

Travail personnel

Auteur : Bouib, Mohamed-Larbi

Promoteur(s) : Heinrichs, Benoit

Faculté : Faculté des Sciences

Diplôme : Master de spécialisation en gestion durable de l'énergie

Année académique : 2020-2021

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/12930>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Faculté des Sciences

Département des Sciences et Gestion de l'Environnement

[2020-2021]

Développement de membranes PVdF-HFP par électrofilage pour batteries au lithium

Mémoire rédigé par BOUIB Mohamed-Larbi

**Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master de Spécialisation en
Gestion Durable de l'Énergie**

Rédigé sous la direction de HEINRICHS Benoit

Comité de lecture: CÉDRIC Calberg

OLIVIER Jolois

ANDRÉ Philippe

Copyright

Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique* de l'Université de Liège.

*L'autorité académique est représentée par le(s) promoteur(s) membre(s) du personnel enseignant de l'Université de Liège.

Le présent document n'engage que son auteur.

Auteur du présent document : BOUIB Mohamed-Larbi (mohamedlarbibouib@gmail.com)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Heinrichs Benoit, mon promoteur, de m'avoir offert l'opportunité de passer mon stage au sein du laboratoire NCE (Nanomatériaux, Catalyse et Electrochimie), ainsi que de m'avoir fourni tous les outils nécessaires afin de mener à bien ce travail.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Calberg Cédric pour le partage de son expertise et ses connaissances dans le domaine de l'électrochimie, sa disponibilité et la qualité de son encadrement. Sans oublier son soutien et ses exigences qui m'ont permis d'évoluer professionnellement et personnellement.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur Jolois Olivier, le directeur de recherche et développement chez Centexbel, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie grandement Monsieur Tilkin Rémi, mon tuteur, qui a eu l'amabilité de répondre à mes questions et pour les connaissances qu'il a su partager avec moi.

Je remercie Monsieur Philippe André d'avoir accepté de lire et juger mon travail.

Je saisis cette occasion pour remercier chaleureusement ma mère et mon père, pour leur confiance ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique.

Mes sentiments de reconnaissance et mes remerciements vont également à toute personne qui a participé de près ou de loin directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

1	Introduction :	1
2	Présentation des infrastructures	2
2.1	Laboratoire NCE	2
2.2	Centexbel	2
3	Electrofilage	3
3.1	Principe de fonctionnement	3
3.2	Les paramètres affectant le processus d'électrofilage :	4
3.3	Dispositif de Centexbel	6
3.4	Solution polymère PVdF-HFP	6
4	Batterie Lithium-Ion	7
4.1	Propriétés des batteries lithium-ion	8
4.2	Composants	8
4.2.1	Electrode positive	8
4.2.2	Electrode négative	10
4.2.3	L'électrolyte	10
4.2.4	Le séparateur	11
4.2.5	Le séparateur Celgard	13
4.3	Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion	14
5	Les techniques de caractérisations électrochimiques :	15
5.1	Le cyclage galvanostatique :	15
5.2	La voltamétrie cyclique :	15
6	Matériel et méthode	17
6.1	Préparation des solutions de PVdF-HFP :	17
6.2	Préparation des membranes de PVdF-HFP	17
6.3	Assemblage des batteries Li-ion	19
6.4	Caractérisations électrochimiques	20
7	Résultats d'électrofilage des membranes :	21
7.1	Résultats obtenus avec la solution 1	21
7.2	Avec la solution 2	22
7.3	Avec la solution 3	22
7.4	Avec la solution 4	23
7.5	Avec les solutions 5 et 7	23
7.6	Avec la solution 6	24
7.7	Avec les solutions 8,9, 10 et 11	24
7.8	Conclusion	24
8	Caractérisations électrochimiques des microbatteries incluant un séparateur réalisé au départ	

d'une membrane de PDvF-HFP électrofilée :	26
8.1 Introduction	26
8.2 Premiers résultats expérimentaux obtenus avec « nos » séparateurs	29
8.3 Influence de l'épaisseur du séparateur sur les performances électrochimiques	30
8.4 Influence de la quantité d'électrolyte support sur les performances électrochimiques des batteries	33
8.5 Influence de la pression d'assemblage des batteries	36
.....	37
8.6 Autre solution électrolyte	38
8.7 Influence de l'eau sur les performances des batteries	38
9 Conclusion.....	46
10 Références.....	48
11 Annexes.....	51

Table des figures

Figure 1 : Schéma d'un équipement d'électrofilage .

Figure 2 : Principe de la formation du cône de Taylor.

Figure 3 : Paramètres affectant les propriétés des membranes électrofilées.

Figure 4 : Equation de polymérisation du PVdF-HFP.

Figure 5 : La structure cristalline de la forme en couches de LiCoO_2 .

Figure 6 : Le fonctionnement d'une batterie lithium-ion utilisant LiCoO_2 comme cathode.

Figure 7 : Le dispositif d'électrofilage de Centexbel.

Figure 8 : Les composants d'une pile bouton expérimentale.

Figure 9 : photo de membrane électrofilée obtenue au départ de la solution 1.

Figure 10 : Images microscopiques de la membrane PVdF-HFP électrofilée au départ de la solution 1 : a) grossissement x 10 ; b) grossissement x 40.

Figure 11 : Image microscopique de la membrane PVdF-HFP électrofilée au départ de la solution 3 à grossissement x 40.

Figure 12 : Solution 5 après dissolution du PVdF-HFP.

Figure 13 : Solution 6, après agitation.

Figure 14 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 13.

Figure 15 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 13.

Figure 16 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 13.

Figure 17 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 1.

Figure 18 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 5.

Figure 19 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 5.

Figure 20 : Capacité en charge et en décharge de la batterie Bat 8 en fonction du nombre de cycles.

Figure 21 : l'évolution de la structure des pores au cours du processus de fabrication du séparateur.

Figure 22 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 12.

Figure 23 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 12.

Figure 24 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 6.

Figure 25 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 6.

Figure 26 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 7.

Figure 27 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 7.

Figure 28 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 23.

Figure 29 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 17.

Figure 30 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 17.

Figure 31 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 32.

Figure 32 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle de la batterie Bat 32.

Figure 33 : Analyse voltamétrique des batteries Bat 35, Bat 36 et Bat 37.

Figure 34 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 14.

Figure 35 : Spectres infrarouges : poudre et membranes électrofilées de PVdF-HFP.

Figure 36 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 26.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé de la littérature sur l'électrofilage du PVdF.

Tableau 2 : Propriétés de certains solvants électrolytiques utilisés dans les batteries lithium-ion.

Tableau 3 : Caractéristiques des sels de lithium.

Tableau 4 : Liste des exigences pour les séparateurs de batteries lithium-ion.

Tableau 5 : Les caractéristiques du séparateur Celgard.

Tableau 6 : Les différentes solutions de PVdF-HFP préparées.

Tableau 7 : Les conditions opératoires de l'électrofilage.

Liste des abréviations

Ac	Acétone
CV	Voltamétrie cyclique linéaire
DMAc	diméthylacétamide
DMC	diméthylcarbonate
DMF	diméthylformamide
DMS	diméthylsulfoxyde
DN	Nombre de donneur
ENC	Carbonate d'éthylène
ENH	Électrode normale à hydrogène
FNRS	
GCPL	Cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel
ISO	
LiCoO ₂	Oxyde de lithium cobalt
LiFeO ₄	Phosphate de fer et de lithium
LiMn ₂ O ₄	Oxyde de lithium manganèse
LiPF ₆	Lithium hexafluorophosphate
NCE	Nanomatériaux, Catalyse et Électrochimie
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PVdF-HFP	Fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène
Te	Température d'ébullition
Téclair	Température du point d'éclair
Tf	Température de fusion
εr	Permittivité diélectrique
η	Viscosité cinématique

1 Introduction :

Les batteries rechargeables bénéficient d'un intérêt considérable en tant que systèmes de stockage d'énergie électrochimique, une technologie essentielle pour remplacer les combustibles fossiles et permettre le stockage de ressources renouvelables.

Les batteries lithium-ion ont été largement utilisées au cours des trois dernières décennies grâce à leur immense succès dans des applications portables tels les téléphones et les ordinateurs.

De plus, ce sont des candidats très prometteurs comme sources d'alimentation pour un large éventail d'applications tels que les véhicules électriques et hybrides et du stockage d'énergie stationnaire en raison de leur densité énergétique élevée et de leur longue durée de vie. [1]

En raison de l'importance actuelle et future de ces batteries, nous avons essayé dans ce travail de synthétiser et de développer un séparateur polaire pour améliorer la mobilité des ions Li^+ dans la couche électrolyte d'une batterie Li-ion.

Ce travail comprend deux parties principales. La première partie porte sur la synthèse d'une membrane de PVdF-HFP comme séparateur pour batteries Li-ion par l'électrofilage. Cette étape du travail a été menée chez Centexbel, le Centre de recherche belge dédié aux textiles. Pour ce Centre, la volonté de tester d'autres applications pour les membranes électrofilées produites via leur équipement motivait le soutien à ce travail. Leurs installations nous ont permis de réaliser de nombreux essais en faisant varier plusieurs paramètres du processus ou de la solution pour obtenir une membrane électrofilée.

La deuxième partie de ce travail a été réalisée dans le laboratoire NCE - Nanomatériaux, Catalyse et Électrochimie - du département de Chemical Engineering de l'Université de Liège.

Cette partie du travail vise à caractériser les membranes réalisées en tant que séparateurs pour batteries Li-ion et à mettre en évidence les conditions et les paramètres optimaux, comme l'épaisseur des membranes et la quantité d'électrolyte adéquate pour assurer le bon fonctionnement des batteries. Le cyclage galvanostatique et la voltamétrie cyclique ont été privilégiés en tant que technique de caractérisations électrochimiques.

Ce rapport est divisé en quatre chapitres : le premier et le deuxième synthétisent respectivement les recherches bibliographiques menées sur l'électrofilage et les batteries lithium ion, le troisième contient une description des techniques mises en œuvre et le quatrième analyse les résultats de caractérisation électrochimique obtenus. Une conclusion générale termine le document.

2 Présentation des infrastructures

2.1 Laboratoire NCE

Le laboratoire NCE (Nanomatériaux, Catalyse et Électrochimie) est l'un des trois groupes de recherche du département d'Ingénierie Chimique de l'Université de Liège. Cette unité travaille au développement de matériaux nanométriques pour des applications telles que la catalyse, les revêtements fonctionnalisés et l'électrochimie, en utilisant la science des matériaux et le génie chimique de façon intégrée. Le travail du laboratoire comprend évidemment la conception et la synthèse des nanomatériaux mais aussi le développement et l'optimisation de procédés de mise en forme et des applications spécifiques des catalyseurs.

L'équipe du NCE est composée de deux professeurs de la faculté des Sciences Appliquées, d'un chercheur FNRS et une maîtresse de recherche FNRS, de 4 chercheurs seniors, de postdoctorants ainsi que de doctorants, soit environ 25 personnes. **[2]**

2.2 Centexbel

Fondé en 1950 par la Fédération belge de l'industrie du textile, le Centre de Recherche compte trois sites en Belgique : Gand, Grâce-Hollogne et Courtrai [3]. Ce centre est agréé par la Région Wallonne. L'entreprise propose plusieurs secteurs d'activité afin de répondre aux besoins des industries belges du textile :

- Certification : étant un organisme accrédité de plusieurs systèmes de certification, Centexbel est habilité à évaluer si les produits respectent les normes assurant une utilisation sans danger. Les laboratoires du centre sont accrédités ISO#17025.
- Recherche et développement : ce secteur d'activité permet à Centexbel de mener des projets privés mais également des projets en collaboration avec d'autres autorités ou entreprises textiles. Les recherches abordent plusieurs thématiques telles que la transformation du plastique, la fonctionnalisation des textiles ou encore le développement des textiles destinés au domaine de la santé ou de la sécurité.
- Services : Centexbel partage son expérience et ses connaissances par le biais de la consultance, de séminaires ou de conférences internationales.
- Tests : une série de tests sur des matériaux textiles ou polymères peut être réalisée dans les laboratoires accrédités de Centexbel. Ainsi, le comportement au feu, des analyses chimiques, mécaniques, antimicrobiennes peuvent être évalués.
- Innovation : Centexbel possède plusieurs plateformes pilotes semi-industrielles telles qu'une plateforme d'extrusion, une imprimante 3D ou encore une plateforme d'enduction et traitement de surface. Celles-ci sont mises à la disposition des entreprises et leur permettent l'élaboration de nouveaux produits innovants et efficaces. **[3]**

3 Electrofilage

3.1 Principe de fonctionnement

L'électrofilage ou filage électrostatique des fibres est une technologie qui vise à produire des fibres submicroniques (le diamètre de la fibre inférieur au micron) en appliquant des forces électriques à une solution d'un polymère synthétique, d'un polymère naturel ou d'un mélange des deux. Cette technique est brevetée pour la première fois par Formhals Antonin en 1934, et elle permet de synthétiser des nanomatériaux tubulaires/fibreux (le diamètre des fibres est compris entre 100 nm et 500 nm) unidimensionnels qui s'assemblent en structures 2D/3D. [4,5]

L'installation d'électrofilage de base, illustrée à la figure 1, se compose de trois composants principaux : (1) un dispositif d'alimentation à haute tension (1 à 100 kV), (2) une seringue terminée par une aiguille de petit diamètre (diamètre intérieur de 0,1 à 1,0 mm), et (3) un écran collecteur (généralement une plaque métallique). Ces deux derniers éléments sont des électrodes, entre lesquelles une tension électrique est appliquée. [6]

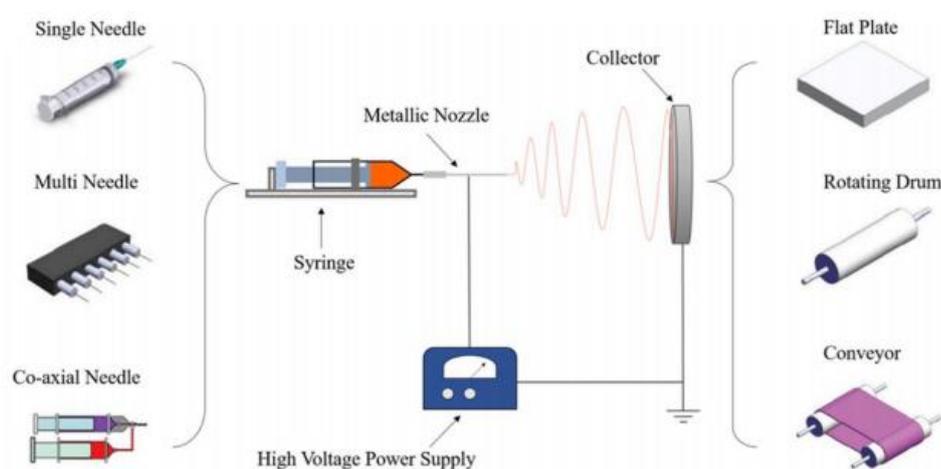


Figure 1 : Schéma d'un équipement d'électrofilage . [7]

La figure 1 montre également différents types de collecteurs et de seringues pour former la structure souhaitée des membranes en nanofibres.

