'absence de l'enrobage de carbone des particules de matière active. L'accès électronique à une majorité de la masse active (cœur des agrégats / agglomérats) fait intervenir les contacts de grain à grain et les joints de grains entre cristallites. Avec l'augmentation du régime de courant, de plus en plus de grains sont sollicités et le nombre de ces contacts de grain à grain et de joints de grains qui doivent être franchis pour insérer le courant demandé croît :  $R_{0inf}$  augmente initialement. La conductivité du matériau actif variant et augmentant avec le régime de décharge comme nous le verrons par la suite, le facteur de translation  $R_{0inf}$  finit par diminuer avec l'augmentation du régime de courant.

60 2.6mAh/cm<sup>2</sup> 50 1.7mAh/cm<sup>2</sup> 1.0mAh/cm<sup>2</sup> 40 R<sub>0 inf</sub>' (ohm) 30 Figure 107 :  $R_{0inf}$  en fonction du courant 20 quatre spécifique pourgrammages *d'électrodes* différents électrodes élaborées en voie aqueuse à base de 10 0.5mAh/cm<sup>2</sup>  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 5% de CB et 4% de NBR - 35-40% de porosité 0 1000 10 100 courant spécifique I<sub>m</sub> (mA/g)

La même démarche a été utilisée pour étudier les différentes formulations d'électrodes testées dans ce chapitre. Finalement, seules les électrodes pour lesquelles le réseau électronique n'est pas optimisé (électrode à 5%CB, 4%NBR - Figure 106 et Figure 107 + électrode à 0%CB, 4%NBR - Figure 108) nécessitent d'adapter le facteur de translation  $R_{0inf}$  en  $R_{0inf}$ ', variable avec le régime de décharge. Pour les autres formulations, dans lesquelles le réseau électronique est meilleur (électrode sans NBR, avec VGCF ou matériau enrobé C), on peut supposer que les contacts de grain à grain et les joints de grains ne sont pas sollicités pour la distribution du courant aux faibles taux d'insertion. Il en résulte une valeur de  $R_{0inf}$  indépendante du régime de courant : une courbe maîtresse peut être obtenue simplement selon la méthodologie utilisée pour les électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub> (Figure 109).



Figure 108 : (a) résistance normalisée  $R_0 \times m$  déplacée verticalement par  $R_{0inf}' \times m$  et (b)  $R_{0inf}'$  en fonction du courant spécifique pour différents grammages d'électrodes électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 0% de CB et 4% de NBR - 34% de porosité



Figure 109 : résistance normalisée  $R_0 \times m$  déplacée verticalement par  $R_{0inf} \times m$  en fonction du courant spécifique pour différents grammages d'électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  ou  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C avec :

(a)  $Li_4Ti_5O_{12}$  - 7,5%C - 4%NBR - 31% de porosité, (b)  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C - 5%C - 4%NBR - 32% de porosité, (c)  $Li_4Ti_5O_{12}$  - 5%C - 0%NBR - 38% de porosité et (d)  $Li_4Ti_5O_{12}$  - 7,5%C - 0%NBR - 39% de porosité

Les valeurs de  $R_{0inf}$  déterminées pour ces dernières électrodes selon la méthodologie développée lors de l'étude sur le LiFePO<sub>4</sub> sont comparées sur la Figure 110 aux valeurs maximales de  $R_{0inf}$ ' définies pour les électrodes concernées par la variation du modèle.



Figure 110 :  $R_{0inf}$  et max  $R_{0inf}'$  en fonction de la capacité surfacique pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  ou de  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C pour différentes formulations (%C, %NBR) et différentes porosités (%p)

L'importance de l'additif conducteur dans l'électrode est capitale au vu de l'accroissement marqué de  $R_{0inf}$  en l'absence de carbone. La résistance  $R_{0inf}$  est d'autre part limitée lorsque la dispersion du carbone est meilleure (assurée en l'absence de NBR) ou lorsque des VGCF sont introduits en formulation en complément du CB. Ce facteur de translation apparaît donc bien représentatif des grains les mieux connectés du point de vue électronique, en contact direct avec le collecteur de courant via le réseau d'additif conducteur.

En bon accord apparent, les résultats obtenus pour les électrodes élaborées avec 5% de CB et 4% de NBR quel que soit le matériau actif utilisé,  $Li_4Ti_5O_{12}$  ou  $Li_4Ti_5O_{12}$ -C, sont très voisins : l'enrobage de carbone ne semble pas influer sur les valeurs du paramètre  $R_{0inf}$  qui représente les grains déjà bien connectés. Pour être plus rigoureux et précis dans l'interprétation de l'influence du coating sur les performances, il serait bon d'en vérifier la qualité (distribution spatiale et conductivité).

Les mesures de résistance et de résistivité électroniques ( $R_e$  et  $\rho_e$ ) confirment l'origine physique de  $R_{0inf}$  qui varie comme  $R_e$  et  $\rho_e$  avec le grammage et la porosité d'électrode. L'effet de la formulation (avec ou sans VGCF, avec ou sans NBR) sur  $R_{0inf}$ ,  $R_e$  et  $\rho_e$  concorde également. Au premier ordre, les valeurs de  $R_{0inf}$  varient dans le même sens que  $R_e$  et/ou  $\rho_e$  avec l'épaisseur, la porosité, et les paramètres de la formulation qui influencent la connexion électronique des grains de MA.



Figure 111 :  $R_{0inf}$  et max  $R_{0inf}$ ' (symboles pleins) en fonction de (a) la capacité surfacique vs.  $R_e$ (symboles creux) la résistance électronique et (b) en fonction de la porosité vs.  $\rho_e$ , la résistivité électronique (symboles creux) - électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  avec 5% ou 7,5% de CB et 0% ou 4% de NBR

La différence d'ordre de grandeur entre  $R_{0inf}$  et  $R_e$  est simplement due à la technique de mesure utilisée pour déterminer  $R_e$  (cf. annexe 3) qui se limite à la résistance de l'interface électrode / collecteur de courant et à la résistance du réseau de CB/polymère qui traverse transversalement l'électrode (contacts entre ce réseau et les particules de MA non pris en compte).

#### III. 6. 4. 2. Résistance R<sub>x</sub>

Si l'évolution de la résistance  $R_0$  est sensiblement identique pour des électrodes élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub> et de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, la résistance  $R_x$  se démarque pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et présente une tendance différente.

Alors que pour le LiFePO<sub>4</sub>,  $R_x$  est invariante avec l'augmentation de l'épaisseur d'électrode à régime lent, elle diminue pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Figure 112a). Dans le cas du LiFePO<sub>4</sub>, les grammages d'électrodes considérés sont plus importants, tassant par la même les courbes (Figure 53). Une légère contribution du matériau actif pourrait donc être envisagée dans cette résistance  $R_x$ , masquée par les effets de l'environnement à grammages ou régimes plus élevés.

L'existence de régimes optimaux pour lesquels  $R_x$  présente un minimum (Figure 112b) peut révéler l'expression de deux contributions antagonistes dans cette résistance  $R_x$ : l'effet du MA dont la conductivité augmente avec le régime et l'effet de l'environnement. D'ailleurs, la superposition à régimes lents, des courbes  $R_x \times m$  en fonction de I<sub>m</sub> (Figure 113a) démontre cet effet du matériau actif (dépendance de  $R_x$  en 1/m, visible uniquement à régimes lents) contrairement au LiFePO<sub>4</sub> (Figure 113b).