A l'aide d'une pompe à seringue, la solution de polymère peut être introduite dans l'aiguille à un débit constant et contrôlable. Après l'injection de la solution dans l'aiguille, une gouttelette hémisphérique suspendue en équilibre se forme à l'extrémité de l'aiguille en raison de la tension superficielle du liquide. Taylor a démontré qu'en présence d'un champ électrique, la forme d'une goutte adopte une configuration conique de $49,3^\circ$ appelée cône de Taylor, si le potentiel critique pour déséquilibrer la goutte est atteint, comme le montre la figure 2. [3,8]

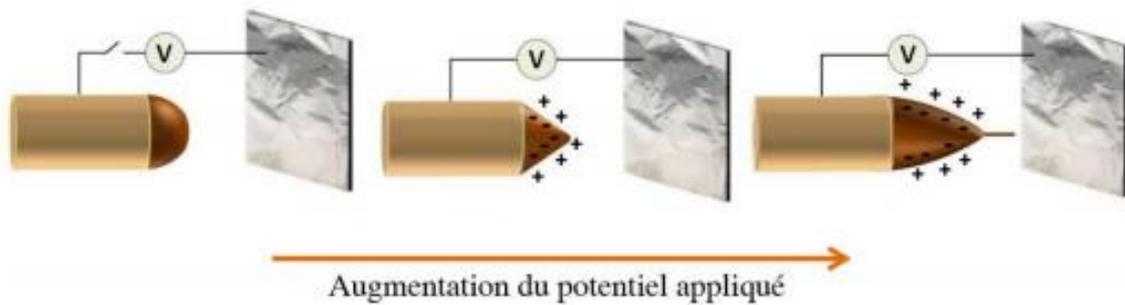


Figure 2 : Principe de la formation du cône de Taylor. [9]

Une fois que la tension appliquée dépasse la valeur critique, les forces électriques surmontent les forces de tension superficielle de la solution polymère, un filament stable de liquide apparaît à l'extrémité du cône de Taylor. Finalement, le filament de polymère chargé subit un processus d'étirement et de fouettage, dans l'espace entre la pointe de l'aiguille et le collecteur, permettant à celui-ci de devenir très long et fin. Les charges dans le jet accélèrent la solution polymère dans la direction du champ électrique vers le collecteur chargé de manière opposée, fermant ainsi le circuit électrique. La fibre se déplaçant vers le collecteur subit alors un mouvement aléatoire ou une instabilité de flexion en raison des forces répulsives provenant des ions chargés dans le jet d'électrofilage. Concomitamment, le solvant s'évapore lorsque le jet se déplace dans l'air et les nanofibres solidifiées vont se former et finalement se déposer sur le collecteur. [10,4]

Les fibres électrofilées ont une grande surface spécifique, un diamètre mince (du nanomètre au micromètre) et une porosité élevée par rapport à celles obtenues à partir des procédés de filage conventionnels. En raison de ces propriétés, les nanofibres électrofilées ont un grand potentiel pour des applications dans les séparateurs pour batteries, la synthèse de membranes, les applications de filtration, l'ingénierie tissulaire et les applications biomédicales... [11,4]

3.2 Les paramètres affectant le processus d'électrofilage :

Il existe de nombreux paramètres et variables du processus d'électrofilage qui doivent être pris en compte et régulés afin de générer des nanofibres uniformes. D'après le schéma 3, trois paramètres principaux peuvent influencer la morphologie des fibres, qui sont les suivants : (1) les paramètres de la solution (2) les paramètres de processus (3) les paramètres ambiants. [12]

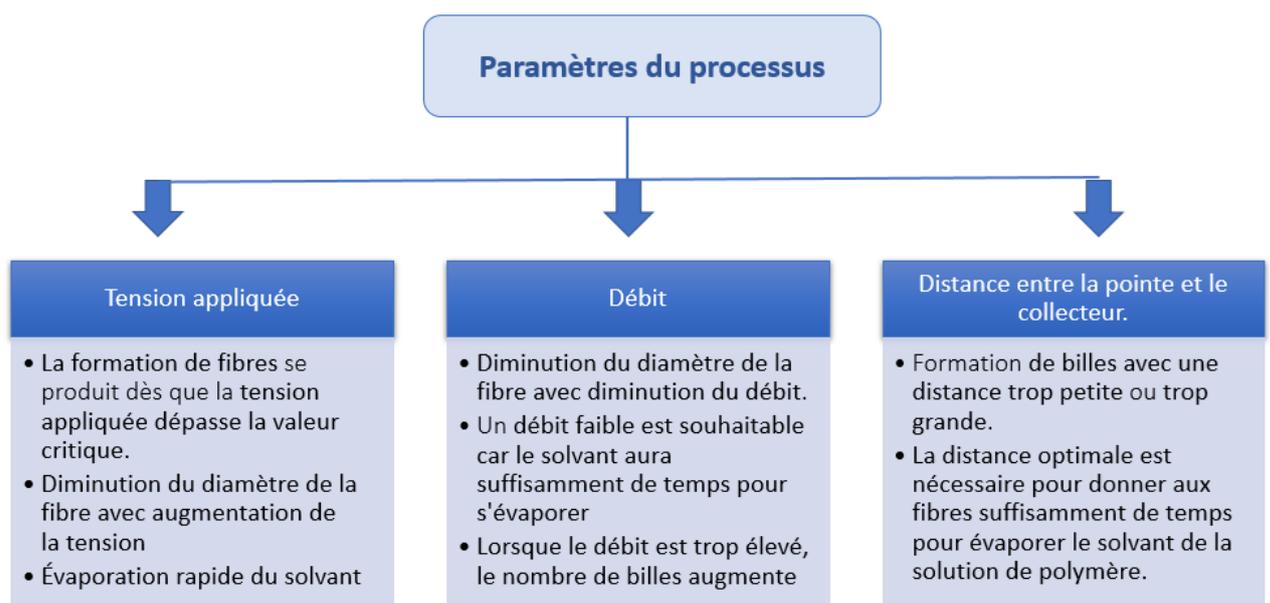
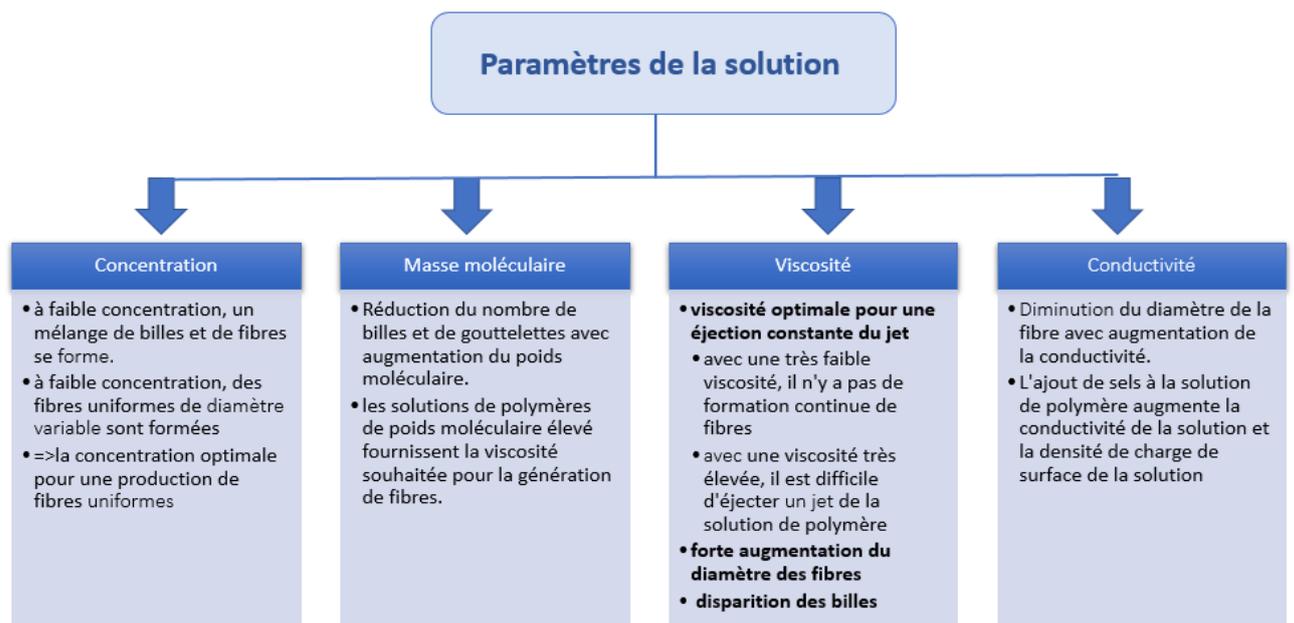


Figure 3 : Paramètres affectant les propriétés des membranes électrofilées. [13]

En particulier, le processus d'électrofilage et les propriétés physiques des fibres sont également affectés par des paramètres ambiants tels que la température et l'humidité de l'environnement, en raison de leur influence sur la viscosité, la vitesse d'évaporation du solvant et la sensibilité de la solution à l'humidité. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la viscosité des solutions de polymère et une diminution du diamètre des fibres, tandis qu'une humidité trop faible peut entraîner un séchage rapide du

solvant car l'évaporation du solvant est plus rapide. L'augmentation de l'humidité entraîne l'apparition de petits pores à la surface des fibres et la fusion de ces pores. [12,13]

3.3 Dispositif de Centexbel

L'appareil d'électrofilage de Centexbel se trouve dans une enceinte hermétique où la température et l'humidité sont contrôlées par un système de régulation. De plus, cette enceinte hermétique est équipée d'un système de ventilation car certains polymères peuvent émettre des odeurs désagréables ou même nocives. Le dispositif d'électrofilage en lui-même est composé d'une aiguille reliée à la terre et d'un collecteur (une plaque métallique) reliée à un générateur de potentiel. L'aiguille et le collecteur sont situés à une distance qui peut être modifiée. L'aiguille est alimentée en solution polymère par un pousse-seringue, et elle peut se déplacer selon les axes X et Y grâce à un moteur, ce qui permet de couvrir toute la surface du collecteur.

3.4 Solution polymère PVdF-HFP

Le poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) est un copolymère fluoré émergent, qui peut être obtenu par polymérisation en émulsion de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP), Comme le montre la figure 4, les unités de fluorure de vinylidène assurent la stabilité mécanique des chaînes polymères, de part leur cristallinité, et les unités HFP augmentent la plasticité du matériau. Ce copolymère a un point de fusion compris entre 143°C et 154°C selon le pourcentage de HFP. [14, 15,16]

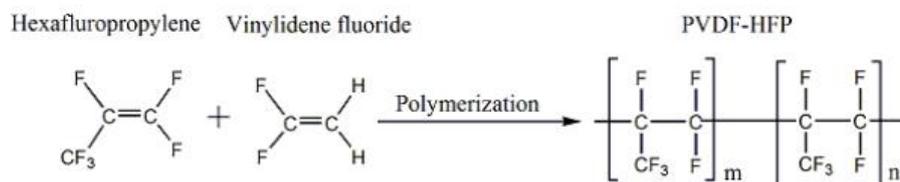


Figure 4. Equation de polymérisation du PVdF-HFP. [4]

La littérature scientifique montre que les membranes en PVDF-HFP électrofilées peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications en particulier dans les batteries Li-ion en tant que matrice polymère pour les électrolytes en gel. [17] Ainsi, les membranes PVDF-HFP sont l'un des 5 meilleurs choix comme séparateurs pour batteries Li-ion en raison de leur affinité élevée avec les électrolytes liquides polaires, de leurs stabilités thermique et diélectrique élevées, de leur grande stabilité à l'oxydation et de leur adhérence souhaitable avec les électrodes. De plus, leur taux de cristallisation et leur température de fusion sont plus faibles par rapport à d'autres polymères tels que le PVdF qui a un taux de cristallisation de 50 %.[16, 18] Par conséquent, le PVdF-HFP contient plus de domaines amorphes capables de piéger de grandes quantités d'électrolytes liquides, et il peut également dissoudre plus de sel en raison de la constante diélectrique plus élevée ($\epsilon = 8,4$), contribuant à la conductivité électrique de l'électrolyte polymère. [19]

Dans des études précédentes, des membranes électrofilées PVdF-HFP ont été obtenues avec une structure très poreuse et une distribution uniforme de la taille des pores (taille moyenne des pores de 0,92 μm). [20] Le tableau 1 résume les conditions de solution et d'électrofilage des fibres PVdF rapportées dans la littérature.

Concentration % de PVdF	Solvant	Concentration des solvants	Tension appliquée	Distance	Application	Réf
20	DMF:D MA	(1:1)	20 kV	20 cm	Rubans plats	21
12–18	Ac:DMA	(7:3)			Batteries	22
25	DMA		10 kV	15 cm	Électrolyte ou séparateur	23
15	DMF:Ac	(7:3) (v:v)	25 kV	20 cm	Batteries	24
15	DMF:Ac	(2:8) (v:v)	8–15 kV		Cellules métalliques	25
15	DMF:Ac	(6:4) (w:w)	25 kV 28 kV	12 cm 15 cm	Distillation	26
20	DMF:Ac	(7:3) (w:w)	25 kV	15 cm	Séparateur	27
16–20	DMS:Ac	(1:1)	10–16 kV		Récupérateur d'énergie	28

Tableau 1 : Résumé de la littérature sur l'électrofilage du PVdF.

(DMF, diméthylformamide; DMAc, diméthylacétamide; DMS, diméthylsulfoxyde; Ac, acétone.)

4 Batterie Lithium-Ion

Notre société actuelle est confrontée à un défi au niveau de l'énergie et de l'environnement, dû à la diminution de la production et des réserves d'énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) et de leur impact sur l'environnement. Par conséquent, nos économies doivent s'orienter vers des sources d'énergie alternative sûres, hautement efficaces et respectueuses de l'environnement, telles que les énergies renouvelables, Mais ces sources produisent de l'électricité par intermittence, les batteries sont donc extrêmement utiles pour stocker le surplus d'électricité et l'utiliser pendant les périodes de pointe de consommation. [29]

Parmi les différentes technologies de batteries existantes, les batteries lithium-ion ont particulièrement attiré l'attention en raison de leurs propriétés intéressantes telles que leur haute densité énergétique, leur efficacité énergétique élevée et leur longue durée de vie. [30]

Ainsi, les batteries lithium-ion se retrouvent aujourd'hui dans de nombreuses applications domestiques et industrielles allant des appareils électroniques portables aux véhicules électriques ou hybrides. [30]

4.1 Propriétés des batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion ont été commercialisées pour la première fois par Sony Energitech en 1991. Jusqu'à présent, elles dominent toujours le marché de l'électronique. **[31]**

Malgré les nombreuses technologies de batteries différentes, les batteries lithium-ion retiennent la grande attention en raison de leurs nombreuses qualités, qui sont une efficacité énergétique élevée (plus de 95 %), une longue durée de vie (3000 cycles avec une décharge profonde de 80%) et une densité d'énergie relativement élevée jusqu'à 200 Wh/kg. La densité énergétique est la quantité d'énergie qui peut être stockée dans un système par unité de volume ou par unité de poids, alors que l'efficacité énergétique est le rapport entre l'énergie fournie au système et l'énergie qu'il restitue. **[32]**

De plus, les batteries au lithium sont les moins sensibles à l'effet mémoire par rapport à d'autres types de batteries comme les batteries de Nickel-Hydrure Métallique (Ni-Mh) et Nickel-Cadmium (Ni-Cd).

Cet effet mémoire réduit la quantité d'énergie que la batterie peut stocker, abaissant ainsi son ampérage, et il endommage les performances et la durée de vie des batteries lorsqu'elles sont rechargées avant d'être complètement déchargées.

4.2 Composants

4.2.1 Electrode positive

Pour des performances optimales, le matériau de cathode d'une batterie au lithium rechargeable doit avoir les propriétés suivantes : **[30]**

1-Le matériau doit être capable d'insérer/désinsérer de manière réversible les ions Li^+ avec une grande capacité et un potentiel élevé.

2-Pour maintenir de bonnes performances de cyclage, le matériau doit subir un changement structurel minimal pendant l'insertion/désinsertion des ions Li.

3- Pour obtenir des courbes de charge/décharge régulières comme requis, le matériau doit subir un changement négligeable de potentiel redox pendant l'insertion/désinsertion des ions Li.

4- Pour obtenir un taux de charge/décharge régulier et élevé, le matériau doit avoir un taux de diffusion des ions lithium élevé et une conductivité électronique élevée.

5- le matériau doit être chimiquement stable avec l'électrolyte sous les potentiels de fonctionnement.

Le nom générique des batteries « lithium ion » provient de l'ion lithium présent dans leur cathode. Par contre, il en existe un grand nombre de variétés, qui se différencient par la composition chimique leur matériau actif. **[32]**

Généralement, les cathodes sont constituées d'un matériau composé lithié complexe, en particulier les matériaux comprennent principalement un oxyde métallique de lithium, tels que l'oxyde de lithium cobalt (LiCoO_2), l'oxyde de lithium manganèse (LiMn_2O_4), ou encore le phosphate de fer et de lithium (LiFeO_4). Parmi ces trois classes d'oxydes, l'oxyde LiCoO_2 reste le matériau cathodique le plus répandu qui alimente la plupart des batteries rechargeables lithium-ion. [32]

Jean B. Goodnow et ses collègues de l'Université d'Oxford, Royaume-Uni, ont découvert le LiCoO_2 en 1979/1980. [41] C'est un matériau d'intercalation qui permet une intercalation/désintercalation réversible de l'ion Li à des potentiels supérieurs à 4,0 V par rapport au couple Li^+ / Li . D'autres caractéristiques à mentionner sont une densité énergétique volumique élevée de 366Wh/L, une grande capacité gravimétrique (140 Ah/kg) et une longue durée de vie (500~1000 cycles). [30]

La structure lamellaire de LiCoO_2 , illustrée à la figure 2, a une symétrie hexagonale et appartient au groupe spatial R-3m, où les atomes de Cobalt sont situés au cœur de structures octaédriques formées par les oxygènes voisins alors que les ions Li^+ sont concentrés entre les feuillets de CoO_2 , où ils sont en contact avec les sites des centres Co^{2+} par leurs arrêtes. [33, 33, 36]

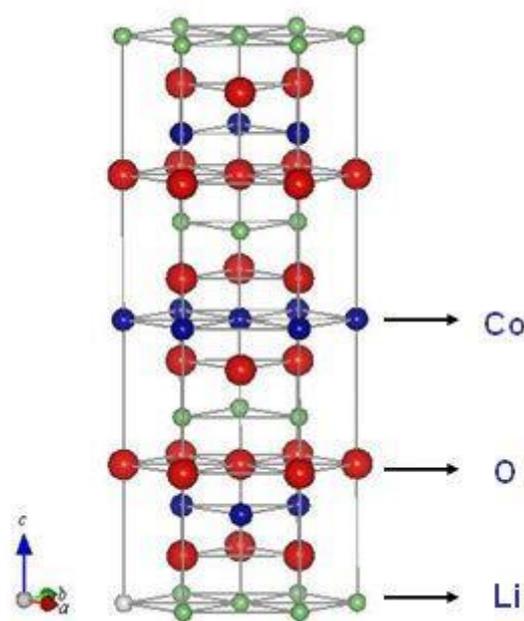


Figure 5 : La structure cristalline de la forme en couches du LiCoO_2 . [35]

Lors des processus de charge et décharge, la structure subit une délithiation, qui se déroule de manière topotactique et est réversible sur la plage de composition $1 \geq x \geq 0,5$, avec $x = \text{Li}_x\text{CoO}_2$, donnant une capacité spécifique pratique d'environ 140 mAh/g en dessous de 4,2V versus Li/Li^+ , soit environ la moitié de sa capacité théorique (273 mAh/g). Lorsque la valeur de x diminue, à des valeurs de $x < 0,5$, le degré moyen d'oxydation du Co augmente, ce qui est obtenu en appliquant une tension de charge supérieure à 4,2 V. Dans ces conditions, la formation d'une structure pauvre en lithium est générée, où les sites octaédriques sont dépouillés de Li^+ , conduisant à l'accumulation de feuilles de CoO_2 . [33, 34, 36]

4.2.2 Electrode négative

Pour des performances optimales, le matériau d'anode d'une batterie au lithium rechargeable doit avoir les mêmes propriétés que celui de la cathode. En plus, il doit former une bonne interface solide-électrolyte durant le premier cycle et rester chimiquement stables avec l'électrolyte dans les cycles suivants. Donc pour assurer un comportement réversible, le dépôt d'une couche de passivation efficace à la surface de l'anode est nécessaire lors du premier cycle, car cette couche agit comme une barrière et réduit la décomposition ultérieure de l'électrolyte pendant le cycle de vie de la batterie. [30]

Le lithium métallique est une option envisageable comme matériau d'anode pour les batteries haute tension et haute énergie, car il présente de nombreux avantages comme sa faible masse molaire conduisant à une capacité théorique élevée de 3860 Ah/Kg, son pouvoir fortement réducteur ($E_0 = -3,03\text{V/ENH}$) et un potentiel d'électrode extrêmement faible de $-3,04\text{ V}$ (par rapport à une électrode à hydrogène standard). Cependant, il présente des inconvénients importants car il peut réagir avec des électrolytes organiques, entraînant la formation d'une couche isolante ou un dégagement gazeux, augmentant ainsi la pression interne dans la cellule. Autre désavantage : des dendrites de lithium peuvent se former à la surface de l'électrode de lithium pendant la charge, ce qui peut provoquer deux conséquences graves : une diminution progressive de la capacité ou un court-circuit interne des cellules dû à la pénétration des dendrites à travers le séparateur (ou la couche électrolyte). [30, 41, 29]

4.2.3 L'électrolyte

Les électrolytes dans les batteries Li-ion sont principalement divisés en deux catégories :

-Les électrolytes semi-solides/solides.

-Les électrolytes liquides : ils sont généralement constitués de sels de lithium, dissous dans des carbonates organiques. Les tableaux 2 et 3 décrivent les produits d'intérêt les plus courants pour les batteries Li-ion.

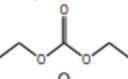
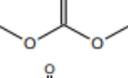
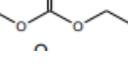
solvant	structure	$T_f/T_b/T_{\text{clair}}$ (°C)	ϵ_r à 25°C	η à 25°C (mPa*s)	DN	caractéristiques
carbonate d'éthylène (EC)		38/248/160	89,8 (à 40°C)	1,91 (à 40°C)	16,4	forte ϵ_r , formation SEI
carbonate de propylène (PC)		48,8/242/132	65	2,53	15,1	forte ϵ_r , liquide à basse température
carbonate de diéthyle (DEC)		-74,3/126/25	2,8	0,75	16	faible viscosité, inflammable
carbonate de diméthyle (DMC)		4,6/91/17	3,1	0,59 (à 20°C)	17,2	faible viscosité, inflammable
carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC)		-50/110/24	3	0,65	n.d.	faible viscosité, inflammable

Tableau 2 : Propriétés de certains solvants utilisés comme électrolytes dans les batteries lithium-ion. [37]

T_f= température de fusion ; T_e= température d'ébullition ; T_{éclair} = température du point d'éclair ; ε_r= permittivité diélectrique ; η= viscosité cinématique ; DN = nombre de donneur

Pour déterminer les mélanges électrolytes appropriés, le nombre donneur, la viscosité, les constantes diélectriques et la conductivité ionique du solvant organique doivent être pris en compte. [37] La plupart des électrolytes liquides sont composés de carbonate d'éthylène (EC) et de diméthylcarbonate (DMC), en raison de la bonne stabilité électrique et électrochimique du carbonate d'éthylène, de son faible coût, et de sa constante diélectrique élevée qui permet une meilleure dissociation ionique du sel et améliore la conductivité ionique. Cependant, il a un point de congélation élevé (35-38 ° C), donc du diméthylcarbonate (solvant de dilution) est ajouté pour réduire sa viscosité. [30]

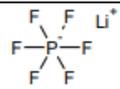
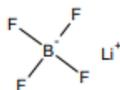
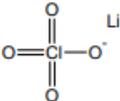
sel	structure	T _f /T _d (°C)	σ _i (mS/cm) à 25°C en EC/DMC	caractéristiques
Lithium hexafluorophosphate (LiPF ₆)		293/ >100	10,7	instable chimiquement
Lithium tétrafluoroborate (LiBF ₄)		200/ ≈80	4,9	peu conducteur, instable chimiquement
Lithium perchlorate (LiClO ₄)		236/ >100	9.0	explosif

Tableau 3 : Caractéristiques des sels de lithium. [37]

À l'échelle industrielle, le LiPF₆ est le sel le plus couramment utilisé car il offre une très haute conductivité et une excellente stabilité électrochimique. En plus il se dissout parfaitement dans des solvants de type carbonate, bien mieux que d'autres sels (LiClO₄, LiBF₄).

4.2.4 Le séparateur

Dans le cas d'une couche électrolyte liquide, les deux électrodes doivent être séparées par une membrane séparatrice (séparateur) pour éviter tout contact entre elles et ainsi éviter un court-circuit. En outre, si la structure poreuse du séparateur est remplie d'électrolyte liquide, il peut faciliter le transport des ions lithium entre les deux électrodes. [38]

Bien que le séparateur soit classé comme un composant cellulaire inactif, c'est-à-dire qu'il ne participe directement à aucune réaction, il joue un rôle crucial sur les performances de la cellule, sa production, sa durée de vie et, surtout, sa fiabilité et sa sécurité. Pour assurer le bon fonctionnement du séparateur dans une batterie lithium-ion, les facteurs suivants doivent être pris en compte :

1. Stabilité électrochimique : Pour obtenir des batteries de longue durée de vie, le séparateur doit être stable dans un environnement d'oxydation et de réduction fort, pendant la charge et la décharge de la batterie. De plus, il doit avoir un degré élevé de stabilité chimique pour résister à la dégradation liée au risque de dissolution dans l'électrolyte ou à la perte de résistance mécanique.

2. Mouillabilité : Le séparateur doit avoir la capacité d'absorber une quantité importante de solution électrolyte pour assurer le transport des ions et également de retenir cette quantité absorbée pendant le fonctionnement de la cellule pour abaisser la résistance du séparateur et de la cellule. Une relation détermine la quantité d'électrolyte liquide absorbée par le séparateur :

$$\text{La quantité d'électrolyte liquide absorbée (\%)} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100$$

m_1 : le poids du séparateur sans électrolyte

m_2 : le poids du séparateur avec électrolyte après l'imprégnation

3. Épaisseur : Les batteries à haute énergie et à haute densité énergétique nécessitent un séparateur relativement fin avec une résistance mécanique suffisante. Cependant, plus le séparateur est fin, plus sa résistance mécanique devient faible et plus le risque de perforation lors de l'assemblage de la cellule est élevé, ce qui peut conduire à des courts-circuits internes. Par contre, un séparateur épais offre une résistance élevée, réduisant ainsi les performances des cellules.