Figure 112 :  $R_x$  en fonction de (a) la masse active pour différents régimes de décharge et (b) du courant spécifique pour quatre grammages d'électrodes différents électrodes élaborées en voie aqueuse à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5%CB, 4%NBR) de porosité 35-40%



Figure 113 : résistance normalisée  $R_x \times m$  en fonction du courant spécifique pour différents grammages d'électrodes élaborées en voie aqueuse avec 5% de CB et 4% de NBR à base de (a) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et (b) LiFePO<sub>4</sub> - porosité 30-40%

L'effet de l'environnement est directement influencé par la densité des électrodes qui se répercute sur les performances en puissance comme mis en exergue lors de l'étude sur le paramètre k. La résistance  $R_x$  retranscrit également cet effet et rappelle que pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, l'optimum de porosité est décalé vers des porosités relativement élevées de l'ordre de 45-50% (Figure 114a). Cet optimum correspond au meilleur compromis entre les contributions électronique et ionique qui s'expriment dans  $R_x$  (Figure 114b). La résistivité électronique  $\rho_e$  est déterminée par impédance et la résistivité ionique  $\rho_i$  est estimée à partir de la conductivité ionique théorique de l'électrolyte ( $\sigma_{i0}=0,0078S/cm$  dans le cas présent [150]), la porosité  $\varepsilon$  des électrodes et le coefficient  $\alpha$  déterminé précédemment ( $\alpha=4,4$  pour des électrodes à 5% de CB et 4% de NBR) selon  $1 / \rho_i = \sigma_{i0} \cdot \varepsilon^{\alpha}$  [149].



Figure 114 : (a)  $R_x$  en fonction de la porosité à trois régimes de décharges différents pour une électrode élaborée en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  (5%CB, 4%NBR) de capacité 1,2mAh/cm<sup>2</sup> et (b) résistivités électronique  $\rho_e$  et ionique  $\rho_i$  associées

L'étude sur les autres formulations d'électrodes a mené aux mêmes observations, l'évolution de  $R_x$  pour ces électrodes élaborées à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> n'est pas quantitativement modifiée par une variation de l'agent conducteur ou du polymère NBR.

# III. 6. 5. Comparaison des électrodes à base de $Li_4Ti_5O_{12}$ et de $LiFePO_4$

Cette partie rassemble les résultats obtenus dans les chapitre II et III de ce mémoire et cherche à comparer systématiquement le comportement respectif des électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub>-C et de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> à travers les différents paramètres  $\mathbf{k}_{\text{réel}}$  ( $\mathbf{k}_{\text{ionic}}$ ,  $\mathbf{k}_{e}$ ,  $\mathbf{k}_{MA}$ ),  $\mathbf{R}_{0}$  ( $\mathbf{R}_{0\text{inf}}$ ,  $\mathbf{R}_{0\text{inf}}$ ',  $\mathbf{R}_{MA}$ ) et  $\mathbf{R}_{x}$  afin d'obtenir un éclairage supplémentaire sur ces derniers.

Les comparaisons ne tiendront compte que des électrodes élaborées avec 5% de CB et 4% de NBR pour les quelles la statistique est meilleure (nombre d'échantillons tes tés élevés seulement pour ces électrodes dans le cas du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)





Figure 115 : (a)  $k_{r\acute{e}el}$  (régimes rapides C/10 à 2C), (b)  $k_{ionic}$  et  $k_e$ , (c)  $R_{0inf}$ , max  $R_{0inf}$ ' (symboles pleins) et  $R_e$  (symboles creux) et (d)  $\rho_i$  et  $\rho_e$  en fonction de la porosité (e)  $k_e$  et (f)  $R_{0inf}$ , max  $R_{0inf}$ ' (symboles pleins) et  $R_e$  (symboles creux) en fonction de l'épaisseur électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>-C et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5%CB, 4%NBR)

La Figure 115a rappelle que l'optimum de porosité qui permet de minimiser le paramètre  $k_{réel}$  est différent dans le cas d'électrodes élaborées à partir de LiFePO<sub>4</sub>-C ou de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Pour le LiFePO<sub>4</sub>-C, la plage optimale se dessine de 30 à 35% contre 45 à 50% pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Cette différence d'optimum correspond aux différences de compromis entre les propriétés électronique et ionique ( $k_{ionic}$  vs.  $k_e$  et  $\rho_i$  vs.  $\rho_e$  - Figure 115b,d)

Le paramètre  $k_{ionic}$  dépend des contributions de l'électrolyte (identique pour les deux électrodes) et de l'architecture de l'électrode. La plus faible valeur du coefficient  $\alpha$  pour les électrodes à base de LiFePO<sub>4</sub>-C (d'où résulte une valeur plus faible de résistivité ionique et une valeur plus faible de  $k_{ionic}$  à épaisseur d'électrode L égale) est attribuable à la porosité interne plus élevée des agglomérats de LiFePO<sub>4</sub>-C par rapport à celle du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Tableau 6), ainsi qu'à la dimension des agglomérats de LiFePO<sub>4</sub>-C qui, comparativement à la taille des petits agrégats de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, favorise l'existence de pores intra-agglomérats (-agrégats) plus gros et moins tortueux (Figure 115b,d).

Le paramètre  $k_e$  mesure la qualité du raccordement électronique de l'ensemble des grains de MA, alors que les paramètres  $R_{0inf}$  ou  $R_{0inf}$ ' caractérisent eux le raccordement électronique des grains de MA les plus facilement accessibles.

Du point de vue du raccordement électronique, les similitudes entre les deux électrodes sont :

- une diminution de  $R_{0inf}$  ou  $R_{0inf}'$  (Figure 115c) et de  $k_e$  (Figure 115b) avec la diminution de la porosité associée à l'amélioration de l'interface collecteur de courant / électrode et des contacts inter-particules (CB/CB, CB/MA et MA/MA) comme en témoigne la diminution de la résistivité électronique avec une diminution de la porosité (Figure 115d)

- une diminution de R<sub>0inf</sub> ou R<sub>0inf</sub>' (Figure 115f) et une indépendance de k<sub>e</sub> (Figure 115e) avec la diminution de l'épaisseur pour des électrodes de porosité optimisée vis à vis du raccordement électronique (<35% LiFePO<sub>4</sub>-C et <45% pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Cette diminution de R<sub>0inf</sub> ou R<sub>0inf</sub>' est reliée à la longueur des chemins conducteurs électroniques qui est raccourcie dans des électrodes plus fines.

L'indépendance, au premier ordre, de  $k_e$  avec l'épaisseur d'électrode (Figure 115e) suggère que ce paramètre est dominé par l'interface collecteur de courant / électrode et/ou par la résistivité des agglomérats de MA, qui dépend de leur dimension et des résistances de contact MA/MA en leur sein.