4. Porosité : c'est le rapport entre le volume de vide et le volume géométrique apparent, on peut la calculer via l'équation suivante :

$$\text{La Porosité (\%)} = [(m_2 - m_1) / \rho_L \times V_0] \times 100$$

ρ_L : la densité du liquide et V_0 : le volume géométrique du séparateur.

Les séparateurs à porosité élevée se caractérisent par la rétention d'une quantité importante d'électrolyte dans leurs pores pour maintenir une conductivité ionique élevée. D'un autre côté, les séparateurs à très faible porosité contiennent moins d'électrolyte, ce qui entraîne une résistance interne élevée. De plus, la taille des pores du séparateur de batterie doit être suffisamment petite pour empêcher la pénétration de particules d'électrode libres et de dendrites de lithium, et la distribution de la taille des pores doit être uniforme pour éviter une distribution de courant inégale ce qui entraînerait une perte de performance.

5. Stabilité thermique : Pour éviter l'empoisonnement de la batterie par l'eau, tous les matériaux utilisés dans l'assemblage des batteries sont séchés avant d'entrer dans la cellule à 80°C. De plus, la batterie peut également chauffer pendant la charge et la décharge en raison de la résistance électrique, de sorte que le séparateur doit conduire efficacement la chaleur interne vers l'environnement extérieur, tout en conservant sa structure et ses propriétés lorsque la température augmente.

Les propriétés idéales des séparateurs pour assurer le bon fonctionnement des batteries lithium-ion sont présentées dans le tableau 4.

Paramètre	Exigence
Stabilité chimique et électrochimique	stable pendant une longue période
Mouillabilité	mouillage complet dans les électrolytes
Épaisseur [μm]	20–25
Porosité	40-60%
Taille des pores [μm]	<1
Stabilité dimensionnelle	se mettre à plat et ne pas se recroqueviller
Stabilité thermique	<5% de retrait après 60 min à 90 °C
Stabilité à haute température	préserver son intégrité mécanique à haute température

Tableau 4 : Liste des exigences pour les séparateurs de batteries lithium-ion. [38]

4.2.5 Le séparateur Celgard

Les séparateurs commerciaux tels que le Celgard 2325 sont constitués d'une structure à trois couches en polypropylène-polyéthylène-polypropylène qui offre une bonne résistance à la perforation ainsi qu'un arrêt et une stabilité thermique, comme indiqué dans le tableau 5. [38]

Nom	Séparateur de batterie Celgard 2325
Type	PP/PE/PP trois couches
Épaisseur [μm]	20
Porosité	39 %
Taille des pores [μm]	0.027
Stabilité thermique	<5% de retrait après 60 min à 90 °C

Tableau 5 : Les caractéristiques du séparateur Celgard. [39]

La couche de PE à bas point de fusion a une taille de pores comprise entre 0,03 et 0,1 μm et une porosité de 30 à 50 %. Les couches de PP à haut point de fusion offrent une résistance mécanique accrue. La couche de PE peut agir comme un fusible thermique. En effet, le PE fond et perd de sa porosité à haute température (à 135 °C), ce qui arrête efficacement le flux de courant entre les électrodes, mais les couches de PP conservent toujours leur intégrité mécanique. De cette façon, un court-circuit externe ou une surcharge accidentelle peut être évité. [40]

Les séparateurs de Celgard sont de loin les séparateurs de batteries les plus cités dans la littérature car ils ont été largement utilisés dans de nombreux systèmes de batteries.

4.3 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

Un système de batterie lithium-ion est un système de stockage d'énergie basé sur la différence de potentiel entre l'électrode positive (cathode) et l'électrode négative (anode) qui conduit à des réactions électrochimiques de charge/décharge et le passage d'un courant dans le circuit extérieur créant un courant électrique. Les électrodes sont séparées par des matériaux polymères poreux qui permettent un flux ionique entre eux et sont immergées dans un électrolyte composé de sels de lithium dissous dans des liquides organiques. [38]

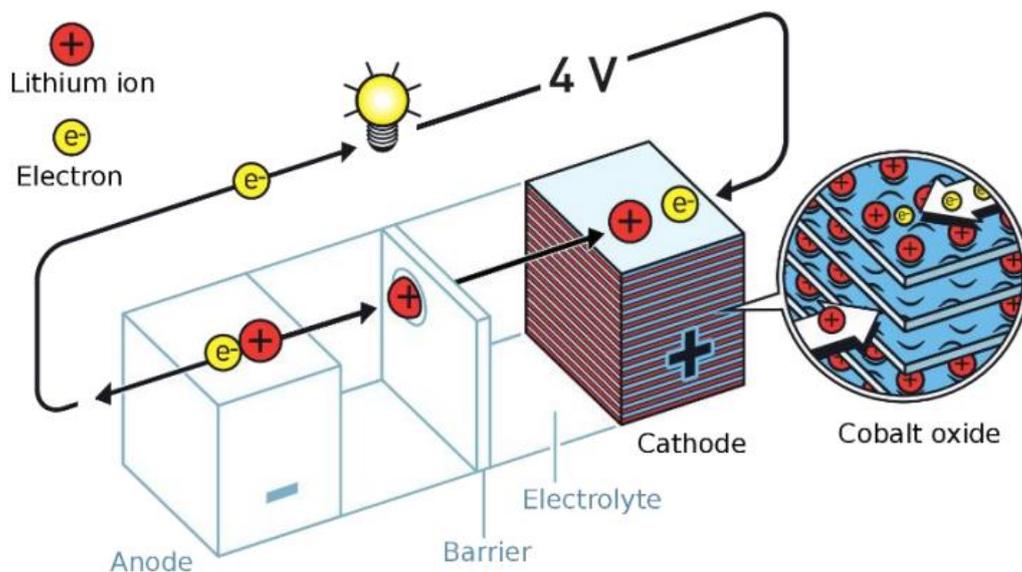


Figure 6 : Le fonctionnement d'une batterie lithium-ion utilisant Li_xCoO_2 comme cathode. [41]

En mode décharge, le processus d'oxydation se produit au niveau de l'anode, ce qui provoque le déplacement des électrons générés par l'anode à travers le circuit électrique alors que des ions lithium sont libérés dans l'électrolyte, traversent le séparateur et s'insèrent au niveau de la cathode. Dans un même temps, un processus de réduction se produit à la cathode, qui est reconstituée grâce aux électrons fournis par le circuit, comme l'indique les réactions suivantes : [41]

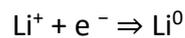
La réduction d'oxyde de lithium cobalt : $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{LiCoO}_2$

L'oxydation du lithium métallique : $\text{Li}^0 \Rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

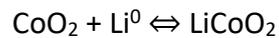
Dans le cas de la charge de la batterie, le processus est inversé. Une source d'alimentation électrique externe injecte des électrons dans l'anode. Dans le même temps, la cathode cède une partie de ses ions lithium, qui se déplacent à travers l'électrolyte jusqu'à l'anode et s'y réduisent. Au cours de ce processus, l'électricité est stockée dans la batterie sous forme d'énergie chimique.

L'oxydation de l'oxyde de cobalt lithié : $\text{LiCoO}_2 \Rightarrow \text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$

La réaction de réduction se déroulant à l'électrode de lithium est la suivante :



Enfin, la réaction globale reprenant les phases de charge et de décharge peut être écrite.



5 Les techniques de caractérisations électrochimiques :

5.1 Le cyclage galvanostatique :

Cette méthode électrochimique consiste à appliquer un courant constant à la cellule électrochimique jusqu'à ce que la tension de fonctionnement atteigne une valeur limite définie par l'utilisateur ; à ce potentiel, le sens du courant est alors inversé. Cela se fait généralement plusieurs fois de suite, en alternant courant positif et négatif afin de charger et décharger la cellule à tester. Le résultat de ces expérimentations permet de tracer les courbes de charge/décharge de la cellule électrochimique. À partir de ces courbes, la capacité spécifique, la stabilité de cycle et la capacité de débit d'une batterie peuvent être déterminées. [49, 50, 51]

Pendant le cyclage galvanostatique des batteries, les courants de charge et de décharge sont souvent exprimés en fonction du régime (C), calculé à partir de la capacité de la batterie. Ce régime caractérise la vitesse de charge (ou de décharge) à laquelle une cellule est soumise lors d'un cycle galvanostatique. Par exemple, à un régime de C/2 correspond le courant nécessaire pour charger la batterie en 2 h, et de 1h si le régime est de 1C. La capacité spécifique théorique (Q), d'un matériau à un flux de courant donné est liée à la masse molaire (Mw) du composé : **$Q = nF / 3.6 \times Mw$**

F : est la constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹) et la capacité spécifique est donnée en unités de mAh g⁻¹.

Comme un taux de cyclage de C/2 devrait donner la charge ou la décharge de la capacité théorique totale en 2 heures, la capacité réelle peut être calculée par : **$Q = I \times t / m$**

I : est le courant appliqué, t : le temps et m : la masse de matière active.

On peut calculer le changement de concentration de lithium (Δx) dans le matériau hôte, lorsqu'un courant constant est appliqué à une cellule, par l'équation suivante :

$$\Delta x = \frac{Mw}{zmF} \int_0^t Idt$$

z : le nombre d'électrons transférés par Li+, qui est égal 1.

5.2 La voltamétrie cyclique :

La voltamétrie cyclique (CV) est la technique la plus couramment utilisée pour obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur les réactions électrochimiques au sein d'une batterie. Elle fournit des informations sur les processus redox, les réactions de transfert d'électrons hétérogènes et les processus d'adsorption.

Cette technique consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de travail entre deux valeurs de potentiel (E_1 à E_2) selon une rampe de potentiel (dV/dt) bien définie. Pendant le processus de balayage de potentiel, le potentiostat mesure le courant résultant des réactions électrochimiques se produisant à l'interface des électrodes et consécutives au potentiel appliqué. Avec cette information, on peut représenter un diagramme de voltampérométrie cyclique qui est la réponse en courant en fonction du potentiel appliqué. **[44,45,46]**

6 Matériel et méthode

6.1 Préparation des solutions de PVdF-HFP :

Différentes solutions d'électrofilage à 15 % et 18 % en poids ont été préparées en dissolvant de la poudre de PVdF-HFP d'un poids moléculaire de 400 000, obtenus auprès de la firme Solvay (Solef 21216), dans des mélanges de solvants à base d'acétone, de diméthylformamide (DMF), de diméthylacétamide (DMAc) ou encore de carbonate de propylène (CP). Chaque solution a ensuite été mélangée sur un agitateur magnétique pendant 24 h à 25 °C pour dissoudre complètement la poudre de PVdF-HFP, jusqu'à formation d'une solution visuellement homogène.

La composition exacte des différentes solutions préparées est présentée dans le tableau 6.

Solutions	Concentration de PVdF-HFP % en poids	Solvants	Proportion des solvants
1	15 %	DMF:Ac	(7:3)
2	15 %	DMF:Ac	(6,6:3,4)
3	15 %	DMF:Ac	(1:1)
4	15 %	DMF:Ac	(2:8)
5	15 %	CP:Ac	(1:1)
6	15 %	CP:Ac	(3:7)
7	15 %	CP:Ac	(2:8)
8	15 %	DMAc:Ac	(7:3)
9	15 %	DMAc:Ac	(1:1)
10	18 %	DMAc:Ac	(7:3)
11	18 %	DMAc:Ac	(1:1)

Tableau 6 : Les différentes solutions de PVdF-HFP préparées.

6.2 Préparation des membranes de PVdF-HFP

Les solutions d'électrofilage ont été chargées dans une seringue de 10 ml reliée à une aiguille en acier inoxydable (Taille 27G) via un tuyau en PTFE, puis laissées au repos pendant au moins 1h, jusqu'à ce qu'elles soient dégazées. L'aiguille, en position verticale, est disposée perpendiculairement à la plaque collectrice, comme le montre la figure 4. La solution de polymère est ensuite délivrée via une pompe à seringue. Cette pompe autorise un débit massique de 0,01 à 0,016ml/min.

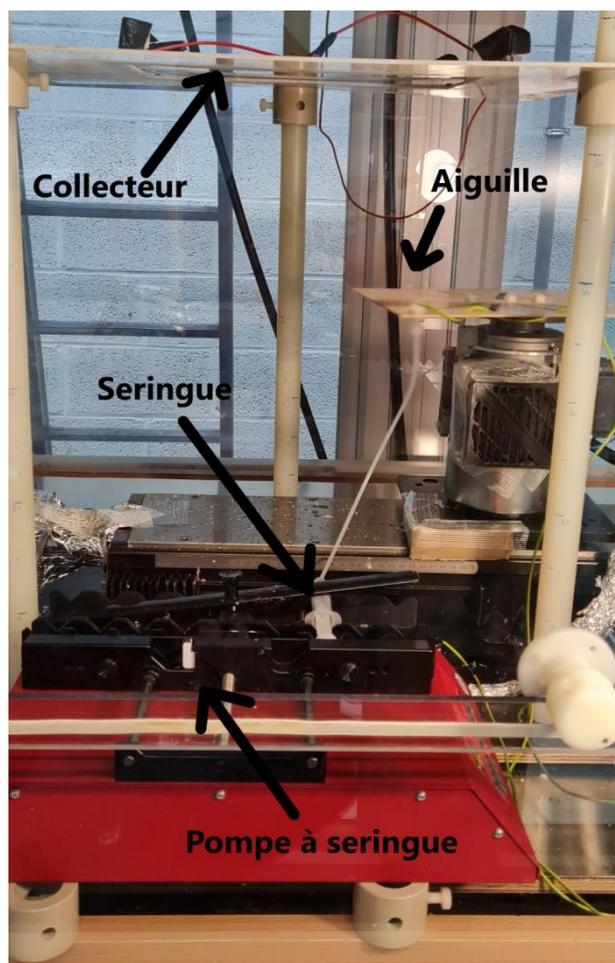


Figure 7 : Le dispositif d'électrofilage de Centexbel.

L'ensemble du processus de préparation des membranes par électrofilage a été réalisé à une température de 25 °C et une humidité absolue de 3,5 g/kg. Une différence de potentiel est ensuite générée entre l'aiguille et le collecteur, une plaque d'aluminium placée perpendiculairement à la pointe de l'aiguille, à une distance spécifiée. La déposition commence dès que l'aiguille entre en mouvement. Sa vitesse de déplacement selon l'axe Y est de 8 mm/min. A la fin de l'essai, les membranes électrofilées de PVdF-HFP sont recueillies sur la plaque d'aluminium, souvent après plusieurs heures de déposition.

Les conditions opératoires de l'électrofilage pour chaque membrane sont résumées dans le Tableau 7.

Solution	Débit ml/min	Tension appliquée en KV	Distance entre l'aiguille et le collecteur en cm
1	0,016	20	12
2	0,016	20	12
		18	12
		18	16
		18	20
	0,013	18	20
3	0,013	18	20

4	0,013	Entre 14 et 30	20
	0,01	Entre 14 et 30	20
	0,01	Entre 14 et 30	16
	0,01	Entre 14 et 30	12
	0,008	Entre 14 et 30	12
6	0,016	Entre 16 et 22	12
	0,013	Entre 14 et 20	12
	0,01	Entre 14 et 20	12
	0,008	Entre 14 et 20	12
8	0,013	16	12
9	0,013	Entre 14 et 22	12
	0,01	Entre 14 et 22	12
10	0,013	18 et 16	12
11	0,013	16	12

Tableau 7 : Les conditions opératoires de l'électrofilage.

6.3 Assemblage des batteries Li-ion

Les piles bouton sont assemblées via la superposition des composants suivants, selon un ordre précis :

- un boîtier inférieur en acier inoxydable
 - un ressort métallique en acier inoxydable
 - un disque métallique en acier inoxydable de 15 mm de diamètre
 - un disque de cathode (Oxyde de cobalt lithié, LCO) fourni par le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) de 14 mm de diamètre. Ces cathodes se présentent sous forme de feuilles A4 en aluminium recouvertes par une fine couche de LCO. Chaque disque est obtenu en perforant les feuilles de cathodes avec un poinçon creux
 - un disque de membrane de PVdF-HFP (séparateur). Les séparateurs utilisés ont un diamètre de 16 mm, ils sont donc légèrement plus larges que la taille des électrodes, ce qui permet d'éviter les courts-circuits internes.
 - l'injection de 120 μL d'électrolyte, composé d'un sel de lithium (LiPF_6) de concentration 1M, dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène et de diméthylcarbonate (50:50). Cette solution électrolyte a été obtenue auprès de la firme Sigma-Aldrich (Référence : 746711).
 - l'électrode d'anode (disque en lithium métallique)
 - un deuxième disque métallique
 - un boîtier supérieur avec joint en polypropylène pour assurer l'étanchéité de l'ensemble.
- Enfin, on applique une pression de 500 psi à l'aide d'une presse hydraulique pour sceller la pile.

L'ensemble du processus d'assemblage est réalisé dans une boîte à gants sous argon avec une concentration en oxygène et en vapeur d'eau inférieure à 0,5 ppm. Le lithium est en effet extrêmement réactif vis à vis de ces 2 gaz.



Figure 8 : Les composants d'une pile bouton expérimentale.

6.4 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des piles bouton préparées ont été classiquement réalisées par cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL) et par voltamétrie cyclique linéaire (CV).

En GCPL, la plage de potentiel balayée s'étendait de 3,0 à 4,2 V, une plage qui englobe les potentiels de charge et de décharge du LCO. Le choix de ces bornes de potentiel limite la capacité de stockage du LCO à environ 135 mAh/g, soit la moitié de sa capacité théorique (273 mAh/g). Cette limitation est voulue car un dépassement de la borne de 4,2V entraîne une désinsertion d'ions Li⁺ supplémentaires, ce qui provoque une détérioration irréversible de la structure des grains de LiCoO₂.

Les batteries ont été cyclées entre ces limites de potentiel à un régime de C/2, c'est-à-dire que les batteries sont chargées en 2 heures.

Ces paramètres sont fixés et ne changeront pas d'une batterie à l'autre. L'intensité du courant lors d'un cyclage galvanostatique est déterminée par le poids de matière active (LCO) de la batterie testée. Le courant imposé est calculé par la relation suivante : $I = (C_{th} \times m) / t$

7 Résultats d'électrofilage des membranes

Les solutions ont été électrofilées selon les conditions précisées dans le tableau 7. D'une manière générale, les essais de déposition ont d'abord été menés à petite échelle (sur des surfaces de 1 à 4 cm²) puis, en cas de résultats convaincants, à plus grande échelle (échantillon de 15 x 15 cm). Plusieurs heures de déposition sont en effet nécessaires pour générer des membranes d'épaisseur significative et de surface suffisante (15 x 15 cm).

7.1 Résultats obtenus avec la solution 1

Au vu des images de microscopie, les fibres obtenues se sont bien déposées de manière totalement aléatoire sur le support collecteur en raison de l'application d'une tension suffisamment élevée de 20 kV. Ce phénomène s'explique par la force d'étirement induite par la haute tension, qui a stabilisé la formation du cône de Taylor. Les fibres, normalement alignées, ont donc été soumises au désordre et à l'enchevêtrement.

Une membrane semi-transparente et très mince a été obtenue avec la solution 1, comme le montre la figure 8. La figure 9b permet de mieux appréhender la morphologie de la membrane : les fibres sont déposées les unes sur les autres, sans interconnexion visible, ni « goutte » de matière polymère. La porosité de la membrane semble très élevée avec des pores de taille bien supérieure au diamètre moyen des fibres, lui-même extrêmement régulier.

Cependant, la membrane n'apparaît pas uniforme sur les bords. Ils sont plus épais par rapport au reste de la membrane en raison de la décélération de l'aiguille lorsqu'elle atteint l'extrémité de sa trajectoire le long de l'axe X. En raison de cette différence d'épaisseur, nous avons évité d'utiliser les bords lors de la fabrication des batteries, car il est connu que l'épaisseur du séparateur peut influencer les performances des batteries.



Figure 9 : photo de membrane électrofilée obtenue au départ de la solution 1.

Les figures 10a et 10b montrent des images microscopiques de la membrane électrofilée à différents grossissements.

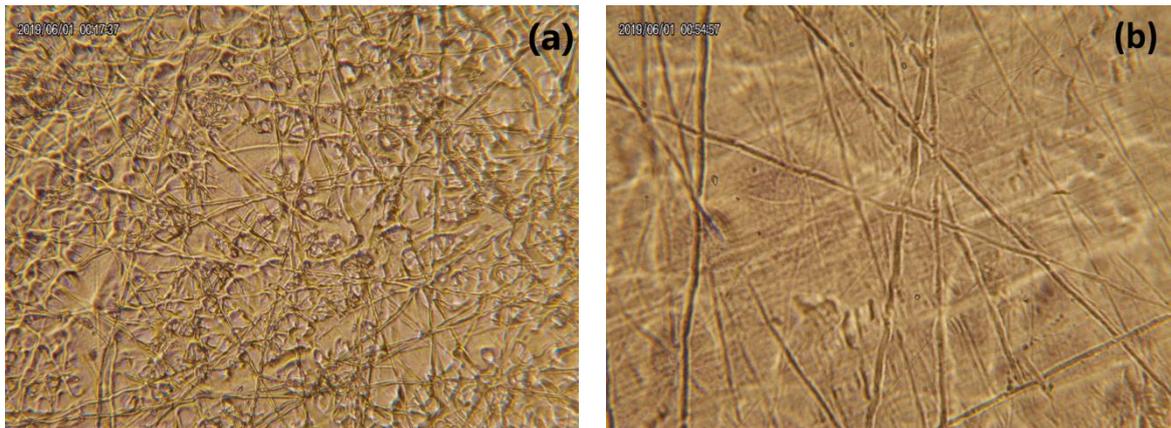


Figure 10 : Images microscopiques de la membrane PVdF-HFP électrofilée au départ de la solution 1 : a) grossissement x 10 ; b) grossissement x 40.

7.2 Avec la solution 2

Les premiers essais ont été menés avec des tensions de 20 et de 18 kV, qui se sont révélées insuffisantes pour étirer les fibres. Aucune fibre n'a donc été collectée. Sur le collecteur, seules des gouttelettes de solution visqueuse ont été récoltées.

En fait, une distance de collecte de 12 cm avec une tension de 18 ou 20kV n'a pas donné lieu à un filage électrostatique stable. Cette distance n'était probablement pas assez élevée pour former une structure fibreuse continue et des gouttelettes se sont déposées sur le collecteur. Dans un second temps, le collecteur a été éloigné de l'aiguille jusqu'à la distance maximale de 20 cm autorisée par l'équipement pour favoriser l'évaporation de l'acétone. Malheureusement, aucune amélioration notable n'a été enregistrée. Par contre, la réduction du débit de 0.016 à 0,013 ml/min a permis l'obtention d'une membrane sans défaut majeur, du moins avec une distance collecteur-aiguille de 20cm. A nouveau, l'évaporation de l'acétone est favorisée dans ces conditions.

Toutefois, nous n'avons fait aucun essai de déposition à grande échelle de cette solution, car nous avons privilégié des membranes contenant une quantité aussi faible que possible de DMF (dont le comportement électrochimique n'était pas connu).

7.3 Avec la solution 3

Sur base des résultats de la solution 2, on a gardé les mêmes paramètres d'électrofilage mais on a diminué la proportion de DMF du mélange de solvants, comme mentionné dans le tableau 6. A petite échelle, les essais ont donné de bons résultats. Une membrane de plus grande surface (+/- 200 cm²) a également été obtenue mais dont l'épaisseur s'est révélée non uniforme. A l'analyse, ce défaut était vraisemblablement lié à la position de la plaque collectrice, qui n'était pas rigoureusement horizontale. Cet essai grande échelle n'a pas été recommencé.

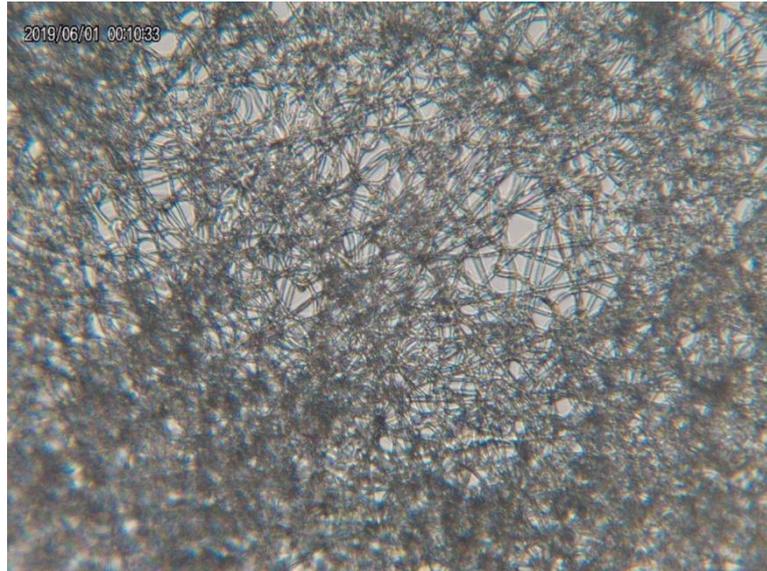


Figure 11 : Image microscopique de la membrane PVdf-HFP électrofilée au départ de la solution 3 à grossissement x 40.

7.4 Avec la solution 4

En utilisant les mêmes paramètres d'électrofilage que pour la solution 3 après optimisation, une gouttelette s'est formée et a grossi à la pointe de l'aiguille, il n'y a donc pas de formation de cône de Taylor car la solution n'a pas surmonté les forces de surface.

Bien que tous les paramètres aient été modifiés comme indiqué dans le tableau 7, nous avons toujours rencontré le même problème en raison de la concentration élevée en acétone de la solution polymère.

7.5 Avec les solutions 5 et 7

Ces 2 solutions n'ont pas été testées en raison de leur trop forte viscosité. Leur aspect était celui d'un gel très visqueux comme montré à la figure 11, à tel point que leur agitation via un barreau magnétique était très difficile.



Figure 12 : Solution 5 après dissolution du PVdf-HFP.

7.6 Avec la solution 6

Une solution très visqueuse est également obtenue dans ce cas (fig. 12), mais composée de deux phases. La phase limpide, la moins visqueuse, a néanmoins été testée.



Figure 13 : Solution 6, après agitation

Avec un débit de 0,016 ml/min, et un voltage variant entre 14 et 22 KV, des gouttes se forment à chaque fois au niveau de l'aiguille et se déposent sur le collecteur. Les membranes ressemblaient à chaque fois à des films très fins parsemés de gouttes à leur surface.

Bien que nous ayons modifié les débits entre 0,013 et 0,008 ml/min comme indiqué dans le tableau 7 et changé le diamètre intérieur de l'aiguille (21G au lieu de 27), nous avons toujours rencontré le même problème.

Nous pouvons donc conclure que le carbonate de propylène n'est pas un solvant adéquat pour l'électrofilage du PVdF-HFP.

7.7 Avec les solutions 8,9, 10 et 11

Dans les conditions précisées au tableau 6, des résultats similaires à ceux générés avec la solution 1 ont été obtenus. Par manque de temps, les essais n'ont pas été menés « à grande échelle », sur des échantillons de 15 x 15 cm. Nous n'avons donc caractérisé aucune membrane de PVdF-HFP dans ces conditions, même si le diméthylacétamide semblait un solvant de choix pour l'électrofilage de ce copolymère.

7.8 Conclusion

Sur la base des essais menés au sein du laboratoire de recherche de Centexbel, la préparation de membranes électrofilées en PVdF-HFP s'est révélée très sensible aux paramètres expérimentaux. Le contrôle de la température, de l'humidité de l'air, de la tension appliquée, de la distance électrode-collecteur, de la viscosité de la solution polymère et de sa composition sont des paramètres clés influençant parfois considérablement l'obtention d'une membrane.