Il est à ce sujet très étonnant de constater que  $k_e$  est indépendant de la présence de l'enrobage de carbone (LiFePO<sub>4</sub>-C vs Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C). Les observations MET-EELS réalisées dans la thèse de W. Porcher montraient un coating de carbone discontinu pour le matériau LiFePO<sub>4</sub>-C utilisé dans cette étude (LiFePO<sub>4</sub>-C synthétisé au CEA). La conductivité électronique de ce matériau n'est d'ailleurs que de l'ordre ~10<sup>-7</sup>S/cm, alors qu'elle atteint ~10<sup>-5</sup>S/cm pour d'autres LiFePO<sub>4</sub>-C qui présentent un enrobage de carbone continu [183]. Les valeurs de k<sub>e</sub> pour les matériaux correspondants (non-étudiés dans la présente thèse) sont comprises entre 0,01 et 0,05h, soit largement inférieures à la valeur moyenne de 0,08h trouvée ici (Figure 115e). Cette comparaison suggère que k<sub>e</sub> est, pour les matériaux employés ici, principalement influencé par les résistances de contact MA/MA qui sont plus importantes dans le cas d'un enrobage de carbone non continu.

Il est intéressant de constater une nouvelle fois que l'analyse fine des performances électrochimiques d'une électrode composite, lorsqu'elle englobe l'effet de la formulation, peut amener des renseignements quantitatifs sur les performances intrinsèques du MA.

La résistivité électronique plus élevée des électrodes à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  (Figure 115d) peut être attribuée à la percolation plus difficile du CB dans ces électrodes, résultant de la forte population d'agrégats de petite taille de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et de la mauvaise stabilité des encres d'électrode correspondantes.

En effet, la caractérisation par rhéologie d'encres élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub>-C [46,47] et de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (III. 3. 2. p95) a souligné des comportements très différents en suspension et une instabilité des encres à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. La stabilité des encres à base de LiFePO<sub>4</sub>-C est due à la formation durant l'étape de séchage d'un réseau de particules de CB pontées par des chaînes de CMC, réseau qui s'établit plus difficilement dans des encres à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> du fait de la

<sup>[183]</sup> K. Seid, N. Nguyen, B. Lestriez, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut et al., en préparation.

dilution des particules de CB au milieu des très nombreuses particules submicroniques de  ${\rm Li}_4{\rm Ti}_5{\rm O}_{12}$ 

Le transport électronique plus efficace dans le réseau CB de l'électrode LiFePO<sub>4</sub>-C se distingue par des valeurs de  $\rho_e$  et R<sub>0inf</sub> plus faibles que pour l'électrode à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> où le même transport fait intervenir les contacts CB/MA et MA/MA.

Cette interprétation coïncide avec la dépendance de  $R_{0inf}$ ' vis-à-vis du courant spécifique pour les électrodes à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Figure 107). En effet avec l'augmentation du régime, la conductivité du MA augmentant, les contacts CB/MA et MA/MA qui s'expriment dans  $R_{0inf}$ ' sont modifiés. En revanche  $R_{0inf}$  pour les électrodes élaborées à partir de LiFePO<sub>4</sub>-C est indépendante du régime puisque ces résistances de contacts n'entrent cette fois pas en jeu.

Pour finir, on peut remarquer que la diminution de  $k_e$  avec la diminution de la porosité est plus rapide pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Figure 115b), en relation directe avec l'allure de la courbe  $k_{réel}=f(porosité)$  (Figure 115a) qui montre un optimum de porosité plus élevé pour les électrodes élaborées avec du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. L'efficacité de la densification plus marquée dans le cas d'électrodes élaborées à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> peut être attribuée à la morphologie des agglomérats de ce matériau par rapport au LiFePO<sub>4</sub>-C qui sont moins nombreux et fragmentables à priori. L'optimisation du réseau de percolation électronique va donc être plus aisée.



Figure 116 : Figure 115e ( $k_e$  en fonction de l'épaisseur pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>-C et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5%CB, 4%NBR)) complétée par les valeurs de  $k_{ionic}$  à la porosité moyenne considérée, pour les valeurs extrêmes de  $\alpha$  des électrodes à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> - %p=% de porosité

En complément, la Figure 116 permet de spécifier quelle contribution, électronique ou ionique, est la plus limitante en fonction de l'épaisseur de l'électrode. C'est l'une des leçons du travail : il y a peut-être plus à attendre d'une optimisation du design de l'architecture de l'électrode vis à vis de la circulation des ions lithium que de l'amélioration des contacts électroniques pour les électrodes grammées destinées à des applications de forte densité d'énergie. Au sein des électrodes plus fines, destinées à des applications de forte densité de puissance, la contribution électronique reste significative et supérieure à la contribution ionique.

### $\checkmark$ R<sub>MA</sub>, k<sub>MA</sub> et D<sub>MA</sub>



Figure 117 :  $R_0$  en fonction de (a) la masse active à régime C/10 et (b) du courant spécifique pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>-C et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5%CB, 4% NBR)

Les valeurs de résistance  $R_0$  obtenues pour le LiFePO<sub>4</sub>-C ou le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> suivent le même comportement, elles sont cependant plus faibles dans les cas d'électrodes élaborées avec du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Figure 117). La proportionnalité inverse de  $R_0$  avec la masse active d'électrodes à courant faibles (régime C/10 - Figure 117a) indique une contribution du matériau actif dans cette résistance. A ces régimes,  $R_0$  ne dépend alors que de la conductivité du MA et de la taille des particules selon l'Eq. (19) p66 rappelée ici :

$$R = \beta \frac{\rho}{m\sigma} d^2$$

où m est la masse active,  $\beta$  une constante qui dépend de la géométrie des particules (=1/60 pour des particules de MA sphériques),  $\rho$  la densité du matériau actif, d le diamètre des particules de MA et  $\sigma$  la conductivité totale des particules.

Etant donné que cette résistance  $R_0$  pour une électrode donnée (m fixée), diminue avec l'augmentation du régime de décharge (Figure 117b), la conductivité des particules de matière active doit alors augmenter.



Figure 118 : résistance normalisée  $R_0 \times m$  déplacée verticalement par (a)  $R_{0inf} \times m$  ou (b)  $R_{0inf}' \times m$  en fonction du courant spécifique pour différents grammages d'électrodes élaborées en voie aqueuse (5%CB, 4%NBR) à base de (a) LiFePO<sub>4</sub>-C (30-35% de porosité) ou (b) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (35-40% de porosité)
A régime donné, le terme  $(R_0 - R_{0inf}) \times m$  (ou sa correction  $(R_0 - R_{0inf'}) \times m$ ) est constant alors que la masse m de matière active varie (Figure 118), autrement dit  $R_0 - R_{0inf}$  est inversement proportionnel à la masse m, et ce quel que soit le courant de décharge considéré : l'Eq. (19) est donc valable pour tout régime avec  $R = R_{MA} = R_0 - R_{0inf}$ .

La résistance  $R_{MA}$  ainsi définie permet d'estimer la valeur de la conductivité des particules de matière active et ainsi d'étudier sa variation supposée avec l'augmentation du régime de décharge (en relation avec la diminution de  $R_0$  pour une électrode donnée - Figure 117b).

Le calcul de cette conductivité fait également intervenir d, le diamètre des particules de MA selon :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{60} \frac{\boldsymbol{\rho}}{R_{MA} \times m} d^2$$

Suite à l'observation précise de la morphologie de notre LiFePO<sub>4</sub>-C et de notre Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (II. 2. 2. p48 + III. 1. 2. p86), on considère pour particules primaires les agrégats de cristallites dont le diamètre a été déterminé, en complément des images MET, à partir des résultats de mesures de surface spécifique S<sub>BET</sub>. En se référant aux mesures de BET, la surface spécifique du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> de 16,1m<sup>2</sup>/g correspond à un diamètre maximal de particules de 106nm. De la même manière, en estimant grossièrement la contribution de l'enrobage de carbone des grains de LiFePO<sub>4</sub>-C (S<sub>BET LiFePO4-C</sub>=16,8m<sup>2</sup>/g et S<sub>BET LFePO4</sub>=11,6m<sup>2</sup>/g), les particules de phosphate de fer mesureraient au maximum 145nm.

En considérant respectivement d=150nm et d=100nm pour le LiFePO<sub>4</sub>-C et le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, les conductivités des particules des deux MA seraient similaires (Figure 119).



Figure 119 : conductivité totale des grains de matière active en fonction du courant spécifique pour des électrodes fines élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub>-C et Li<sub>4</sub>Ti5O<sub>12</sub>, calculée en considérant la taille des agrégats de cristallites pour particules primaires (respectivement 150nm et 100nm)
électrode LiFePO<sub>4</sub>-C : 0,4mAh/cm<sup>2</sup> et 34% porosité ; électrode Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : 0,5mAh/cm<sup>2</sup> et 33% porosité

Il n'est pas absurde de retrouver des conductivités apparentes identiques pour les deux matériaux, puisque cette conductivité quantifie le transport conjoint de paires électrons / lithium au sein de matériaux de structures cristallines peu différentes.

Les valeurs de conductivités publiées sont d'ailleurs du même ordre de grandeur pour le  $Li_4Ti_5O_{12}$  et LiFePO<sub>4</sub>-C et s'échelonnent de 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-10</sup>S/cm.

En bon accord, les coefficients de diffusion du lithium  $D_{MA}$  à régimes lents dans les grains de matière active calculés à partir de  $k_{MA}$  et de l'Eq. (15) rappelée ci-dessous, sont également très similaires pour le LiFePO<sub>4</sub>-C et le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> :  $D_{LiFePO4-C}=2,5\cdot10^{-15}cm^2/s$  (avec d=150nm et  $k_{MA}=0,47h$ ) et  $D_{Li4Ti5O12}=4,4\cdot10^{-15}cm^2/s$  (avec d=100nm et  $k_{MA}=0,20h$ ).

$$D_{MA} = \frac{2dM}{\pi^2 n FA \rho} \cdot \frac{Q_0}{k_{MA}} \qquad \text{avec } \mathbf{k}_{MA} = \mathbf{k}_{\text{réel}} \text{ à régimes lents (C/50 à C/10)}$$

D'après cette équation, si l'on s'accorde sur une évolution similaire du coefficient de diffusion électrochimique  $D_{MA}$  et de la conductivité totale  $\sigma$  du MA avec le régime, alors il est naturel à régime élevé que la contribution du MA sur le facteur  $k_{réel}$  ne soit plus significative. Pour des régimes allant de C/10 à 10C, la conductivité  $\sigma$  calculée augmente d'un facteur 100. Cet effet reporté sur  $D_{MA}$  induit une diminution importante de  $k_{MA}$  qui devient très inférieur à  $k_{ionic} + k_e$ .

Il est très intéressant de constater la différence de performance entre des électrodes LiFePO<sub>4</sub>-C et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> élaborées sans additif conducteur (Figure 120) qui peut indiquer une différence notable des valeurs de résistance de contact MA/MA. Ainsi les contacts seraient conducteurs dans le cas de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et isolants dans le cas de LiFePO<sub>4</sub>-C (ce qui reste à vérifier par des mesures appropriées).



#### $\checkmark \mathbf{R}_{\mathbf{x}}$

La Figure 121 présente  $R_x$  en fonction du courant spécifique de décharge pour des électrodes élaborées à base de LiFePO<sub>4</sub>-C et de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, de formulations rigoureusement identiques et imprégnées par le même électrolyte. Le comportement des deux matériaux est relativement proche à régimes lents mais à régimes rapides, les valeurs de  $R_x$  ne sont que peu modifiées dans le cas du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et sont par là-même bien plus faibles que celles observées pour les électrodes de LiFePO<sub>4</sub>-C qui augmentent brutalement.



Figure 121 :  $R_x$  en fonction du courant spécifique pour des électrodes élaborées en voie aqueuse avec 5% de CB et 4% de NBR à base de (a) LiFePO<sub>4</sub>-C et (b) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Cette augmentation marquée de  $R_x$  était attribuée dans le cas du LiFePO<sub>4</sub> à une déplétion en ions Li<sup>+</sup> de l'électrolyte liquide à la périphérie des grains de matière active, due à un transfert de charge à l'interface électrolyte / MA plus rapide que la diffusion des ions lithium vers cette interface.

Au vu des valeurs faibles de résistances  $R_x$  dans le cas du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, la diffusion ionique ne deviendrait pas limitante. Ce résultat est assez surprenant puisque la tortuosité dans ces électrodes est plus importante ( $\alpha$ =4,4 vs.  $\alpha$ =3,8 pour le LiFePO<sub>4</sub>-C) et le transport des ions n'y est donc à priori pas favorisé, sauf si l'on suppose une participation des grains de MA (via le volume ou la surface des grains) dans le cas du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Cette contribution du MA ne peut cependant pas empêcher la déplétion en ions Li<sup>+</sup> dans l'électrolyte liquide aux taux d'insertion élevés. La loi expliquant les limitations de la capacité en décharge avec le régime de courant par la contribution ionique k<sub>ionic</sub> est donc toujours valable pour les deux MA LiFePO<sub>4</sub>-C et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

### **III.7.** Conclusion

La première partie de ce chapitre qui visait à étudier la faisabilité de l'élaboration d'électrodes à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en voie aqueuse et leur optimisation, repose sur des caractérisations physico-chimiques du matériau, de l'encre et de l'électrode. Les moyens mis en œuvre ont notamment permis d'étudier le comportement du MA  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en suspension dans l'encre pendant les phases d'homogénéisation et de séchage. Des différences comportementales avec des suspensions d'électrodes à base de  $\text{LiFePO}_4$  ont été mises en évidence et reliées à des morphologies et propriétés différentes des deux matériaux actifs (taille des particules, et enrobage de carbone des particules de matière active) qui influent sur l'assemblage des particules en suspension et sur leurs interactions avec les différentes constituants de l'encre d'électrode. Afin de compléter ces résultats qui examinent les phénomènes intervenants pendant l'élaboration de l'électrode (encre et séchage), le modèle développé au chapitre II, d'analyse des limitations d'une électrode lors de son fonctionnement électrochimique, a été appliqué au  $Li_4Ti_5O_{12}$ .