Nos essais ont toutefois démontré qu'il était possible de synthétiser des membranes de PVdF-HFP par électrofilage en utilisant des mélanges acétone/diméthylformamide (DMF) ou acétone/diméthylacétamide (DMAC) en proportions bien définies et sous des conditions

expérimentales bien spécifiques. Ces membranes répondent aux caractéristiques recherchées : homogènes, composées d'un empilement serré de fibres submicroniques, porosité très élevée et absence de défaut de type gouttes ou amas de polymère.

Il n'a toutefois pas été possible de réaliser ces membranes en utilisant du carbonate de propylène à la place du DMF ou du DMAc.

A priori, nos membranes électrofilées en PVdF-HFP répondent aux exigences liées à une utilisation en tant que séparateurs pour batteries : bonne stabilité chimique, électrochimique et thermique ; porosité élevée autorisant une bonne conductivité ionique, très faible conductivité électronique et résistance mécanique suffisante. Le démontrer fera l'objet du prochain chapitre de ce travail.

8 Caractérisations électrochimiques des microbatteries incluant un séparateur réalisé au départ d'une membrane de PDvF-HFP électrofilée :

8.1 Introduction

Pour se familiariser avec le montage et la caractérisation électrochimique des microbatteries, la première batterie Bat 13 testée au cours de ce travail a été montée avec un séparateur commercial de la firme Celgard, ce premier système nous permettant également de générer des courbes de référence avec lesquelles comparer nos futurs résultats.

Comme expliqué au chapitre « Matériel et méthode », cette batterie a été cyclée entre 3,0 et 4,2V, à un régime de C/2. Cette plage permet en effet d'insérer et de désinsérer 50% des atomes de lithium du LCO d'une manière totalement réversible, pour une capacité de stockage de 135mAh/g.

Les résultats de la caractérisation électrochimique par cyclage GCPL de cette batterie sont illustrés aux figures 13, 14 et 15, qui présentent donc les mêmes résultats sous trois formes de graphique différentes.

La première figure (figure 14) présente l'évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 13. Ce potentiel varie entre 3 et 4,2V, ce qui imposé par le choix de la technique électrochimique et des conditions expérimentales. Une fois l'une de ces deux bornes de potentiel atteinte, le sens du courant est inversé et le système repart dans « l'autre sens ». Après 1 cycle complet (1 charge et 1 décharge) le système retrouve donc un état similaire. Cette première présentation des résultats permet d'appréhender en un coup d'œil le fonctionnement normal de cette batterie. Plus précisément, on remarquera aussi que le temps de charge (ou de décharge) correspond au temps attendu. En effet, chaque basculement du système est observé après un intervalle de 2 heures, ce qui est logique puisque le régime de cyclage est en C/2.

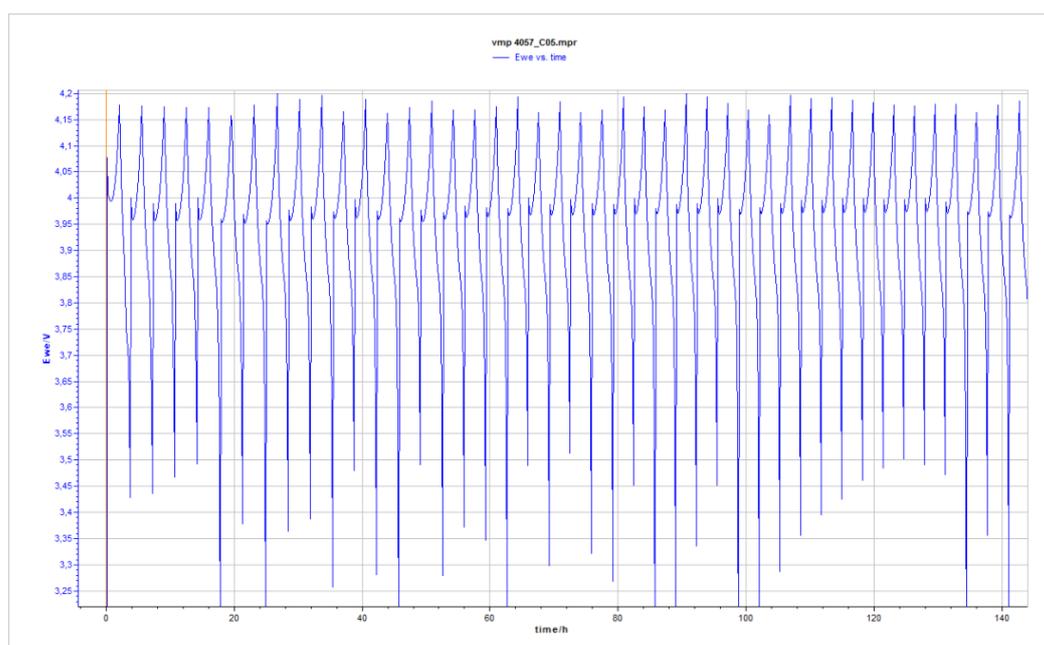


Figure 14 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 13.

Pour mieux visualiser les capacités en charge et en décharge obtenues à chaque cycle, les résultats de la figure 14 peuvent être présentés sous une autre forme qui montre l'évolution du potentiel en fonction de la capacité - en charge ou en décharge – et ce pour chaque cycle de fonctionnement de la batterie. Cette autre représentation graphique est illustrée à la figure 15.

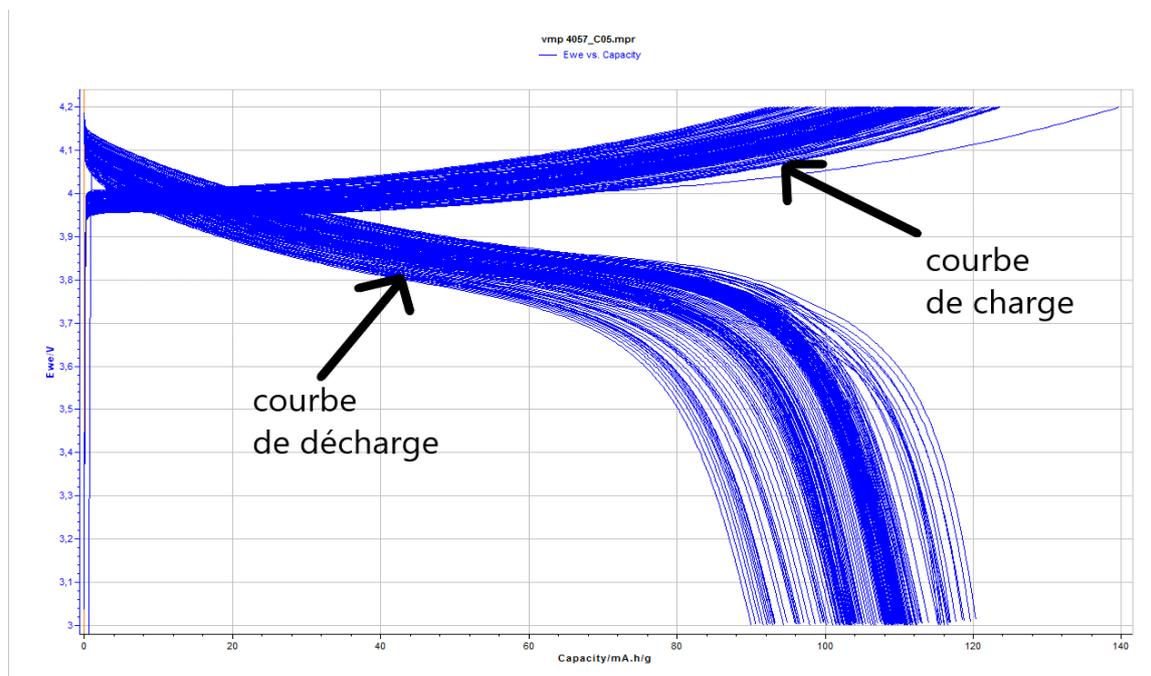


Figure 15 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 13.

On remarque que le potentiel monte très rapidement à 3,9V, soit le potentiel d'oxydation de l'oxyde de cobalt lithié, puis qu'il continue de croître doucement vers le potentiel imposé de 4,2V. C'est la phase de charge de la batterie. Une fois cette valeur atteinte, le sens du courant est inversé et le potentiel commence à diminuer. C'est la décharge, durant laquelle le système restitue l'énergie fournie durant la charge. En pratique, les ions Li^+ se déplacent à travers l'électrolyte pour s'intercaler dans la structure cristalline du LCO, qui retrouve ainsi sa structure initiale. Selon cette représentation de résultats, il est aisé d'observer que les capacités de charge et de décharge de la batterie Bat 13 sont presque égales à la capacité maximale pratiquement disponible du LiCoO_2 (environ 135mAh/g).

Une dernière représentation permet de mieux visualiser l'évolution des capacités au cours du temps. La figure 16 représente en effet l'évolution des capacités de charge et de décharge en fonction du nombre de cycles. Pour Bat 13, les performances électrochimiques de cette batterie ont été mesurées sur plus de 200 cycles. On note que les courbes des capacités en charge et en décharge sont superposables en première approximation, ce qui indique une efficacité coulombique élevée, qui peut être calculée par la relation suivante :

$$EC = Q_{\text{décharge}} / Q_{\text{charge}}$$

Cette efficacité détermine donc le rapport entre l'énergie fournie et l'énergie restituée par le système. Plus ce rapport est proche de 1, plus le fonctionnement du système est optimal. La figure 16 montre que la capacité disponible passe de 123 à 115 mAh/g au cours des 20 premiers cycles, puis ne diminue que légèrement, perdant environ 7 mAh/g après les 100 premiers cycles et environ 20mAh/g sur les 100 suivants. Cette faible baisse des performances de la batterie est vraisemblablement liée à des réactions parasites qui augmentent la résistance interne de la batterie. Il n'empêche que l'efficacité coulombique de cette batterie reste très élevée (près de 99%) même après 200 cycles.

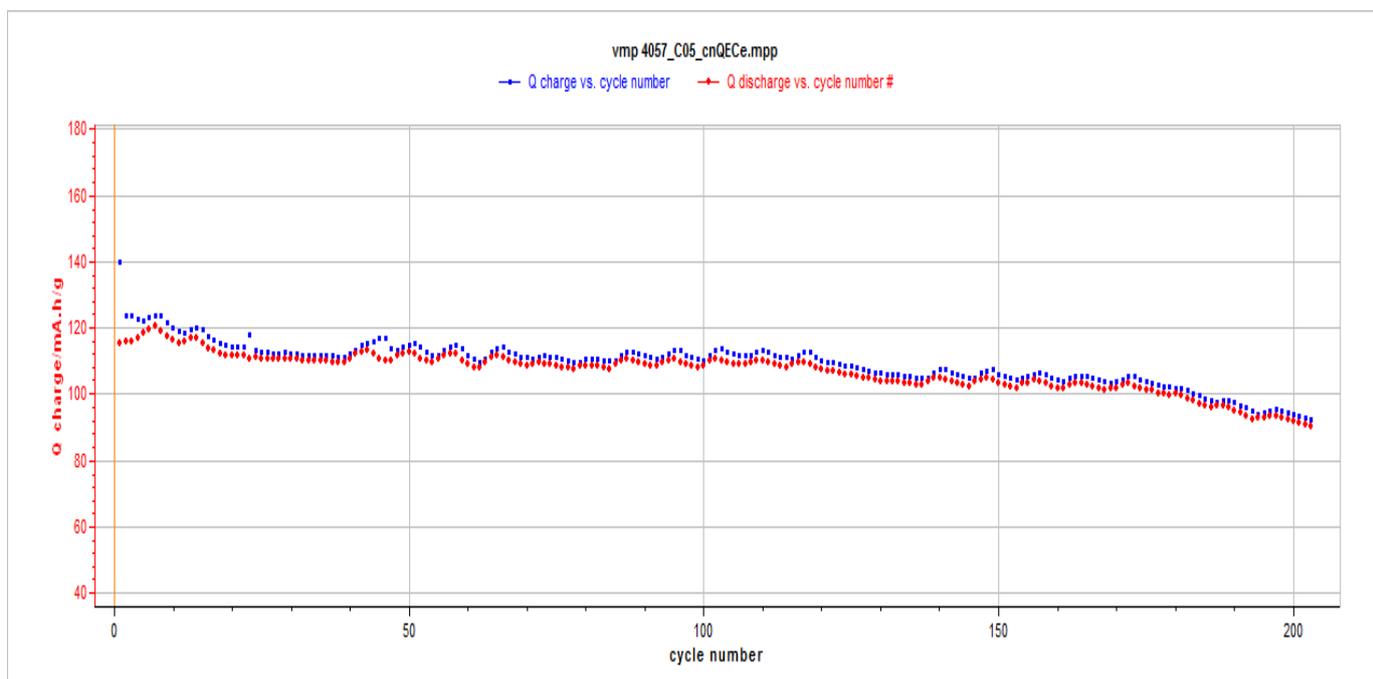


Figure 16 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 13.

On peut conclure que cette batterie fonctionne parfaitement. C'est ce que nous essayerons d'obtenir avec les batteries montées avec une membrane de PVdF-HFP.

8.2 Premiers résultats expérimentaux obtenus avec « nos » séparateurs

Le graphe de la figure 17 illustre le comportement de la batterie Bat 1 qui contient une seule épaisseur de membrane de PVdF-HFP comme séparateur.