L'application de ce modèle au matériau d'électro de négative  $\rm Li_4Ti_5O_{12}$  et la comparaison des tendances observées vis-à-vis du LiFePO<sub>4</sub> ont permis d'entériner les conclusions annoncées au chapitre précédent. La robustes se de ce modèle étant légitimée, il pourra être généralisé à d'autres matériaux d'électro des.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est intéressé à l'élaboration d'électrodes pour accumulateurs Li-ion, basées sur les matériaux prometteurs LiFePO<sub>4</sub> et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Pour répondre à des considérations environnementales et de sécurité (limitation de l'exposition des personnes aux solvants organiques toxiques utilisés dans le procédé classique d'enduction), le procédé choisi pour ces travaux de thèse a été la voie aqueuse.

A la fin de ce mémoire de thèse organisé en trois chapitres, le premier bibliographique et chacun des deux suivants focalisé sur un matériau d'électrode, on peut retenir une démarche d'optimisation globale d'une électrode composite qui fait appel à deux approches très différentes :

- une approche physico-chimique qui, à l'aide de moyens de caractérisation éprouvés, permet d'étudier les propriétés des matériaux et des encres d'électrode pendant les phases d'homogénéisation, d'enduction et de séchage.

- une deuxième approche innovante qui repose sur une étude fine des courbes de décharge et qui permet à partir de la réponse électrochimique du système, d'appréhender l'origine des limitations en cyclage de l'électrode.

W. Porcher a, au cours de ses travaux de thèse, étudié la faisabilité de l'élaboration en voie aqueuse pour le matériau d'électrode positive LiFePO<sub>4</sub> et a mis au point une formulation et un process optimisés pour la réalisation de ces électrodes. Les travaux de thèse de ce mémoire sur l'élaboration en voie aqueuse du matériau d'électrode négative  $Li_4Ti_5O_{12}$  sont fortement inspirés des résultats obtenus par W. Porcher et de la méthodologie d'étude qu'il a développée.

En complément, et pour aller plus loin dans la quête perpétuelle de compréhension et d'optimisation, l'étude des courbes de décharge d'électrode à base de  $\text{LiFePO}_4$  et de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a été menée selon une méthodologie originale, décrite dans ce mémoire.

La première approche a permis de trancher sur la faisabilité d'électrodes à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> en voie aqueuse. Les mesures effectuées sur le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> après passage dans l'eau ou sur le surnageant des suspensions aqueuses de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> n'ont montré qu'une dissolution faible du matériau, raisonnablement limitée par les conditions de temps et de concentration du procédé d'élaboration des électrodes. Idéalement, le pH de la suspension ne doit pas être modifié et les temps de contact entre matériau et eau ne doivent pas se prolonger afin de ne pas porter préjudice aux performances.

Les travaux sur les encres d'électrode ainsi élaborées à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et sur la caractérisation des électrodes enduites, par rhéologie et par imagerie ont souligné une instabilité des suspensions d'encres et des inhomogénéités dans les morphologies d'électrodes après séchage. Les différences comportementales observées entre les encres à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$  et de  $LiFePO_4$  (résultats de W. Porcher quant à ces dernières) ont été reliées à des morphologies et surfaces différentes des deux matériaux actifs (distribution de taille des particules et présence ou non de carbone à la surface des particules de matière active) qui influent sur les interactions de ces particules avec l'un des polymères de la formulation d'électrode, la carboxymethyle cellulose, et par conséquent sur la structuration des particules dans l'encre d'électrode.

Ces travaux ont également montré l'importance d'une approche globale pour établir une optimisation viable. En effet, la formulation "optimale" définie par rhéologie pour les additifs étudiés avec notre matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ne correspondait pas forcément à l'électrode la plus performante (architecture d'électrode), ni à une électrode adaptée pour être intégrée en prototypes (fragilité, maniabilité et souplesse).

Au terme de ces essais d'optimisation sur les suspensions d'encres et sur les électrodes résultantes, une formulation semi-optimisée a été établie. Il faudrait pour poursuivre, tester d'autres additifs, voire modifier la morphologie du matériau  $Li_4Ti_5O_{12}$ .

A partir de la formulation optimisée pour le LiFePO<sub>4</sub> (résultats W. Porcher) et à partir de la formulation semi-optimisée pour le  $Li_4Ti_5O_{12}$ , les courbes de décharge de ces électrodes ont été analysées.

Notre point de départ fut un modèle phénoménologique qui repose sur deux équations simples définies par Prosini [77] décrivant le comportement en décharge d'une électrode à base de LiFePO<sub>4</sub>. Ces deux équations font intervenir quatre paramètres "primaires" Q<sub>0</sub>, k, R<sub>0</sub> et R<sub>x</sub>, auxquels nous avons donné un sens physique par une étude précise des effets de la formulation (modification de l'agent conducteur et/ou des additifs polymères), de la mise en œuvre (épaisseur), de la structure des électrodes (porosité, tortuosité) et du régime de décharge. Les paramètres "secondaires"  $f_{AMw}$ , k<sub>réel</sub>, k<sub>MA</sub>, k<sub>e</sub>, k<sub>ionic</sub>, R<sub>MA</sub>, R<sub>0inf</sub> et R<sub>0inf</sub>' que nous avons introduits précisent les différentes contributions résistives et les différentes limitations cinétiques des électrodes qui s'expriment dans les paramètres primaires. Le tableau suivant (Tableau 12 p142) récapitule la signification de chacun des paramètres défini dans ce travail.

Conclusion générale

Equation	Paramètre	Signification	Dépendance
$\begin{split} Q &= Q_0 - k \cdot I_m \\ \text{Q}: \text{capacité spécifique (mAh/g)} \\ \text{I}_{\text{m}}: \text{courant spécifique (mA/g)} \end{split}$	$Q_0 ~(mAh/g)$	capacité nominale pratique, extrapolée à régimes de courant très faibles	- Q <sub>théorique</sub> , la capacité nominale théorique (170mAh/g pour le LiFePO <sub>4</sub> et 175mAh/g pour le Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) - impuretés - $f_{AMw}$
	k (h)	constante ("rate factor") qui caractérise la diminution de la capacité spécifique Q avec l'augmentation du régime de décharge $(I_m)$	- f <sub>AMw</sub> - k <sub>réel</sub>
$f_{AMw} = \frac{Q_0}{Q_{th\acute{e}orique}}$ $k_{r\acute{e}el} = \frac{k}{f_{AMw}}$	$f_{ m AMw}~(\%)$	fraction de grains électrochimiquement actifs (connectés aux réseaux de percolation électronique et ionique)	<ul> <li>formulation d'électrodes (isolation des grains par excès d'additif polymère par exemple)</li> <li>architecture d'électrode (obturation de pores, grains isolés)</li> <li>mise en œuvre du système (mauvaise imprégnation de l'électrode par l'électrolyte)</li> </ul>
$k_{r\acute{e}el} = k_{MA} + k_e$	$k_{MA}$ (h)	contribution du matériau actif sur $k_{\mbox{\scriptsize r\acute{e}el}}$	- D <sub>MA</sub>
$k_{r\acute{e}el} = k_e + k_{ionic}$ au 1 <sup>er</sup> ordre, à régimes rapides	k <sub>e</sub> (h)	contribution du réseau électronique sur $k_{réel}$ (caractérise le raccordement électronique de tous les grains de MA)	- architecture d'électrode : porosité et épaisseur d'électrode qui conditionnent la structure du réseau électronique Réseau électronique : résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant + résistance du réseau de carbone + résistance de contact à l'interface réseau de carbone / agglomérats de MA + résistance interne des agglomérats de MA + résistance de l'enrobage de carbone
$k_{ionic} = \frac{L^2}{3 \cdot D_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{\boldsymbol{\alpha}}}$	$\mathbf{k}_{\mathrm{ionic}}$ (h)	contribution du réseau ionique sur $k_{\mbox{\scriptsize r\acute{e}el}}$	- architecture d'électrode (épaisseur L, porosité $\varepsilon$ et tortuosité caractérisée par $\alpha$ ) - électrolyte (D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s) : coefficient de diffusion théorique des ions lithium dans l'électrolyte)
$D_{MA} = \frac{4rM}{\pi^2 nFA\rho} \cdot \frac{Q_0}{k_{MA}}$	$\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}~(\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$	coefficient de diffusion du lithium dans les grains de matière active	- taille des particules primaires du MA (rayon r et surface BET A (m <sup>2</sup> /g)) - propriétés physico-chimiques du MA (masse molaire M (g/mol) et masse volumique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )) - propriétés électrochimiques du MA (nombre d'e échangés n) - k <sub>MA</sub> - Q <sub>0</sub>

Conclusion générale

Equation	Paramètre	Signification	Dépendance
$\begin{split} E_{ref} &- E = I \cdot \left(R_0 + x \cdot R_x\right) \\ \text{E}_{\text{ref}} : \text{potentiel moyen entre la} \\ \text{charge et la décharge d'une} \\ \text{électrode (V)} \\ \text{E} : \text{potentiel de l'électrode (V)} \\ \text{I} : \text{courant (A)} \\ \text{x} : \text{degré d'insertion } / \\ \text{désinsertion du lithium dans le} \\ \text{MA} \end{split}$	$\mathrm{R_{x}}\left( \Omega ight)$	résistance d'électrode dépendante de x caractérise la distribution des contributions résistives de l'environnement (réseaux électronique et ionique)	- architecture d'électrode : porosité et épaisseur d'électrode qui conditionnent la structure des réseaux électronique et ionique
	$\mathrm{R}_{0}\left(\Omega ight)$	résistance d'électrode indépendante de x	- R <sub>MA</sub> - R <sub>0inf</sub> ou R <sub>0inf</sub> '
$R_0 = R_{0 inf} + R_{MA}$ $R_0 = R_{0 inf}' + R_{MA}$	${ m R}_{0{ m inf}}\left(\Omega ight)$	contribution du réseau électronique sur $R_0$ caractérisant les grains les mieux connectés.	- architecture d'électrode : porosité et épaisseur d'électrode qui conditionnent la structure du réseau électronique Réseau électronique : résistance de contact à l'interface électrode / collecteur de courant + résistance du réseau de carbone + résistance de contact à l'interface réseau de carbone / grains de MA + résistance de l'enrobage de carbone
	${ m R}_{0{ m inf}}$ ' $(\Omega)$	Idem $R_{0inf}$ mais dans le cas d'un additif conducteur non percolant	$\begin{array}{l} - \ idem \ R_{0inf} \ avec \ en \ plus : \\ - \ contact \ grain \ à \ grain \ et \ contacts \ aux \ joints \ de \ grain \\ - \ conductivité \ \sigma \ (S/cm) \ des \ particules \ de \ MA \\ - \ I_m \end{array}$
$R_{MA} = \boldsymbol{\beta} \cdot \frac{\boldsymbol{\rho} d^2}{m\boldsymbol{\sigma}}$	$\mathrm{R}_{\mathrm{MA}}~(\Omega)$	Contribution du matériau actif sur $R_0$	$ \begin{array}{l} \mbox{- taille (diamètre d) et morphologie ($$\beta=1/60 pour des particules sphériques)$} \\ \mbox{des particules primaires du MA} \\ \mbox{- propriétés physico-chimiques du MA (masse volumique $$$\rho$ (g/cm^3) et conductivité $$$$\sigma$ (S/cm))$} \\ \mbox{- épaisseur d'électrode (masse active m du MA)} \\ \mbox{- } I_m \end{array} $

Tableau 12 : récapitulatif de tous les paramètres abordés dans le modèle d'étude des courbes de décharge

A l'origine, pour parvenir à optimiser les performances d'une électrode, l'accent était inévitablement mis sur le matériau actif lui-même (diminution de la taille des particules, enrobage de carbone, dopage, ...). Ces travaux de thèse ont également confirmé l'importance de l'architecture de l'électrode composite qui conditionne l'efficacité des réseaux de percolation électronique et ionique.

En particulier, les résultats obtenus sur le paramètre  $k_{réel}$  soulignent l'effet de la porosité (étape de calandrage critique) sur les contributions électronique et ionique.  $k_{réel}$  permet d'ailleurs de définir pour toute électrode, aux régimes supérieurs à C/10 et ce, quelle que soit son épaisseur, une plage de porosité optimale qui maximise les performances :

- aux porosités inférieures à l'optimum, les performances sont principalement impactées par la diffusion des ions  $Li^+$  dans la porosité de l'électrode ou dans la porosité des agglomérats de MA.

Si la densification de l'électrode est vraiment trop prononcée, ces limitations ioniques deviennent rédhibitoires et entraînent une sévère chute des performances.

- aux porosités supérieures à l'optimum, des limitations électroniques conséquentes viennent s'ajouter aux limitations ioniques

Aux porosités optimisées, on peut également à travers  $k_{réel}$ , spécifier quelle contribution, électronique ou ionique, est la plus limitante en fonction de l'épaisseur d'électrode. Ainsi pour les électrodes fines destinées à des applications de puissance, l'accent devra être porté sur l'optimisation du réseau électronique alors que pour les électrodes plus épaisses, destinées à des applications de type énergie, les limitations seront principalement dues à la cinétique de diffusion des ions lithium dans la porosité de l'électrode imprégnée d'électrolyte liquide.

La résistance  $R_x$  est caractéristique de la distribution de connexion tant électronique que ionique des grains de matière active. Elle est donc également très sensible aux variations de porosité et est minimisée pour la plage de porosité optimale définie par l'étude du paramètre  $k_{réel}$ .

La contribution du matériau actif s'exprime à la fois dans le paramètre  $k_{réel}$  et dans la résistance  $R_0$  mais elle n'est significative qu'à régimes lents.

En effet,  $R_{MA}$  diminue avec l'augmentation du régime de courant, ce qui ne peut être expliqué que par une augmentation de la conductivité intrinsèque des particules avec l'augmentation du régime de décharge. A régimes plus élevés,  $R_0$  devient donc essentiellement représentative du transport des électrons le long des chemins conducteurs de l'électrode ( $R_{0inf}$ ). Le réseau électronique est alors limitant.