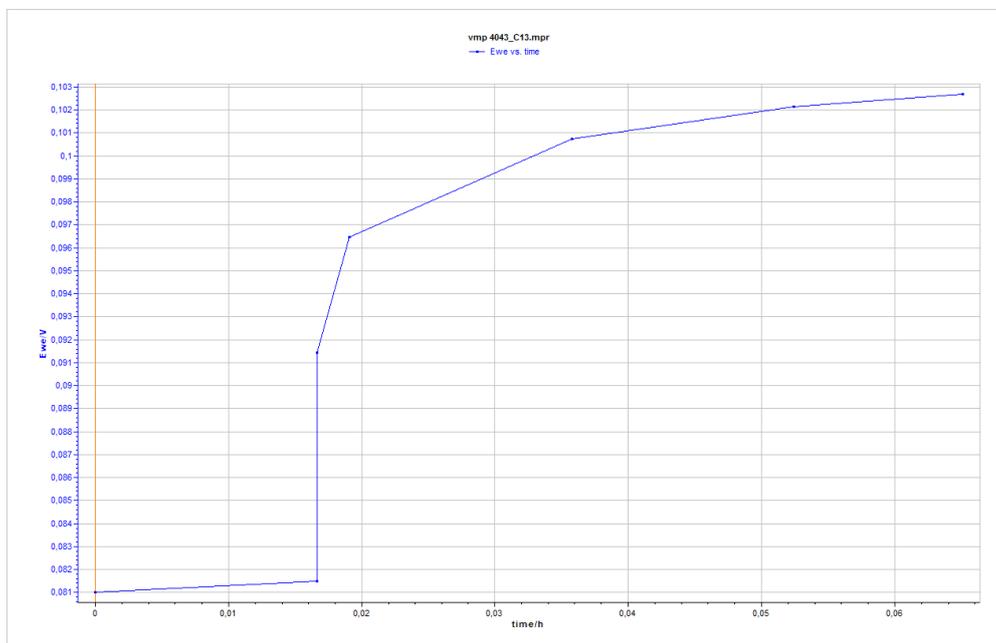


Figure 17 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 1.

Le potentiel initial de cette batterie devrait être compris entre 2,5 et 3,2V pour ensuite monter rapidement vers 3,9 V, se stabiliser à cette valeur, comme la batterie Bat 13, puis continuer à croître lentement vers 4,2 V. Mais le potentiel de démarrage de cette batterie est anormalement très faible, égal à 0,081 V et ne dépasse pas la valeur de 0,103 V même après plusieurs minutes de cyclage. On conclut que la batterie Bat 1 ne se charge pas.

Une réplique de cette batterie a été réalisée, mais aucune amélioration n'est enregistrée, le potentiel initial de cette seconde batterie diminuant rapidement pour atteindre une valeur quasi nulle.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces observations :

1^{ère} hypothèse : il y a un défaut dans la membrane

2^{ème} hypothèse : L'épaisseur de la membrane est insuffisante, favorisant un phénomène d'autodécharge.

8.3 Influence de l'épaisseur du séparateur sur les performances électrochimiques

Afin de vérifier que l'épaisseur du séparateur de la batterie Bat 1 est bien la cause du mauvais comportement de celle-ci, deux nouvelles batteries sont montées contenant chacune deux disques de membrane comme séparateur (l'épaisseur du séparateur est ainsi doublée par rapport à Bat 1). Ces deux couches de membrane sont superposées l'une sur l'autre, la quantité de solution électrolyte n'étant pas modifiée.

Une amélioration très importante des résultats est notée quand augmente l'épaisseur du séparateur, même si le comportement de ces nouvelles batteries est loin d'être satisfaisant. Le graphique de la figure 18 révèle que Bat 5 n'atteint pas le potentiel de 4,2V au cours des premiers cycles, même après un temps de charge prolongé (3h), de sorte que la batterie ne s'est pas chargée au cours des 60 premières heures. Puis on remarque que cette batterie commence à se charger progressivement à partir du dixième cycle pour fonctionner parfaitement, comme la batterie de référence Bat 13, à partir du 40^{ème} cycle.

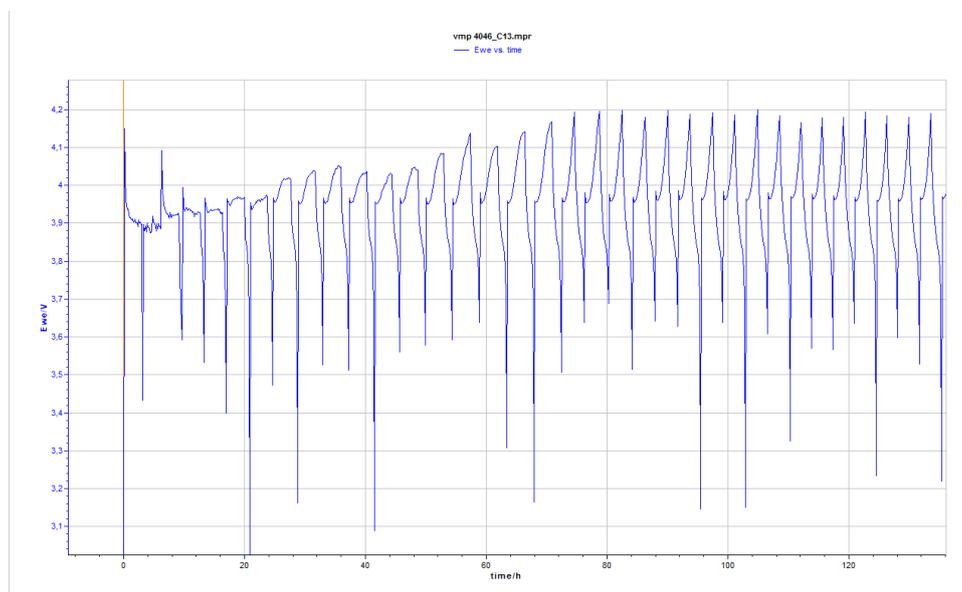


Figure 18 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 5.

On observe sur la figure 19 que les capacités en décharge sont progressivement augmentées jusqu'à 120 mAh/g après 30 cycles. Ensuite, les valeurs des capacités en charge et en décharge convergent l'une vers l'autre pour se stabiliser à 120 mAh/g entre les cycles 40 et 96. Durant près de 60 cycles, la batterie fonctionne donc parfaitement avec une efficacité coulombique de 99% et de très bonnes performances en charge et en décharge.

Au bout d'une centaine de cycles, l'efficacité coulombique de cette batterie diminue au fur et à mesure que les valeurs de la capacité en décharge diminuent et que la capacité en charge augmente. Après 150 cycles, la capacité en charge est très supérieure à la valeur attendue, trahissant un important courant de fuite.

Après une centaine de cycles, la figure 18 montre que le potentiel de 4,2V n'est plus atteint à la fin des phases de charge. Dans ce cas, le changement du sens du courant (initiant la décharge) a lieu après un temps imposé par l'opérateur. Dans ce travail, un temps de charge maximal de 3 heures a été fixé pour un régime de cyclage en C/2. Ce temps de charge maximal rend compte des capacités en charge (210mAh/g) observées au début et à la fin du cyclage de cette batterie. Comme mentionné précédemment dans la partie bibliographique, on peut retrouver les valeurs de la capacité en charge en divisant la capacité théorique par le temps pendant lequel la batterie devrait être chargée (taux C/2 = 2 heures), le tout multiplié par le nombre d'heures de charge imposé (3 heures) : **$(140/2) \times 3 = 210 \text{ mAh/g}$**

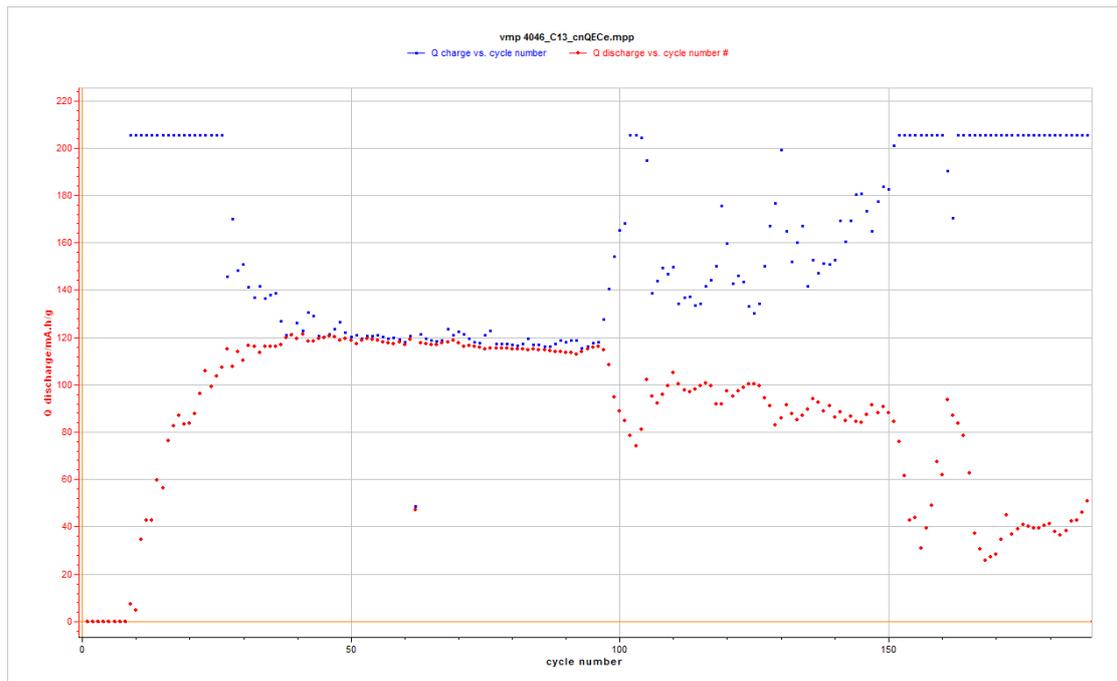


Figure 19 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 5.

Sur base des résultats de la batterie Bat 5, l'épaisseur du séparateur a été une nouvelle fois accrue.

Dans la batterie Bat 8, on a utilisé 3 épaisseurs de membrane de PVdF-HFP, avec une quantité d'électrolyte de 180 μL . La figure 20 montre que la batterie fonctionne bien durant les 20 premiers cycles avec une efficacité coulombique élevée.

Par contre, il ressort de ce graphique que les capacités en décharge diminuent progressivement en passant de 110 à 75 mA/g entre les cycles 20 et 77, pour ensuite plonger à des valeurs proches de 40 mAh/g. Les capacités en charge présentent une évolution différente, avec des valeurs anormalement élevées entre les cycles 25 et 69 puis faibles ensuite (environ 50 mAh/g).

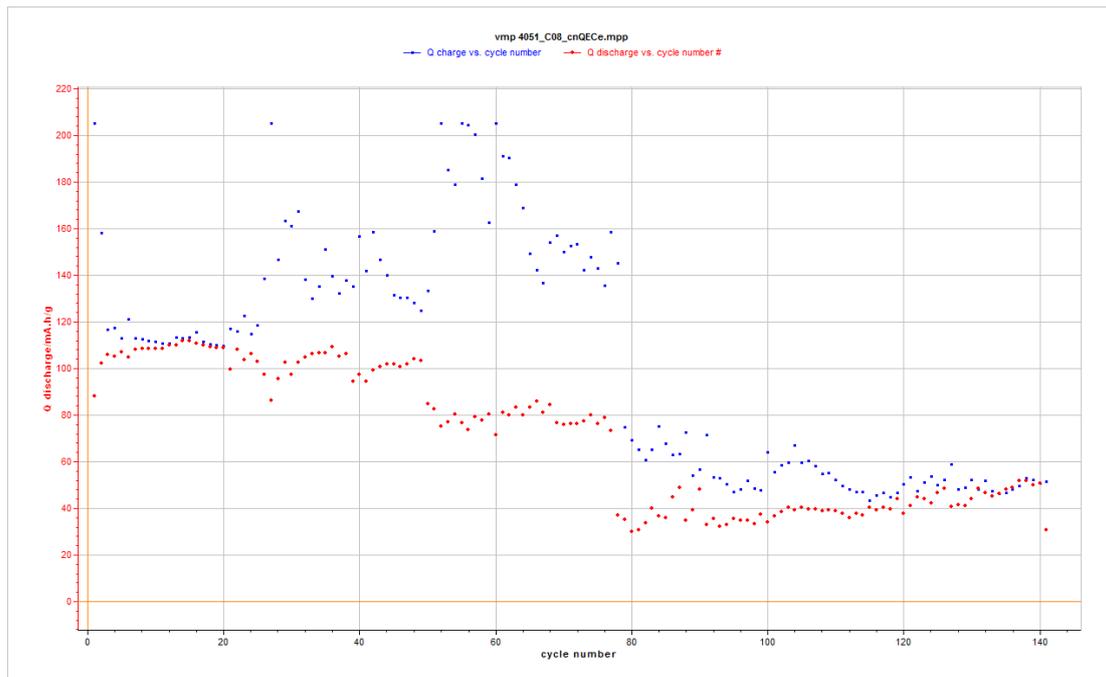


Figure 20 : Capacité en charge et en décharge de la batterie Bat 8 en fonction du nombre de cycles.

Cette décroissance relativement rapide de la capacité en décharge de la batterie Bat 8 est relativement inquiétante et peut traduire une augmentation de la résistance interne de la batterie suite à la juxtaposition des couches de membrane électrofilée.

Par ailleurs, l'évolution très irrégulière de la capacité en charge pourrait s'expliquer par une croissance de dendrites de lithium sur l'anode.

Une dendrite de lithium est une précipitation anarchique de lithium sur l'électrode de Li. Ces dendrites forment des excroissances lors de la charge qui peuvent, à terme, générer un court-circuit dans les cas extrêmes.

Après ces résultats, on peut conclure que le nombre d'épaisseurs de membranes électrofilées en PVd-HFP influence considérablement les performances des microbatteries Li-ion.

Yufi Li et Tan ont étudié l'effet d'épaisseur et de la porosité des séparateurs sur les performances des batteries Li-ion. Ils démontrent que lorsque l'épaisseur du séparateur passe de 5 à 100 μm , la densité énergétique de la batterie est diminuée de 148,8 à 110,6 Wh/kg et que la capacité en décharge diminue de 11,1 à 6,3 Ah, tandis que la tension de fonctionnement du plateau de décharge a diminué d'environ 0,02 V en raison d'une augmentation de la résistance interne de la batterie. Mais ces auteurs signalent toutefois qu'une faible épaisseur de séparateur affecte négativement la résistance mécanique et la sécurité des batteries. **[47,48]**

De plus, la porosité totale et la taille moyenne des pores du séparateur diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du séparateur, comme le montre la figure 21.