 $R_{0inf}$  et  $k_e$  caractérisent tous deux les connexions électroniques de l'électrode mais alors que  $k_e$  englobe la totalité des particules,  $R_{0inf}$  n'est caractéristique que des particules les mieux connectées (particules de la couronne des agglomérats de MA en contact direct avec le collecteur de courant via le réseau conducteur électronique).  $R_{0inf}$ ' défini pour les électrodes qui ne contiennent pas un réseau d'additif conducteur continu, va dépendre des contacts grain à grain ou aux joints de grain et de la conductivité électronique des particules, qui sont alors sollicités pour assurer le transport électronique.

Cette étude nous a permis d'acquérir de précieuses informations sur le comportement électrochimique des électrodes. Les limitations sont identifiées et décorrélées à travers les paramètres  $Q_0$ , k ( $k_{réel}$ ,  $k_{MA}$ ,  $k_e$ ,  $k_{ionic}$ ),  $R_0$  ( $R_{MA}$ ,  $R_{0inf}$ ) et  $R_x$ .

Un diagnostic peut ainsi être avancé quant aux paramètres à améliorer dans nos électrodes (conduction électronique / conduction ionique / architecture d'électrode) et les actions à apporter en conséquence sur la formulation et/ou sur le process utilisé pour mettre en forme ces électrodes peuvent être proposées.

Il sera très intéressant de chercher à étendre cette méthodologie d'analyse des performances électrochimiques des électrodes à d'autres matériaux de positive ou de négative. Egalement, il est maintenant nécessaire de développer des techniques complémentaires de mesure des propriétés électriques (électronique et ionique) des électrodes composites à leurs différentes échelles, afin de mieux cerner les relations entre l'architecture des électrodes et leurs composantes  $k_e$ ,  $k_{ionic}$ ,  $R_{0inf}$  et  $R_x$ .

L'étude d'électrodes élaborées à base des deux matériaux actifs  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , selon les deux approches utilisées dans ce mémoire, révèle les phénomènes qui interviennent au sein de l'encre pendant l'élaboration de l'électrode et les phénomènes qui interviennent dans l'électrode pendant son fonctionnement électrochimique. Ces deux approches sont donc très complémentaires pour être efficace dans un travail d'optimisation globale.

## Annexes

## Annexe 1 : caractérisation des matériaux actifs

Afin de caractériser les poudres de MA, de nombreuses techniques ont été employées sur différents équipements de mesure. Ces annexes n'ont pas pour vocation de décrire le principe scientifique de ces mesures mais présenteront simplement la préparation des échantillons et les réglages éventuels associés à la mise en œuvre de ces analyses.

Dans le désordre, les caractérisations suivantes ont été utilisées :

- mesures de DRX pour étudier la cristallinité et la composition de la poudre  $Li_4Ti_5O_{12}$ . La poudre de matériau a été simplement déposée sur le porte échantillon adapté et la parfaite planéité de l'échantillon a été assurée par étalement à l'aide d'une plaque de verre. Les diffractogrammes ont été établis par un diffractomètre D5000 en prenant pour plage angulaire 10-90° et pour pas 0,03°. Les résultats ont été traités à l'aide des logiciels XRD Commander et EVA.

- mesures de granulométrie laser en voie liquide pour observer la répartition en taille de particules des poudres de MA en suspension.

Ces mesures ont été réalisées sur un appareil Malvern Instruments (Malvern Mastersizer S banc long) avec de l'eau pour solvant afin d'être représentatif du comportement de nos matériaux en formulation aqueuse. De la poudre préalablement dispersée dans l'eau est ajoutée progressivement dans le réservoir où est puisée l'eau qui circule dans l'appareil. La mesure est lancée quand l'obscuration de la suspension du réservoir atteint la valeur de 6-8% et stoppée après 20000 coups de comptage. La répartition en taille des particules est donnée en volume.

- **imagerie MEB-MET** pour caractériser visuellement la morphologie de la poudre de MA et son assemblage.

La poudre de matière active est déposée sur du scotch carboné positionné sur des plots d'observation MEB et l'échantillon est métallisé avant observation. Concernant le MET, une suspension de poudre de MA dans l'éthanol (passée aux ultrasons) est déposée sur une grille en cuivre (+ membrane C) de type holey ou lacey pour être observée en transmission et diffraction au MET.

- mesures d'électrophorèse capillaire ionique et d'ICMPS pour évaluer la quantité d'éléments Li et Ti présents dans une solution.

Les surnageants de dispersion "MA+eau" ont été récupérés par centrifugation puis dilués dans l'eau afin d'être dans les gammes de détection très faibles de ces appareils de mesures qui sont très sensibles (quelques ppm). Des solutions "pures" de Li et Ti ont été élaborées à des concentrations allant de 30ppm à 250ppb pour l'électrophorèse capillaire ionique et allant de 30ppm à 1ppb pour l'ICP-MS afin d'effectuer l'étalonnage des appareils avant mesure de nos suspensions.

- mesures de BET-BJH pour caractériser la taille des particules par la surface qu'elles développent et la taille des pores crées par l'assemblage particulier de la poudre en agrégats / agglomérats.

Le modèle d'équipement utilisé (micromeritics ASAP2010) permet de dégazer la poudre en température (100°C appliqué pour LiFePO<sub>4</sub> et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> - non destructif) qui est ensuite caractérisée par quantification de l'adsorption et désorption d'azote par la poudre.

- mesures de potentiel zêta pour caractériser les forces de répulsion électrostatique présentes dans une suspension de notre matériau actif dans l'eau.

Le potentiel zêta d'une suspension dépend de son pH et la concentration en sel de fond. La conductivité de nos suspensions de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dans l'eau dont le pH est modifié par l'ajout d'HCl est ajustée par addition de KCl pour atteindre une conductivité de ~1mS/cm. Ces suspensions doivent être diluées pour que le signal d'analyse passe (atténuation mesurée par l'appareil doit être comprise entre 7 et 9 : ~ 10mg/L pour le LiFePO<sub>4</sub> et ~ 50mg/L pour le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)

## Annexe 2 : caractérisation des encres

L'étude des interactions entre le matériau actif et les différents additifs dans la

suspension d'encre d'électrode est réalisée par rhéologie.

L'encre à analyser est déposée sur le plan Peltier du rhéomètre maintenu à une température de 20°C et placée dans l'entrefer de 1mm d'épaisseur défini par la position verticale de la géométrie plan-plan utilisée. Un dispositif d'anti évaporation de l'eau (trappe à solvant) est mis en place (Figure 122).

Figure 122 : rhéomètre Physica MCR 101 (Anton  $Paar^{\circledast})$  avec dispositif d'anti évaporation

Le programme de mesures qui teste le comportement de l'encre en mode rotation et en mode oscillation comporte plusieurs étapes :

- précisaillement à 1000s<sup>-1</sup> pendant 45 secondes

- mesures de viscosité à cisaillement variable (allers-retours allant de 0,1 à 300s<sup>-1</sup>)

- vérification du domaine linéaire à fréquence constante (1Hz) et déformation variable  $(0,1\% \ a \ 10\%)$ 

- mesures de modules G' et G'' à déformation constante (déterminée à l'étape précédente) et fréquence angulaire variable (100 à 0.1 rad/s)

La rhéologie a également été utilisée pour mesurer l'**adsorption du polymère CMC** sur différents MA selon une technique originale :

Des suspensions de "MA+CMC+eau" sont centrifugées (à très haute vitesse - 12000tr/min pendant 1 à 2h dû à leur viscosité importante) et le surnageant liquide est récupéré. Ce surnageant contient la CMC qui ne s'est pas adsorbée à la surface du matériau actif.

Par rhéologie, la viscosité de ces surnageants est mesurée. Via des courbes étalons qui donnent la correspondance entre la viscosité d'une suspension modèle "CMC+eau" et la quantité de CMC qu'elle contient en %m (Figure 123), la teneur en CMC du surnageant analysé (CMC libre + eau) est déterminée. Connaissant la quantité de CMC introduite initialement, on accède à la quantité de CMC qui s'est réellement adsorbée sur le MA.







## Annexe 3 : caractérisation des électrodes

Les électrodes élaborées à partir des suspensions d'encres sont caractérisées visuellement par **imagerie MEB et MET**.

Les observations MEB sont réalisées sur la surface de l'électrode ou sur la section d'électrodes préalablement découpées (des plots d'observation MEB biseautés permettent d'obtenir ces vues en coupe). Le mode rétrodiffusé ainsi que des analyses chimiques peuvent être utilisés pour différencier les différents constituants de l'encre (Figure 86, Figure 96)

Pour être observées au MET, les électrodes doivent être réduites en poudre (en grattant doucement l'électrode sur le collecteur). Cette poudre d'électrode est déposée après dispersion dans l'éthanol (passage aux ultrasons) sur une grille en cuivre (+ membrane C) de type holey ou lacey et introduite dans l'appareil qui permet d'analyser l'échantillon en transmission et en diffraction (mis en évidence de la cristallisation).

Des **mesures de BET-BJH** complètent ces observations par une étude fine de la morphologie des électrodes. L'adsorption / désorption d'azote par un échantillon d'électrode placé dans la cellule de mesure de l'appareil va permettre d'en caractériser la porosité interne.

Les propriétés électroniques de ces électrodes ont été évaluées par des **mesures de conductivité électronique**. L'électrode est simplement montée dans une cellule swagelock et comprimée entre 2 pistons à une pression faible. Une mesure d'impédance permet d'après le diagramme de Nyquist de la réponse du système d'obtenir  $R_e$ , la résistance électronique de l'électrode.

Cette résistance  $R_{\rm e}$  va être représentative de la résistance à l'interface électrode / collecteur de courant et du réseau de carbone dans l'électrode.

Elle permet d'estimer  $\rho_{\rm e}$  la résistivité électronique selon:

$$\rho_e = \frac{R_e \cdot S}{e}$$
 où S est la surface de l'échantillon testé et e son épaisseur

La résistance électronique  $R_e$  de l'électrode cyclée en pile bouton de surface  $S_1$ , différente de S, sera calculée à partir de  $\rho_e$ ,  $S_1$  et  $e_1$ .

## Annexe 4 : caractérisation électrochimique

L'étude de la réponse électrochimique de ces électrodes est étudiée à travers les paramètres  $Q_0$ , k,  $R_0$  et  $R_x$ . La détermination de  $R_0$  et  $R_x$  fait intervenir un potentiel de référence  $E_{ref}$  selon l'Eq. (9) p55 :

$$E = E_{ref} - I \cdot \left[ R_0 + x \cdot R_x \right]$$

L'évaluation de ce potentiel de référence, qui correspond à la différence de polarisation entre la charge et la décharge, pour les électrodes élaborées en voie aqueuse à base de LiFePO<sub>4</sub> et de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> a conduit à des valeurs de 3,45V et 1,57V respectivement.



Figure 124 : cyclage électrochimique à trois régimes différents électrodes élaborées en voie aqueuse (5%CB, 4% NBR) à base de (a) LiFePO<sub>4</sub> et (b) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> valeur du potentiel moyen entre la charge et la décharge =  $E_{ref}$ 

Figure 125 : impact de  $E_{ref}$  sur la résistance  $R_0$  à trois régimes de décharge différent pour des électrodes élaborées en voie aqueuse à base de  $Li_4Ti_5O_{12}$ 



#### RESUME

# Optimisation d'électrodes composites, pour accumulateurs Li-ion de puissance, élaborées en milieu aqueux

Ces travaux portent sur l'optimisation d'électrodes composites positives et négatives, respectivement à base de  $LiFePO_4$  et de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , pour accumulateurs Li-ion de puissance.

Dans le cadre de l'élaboration d'électrodes par voie aqueuse, des formulations optimisées ont été définies pour les deux matériaux d'électrodes LiFePO<sub>4</sub> (thèse W. Porcher – 2007) et Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> par étude couplée des dispersions d'encre, des morphologies d'électrodes et des performances finales.

A partir de ces électrodes, dont les performances électrochimiques sont évaluées en configuration demi-pile par rapport à du lithium métal, une étude systématique est menée sur les courbes de décharge qui caractérisent l'insertion du lithium dans la structure cristalline des matériaux d'électrodes. La réponse électrochimique du système est étudiée précisément suivant les paramètres de formulation (modification de l'agent conducteur et/ou des additifs polymères), de mise en œuvre (épaisseur, grammage) et de structure des électrodes (porosité, tortuosité). Il en résulte une discrimination des différentes contributions résistives et des différentes limitations cinétiques de l'électrode (matériau d'électrode et son environnement) selon le grammage, la porosité et le régime de fonctionnement. Par l'identification de ces limitations, un début de diagnostic peut alors être avancé quant aux paramètres sur lesquels agir (conduction électronique, conduction ionique, architecture d'électrode, morphologie du matériau d'électrode) pour optimiser les performances des électrodes considérées.

#### MOTS CLES :

Batteries Li-ion, Electrodes composites, LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Voie aqueuse, Formulation, Limitations, Diagnostic

#### ABSTRACT

#### Optimization of composite electrodes designed for Li-ion applications requiring power performance, processed through aqueous route

This work focuses on the optimization of composite positive and negative electrodes, respectively based on  $LiFePO_4$  and  $Li_4Ti_5O_{12}$  materials, for Li-ion power accumulators.

In the framework of electrodes elaboration via aqueous route, optimized formulations were defined for both  $LiFePO_4$  (W. Porcher's PhD - 2007) and  $Li_4Ti_5O_{12}$  electrode materials by coupling studies of ink dispersions, electrode morphologies and final performance.

From these electrodes, electrochemically tested in coin cells vs. a lithium foil electrode, a systematic study is carried out on the discharge curves that characterize the lithium insertion in the electrode materials crystalline structure. The electrochemical response of the system is studied precisely as a function of the electrode formulation (modification of the conductive agent and/or polymer additives), the electrode processing (thickness, loading) and the electrode structure (porosity, tortuosity). This thorough analysis leads to a discrimination of the electrode different resistive contributions and kinetics limitations (electrode material and its environment) as a function of the electrode loading and porosity, and of the discharge rate. By identifying these limitations, a diagnosis can be propounded regarding the electrodes parameters on which one could play (electronic conduction, ionic conduction, electrode architecture, electrode material morphology) so as to optimize the electrode performance.

#### KEY WORDS :

Li-ion accumulators, Composite electrodes,  $LiFePO_4$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$ , Aqueous route, Formulation, Limitations, Diagnosis