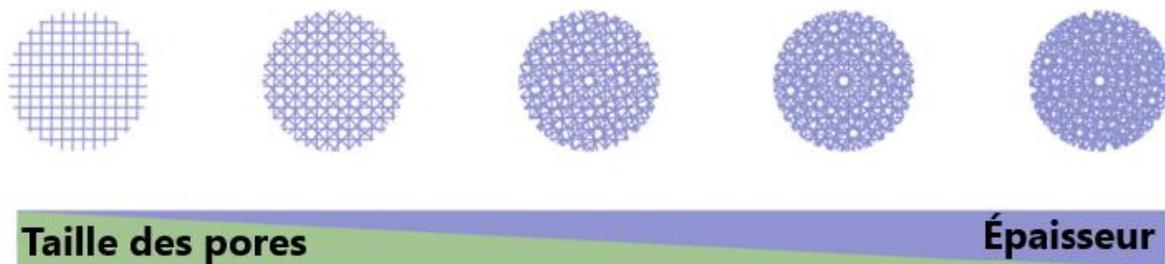


Figure 21 : l'évolution de la structure des pores au cours du processus de fabrication du séparateur. [49]

Les recherches de Pan, Wang et al. ont montré que l'utilisation d'un séparateur avec des pores relativement grands et une porosité élevée facilite l'incorporation de l'électrolyte dans le séparateur, ce qui entraîne également une amélioration des performances de la batterie en raison de la conductivité ionique plus élevée du séparateur imbibé d'électrolyte.

Ces mêmes auteurs ont montré qu'une augmentation de l'épaisseur du séparateur de 10 à 40 μm entraînait une diminution de la porosité de 44 à 33%, une diminution de la taille moyenne des pores de 21 à 12 nm et une diminution de la conductivité ionique de 0,82 à 0,69 ms cm^{-1} . [49]

Dans notre cas, la juxtaposition de plusieurs couches de membrane électrofilée pourrait s'accompagner d'une diminution de la porosité de celle-ci, en raison de la pression exercée sur ces couches lors de fermeture des piles bouton. L'augmentation de l'espace inter-électrode et de la tortuosité du chemin à parcourir par les ions lithium sont des conséquences plus vraisemblables, aux effets identiques (augmentation de la résistance interne de la batterie).

D'après nos résultats, nous pouvons conclure que le nombre d'épaisseurs de membrane électrofilée en PVdF-HFP influence considérablement les performances des microbatteries Li-ion.

Mais comme l'ajout d'une troisième épaisseur de membrane n'a pas amélioré les performances mesurées, nous avons décidé d'utiliser seulement deux membranes pour tous les essais suivants.

8.4 Influence de la quantité d'électrolyte support sur les performances électrochimiques des batteries

Les séparateurs à base de membrane électrofilée n'ayant jamais fait l'objet d'étude au NCE, une optimisation de certains paramètres expérimentaux a été réalisée en vue d'améliorer les résultats. Il en est ainsi de la quantité d'électrolyte support. Est-elle suffisante ? Ou au contraire, est-elle supérieure à la quantité requise ?

La batterie Bat 12 est montée selon le même schéma que la batterie Bat 5, seule la quantité de solution électrolyte a été modifiée : diminution de 120 à 60 μL .

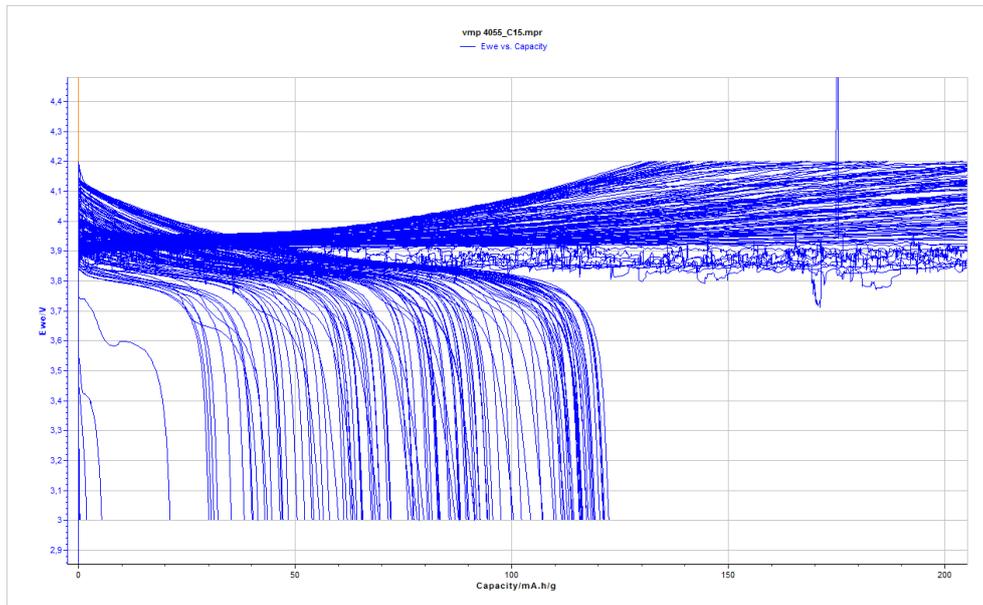


Figure 22 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 12.

Les figures 22 et 23 montrent le comportement très insatisfaisant de la batterie Bat 12, bien pire que celui de la batterie Bat 5, même si des ressemblances certaines sont visibles.

Il faut en effet attendre le cycle 35 pour observer une capacité en décharge non nulle et attendre le 60^{ème} cycle pour voir celle-ci approcher la valeur attendue (120mAh/g). Le courant injecté dans la batterie durant les 35 premières charges a donc été totalement perdu. Par la suite, le comportement de la batterie peut être qualifié d'acceptable entre le 60^{ème} et le 80^{ème} cycle. Au-delà de ce nombre, la capacité en décharge décroît régulièrement et la batterie peut être considérée comme morte au 150^{ème} cycle.

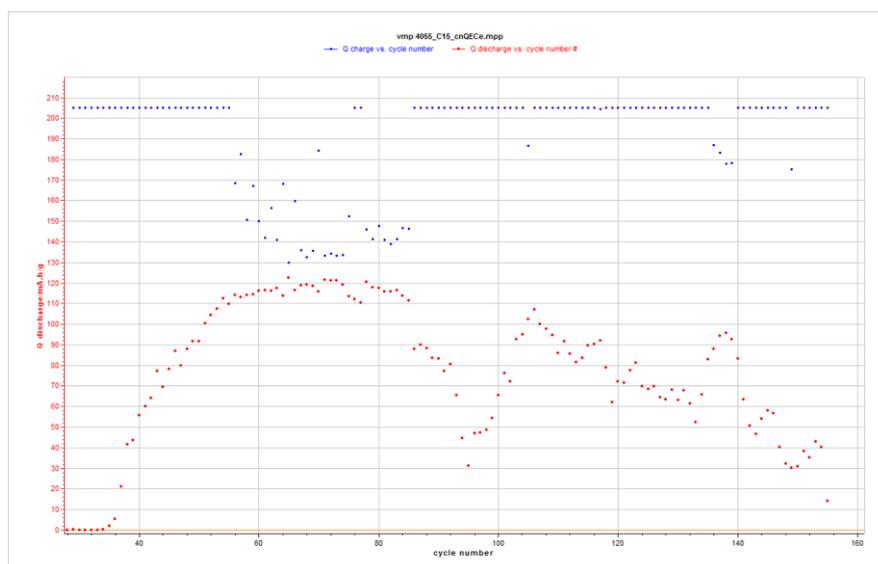


Figure 23 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 12.

Selon J. Günter et al. la densité d'énergie ainsi que les capacités de charge et de décharge des batteries lithium-ion dépendent de la quantité d'électrolyte. S'il y a un manque d'électrolyte, la tension chute fortement dès le début du processus de décharge, ce qui semble visible sur la figure 22, avec pour autres conséquences une perte de capacité et de durée de vie.

Les expériences de J. Günter et al. ont montré que les cellules avec une quantité insuffisante d'électrolyte subissent une forte baisse de capacité au cours des 50 premiers cycles et perdent rapidement leur fonction de batterie. [50]

Dans la batterie Bat 6, l'inverse a été effectué en augmentant la quantité de solution d'électrolyte à 180 μL .

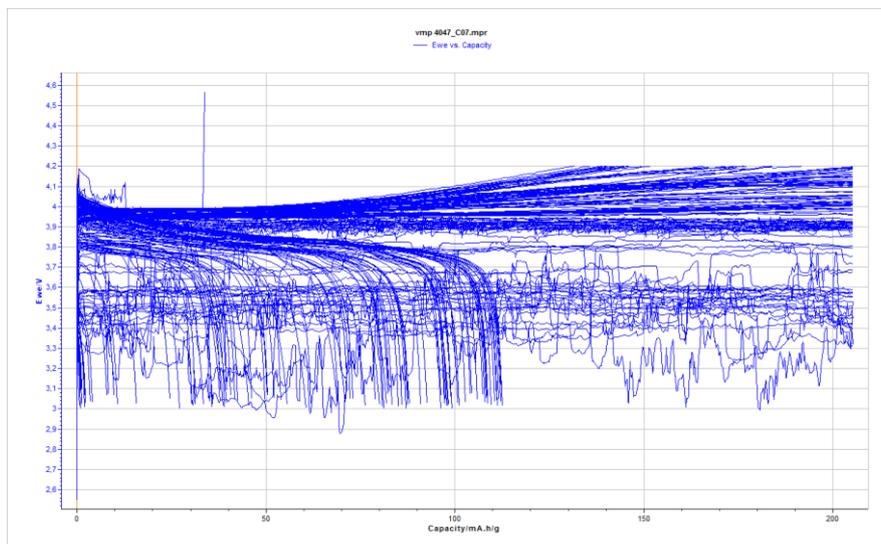


Figure 24 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 6

La batterie Bat 6 a donné des résultats similaires à la batterie précédente.

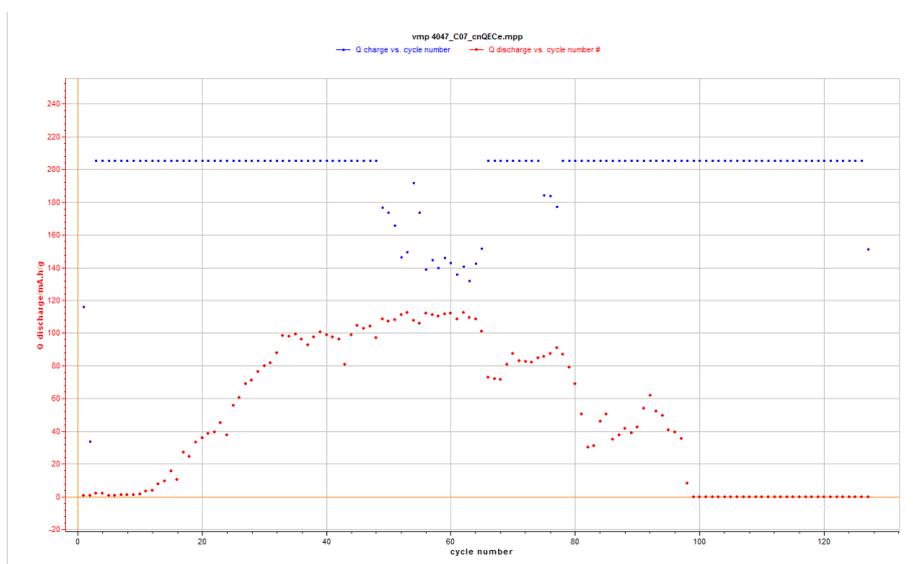


Figure 25 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 6

Des différences peu significatives sont toutefois notées : le décollage de la capacité en décharge est un peu plus rapide (vers le cycle 10) et la mort de la batterie est enregistrée avant le cycle 100.

Ces observations sont compatibles avec la présence d'une impureté en surface ou dans la membrane électrofilée qui réagirait avant le LCO. Le courant de charge servirait alors à oxyder cette impureté durant les premiers cycles de fonctionnement de la batterie, jusqu'à épuisement de la concentration en cette impureté. Plus la quantité d'électrolyte serait importante, plus la dilution de cette impureté serait importante et plus sa concentration faible. La signature de celle-ci serait donc moins visible. C'est pour cette raison que les capacités en décharge décolleraient plus rapidement en présence d'une grande quantité de solution électrolyte.

La seconde partie de la courbe (décroissance de la capacité en décharge avec mort de la batterie) peut s'interpréter par l'apparition d'une croissance dendritique du lithium à l'anode. Décroissance rapide et très irrégulière de la capacité en décharge, capacités en charge anormalement élevées, mort rapide de la batterie sont des signes du phénomène. Il est connu que cette croissance est favorisée par une viscosité faible de la couche électrolyte. L'augmentation de la quantité d'électrolyte dans le cas de la batterie Bat 6 pourrait donc favoriser cette croissance dendritique et provoquer une mort accélérée de la batterie.

En conclusion, la quantité de solution électrolyte semble avoir relativement peu d'influence sur les performances des batteries. Il est certain que la quantité initialement préférée (120 μ L) de solution était tout à fait suffisante pour faire cycliser efficacement nos batteries et qu'une modification dans un sens ou dans l'autre n'apporte pas de bénéfice significatif en terme de performance.

8.5 Influence de la pression d'assemblage des batteries

La batterie Bat 7 est réalisée dans ce but : Même construction que la batterie Bat 5 mais modification de la pression d'assemblage qui passe de 500 à 300psi. Lorsqu'une pression trop élevée est appliquée pour sceller une batterie, le risque de rupture d'un de ses composants est manifeste, ce qui pourrait induire l'apparition d'une fuite de courant ou d'un court-circuit dans le cas de la membrane séparatrice.

Après application d'une pression de 300psi pour sceller la batterie Bat 7, j'ai remarqué que la solution électrolyte fuyait hors de la batterie. La figure 21 montre un comportement totalement inédit pour cette batterie : le cyclage de la batterie est extrêmement rapide et en quelques minutes plus de 100 cycles sont réalisés. Les capacités de charge et de décharge sont quasi nulles. Manifestement, la résistance du système est très importante ce qui provoque une augmentation très rapide du potentiel pour autoriser le passage du courant imposé. La perte d'une quantité importante d'électrolyte entraîne une diminution très forte de la conductivité ionique du système, donc une augmentation de sa résistance interne.

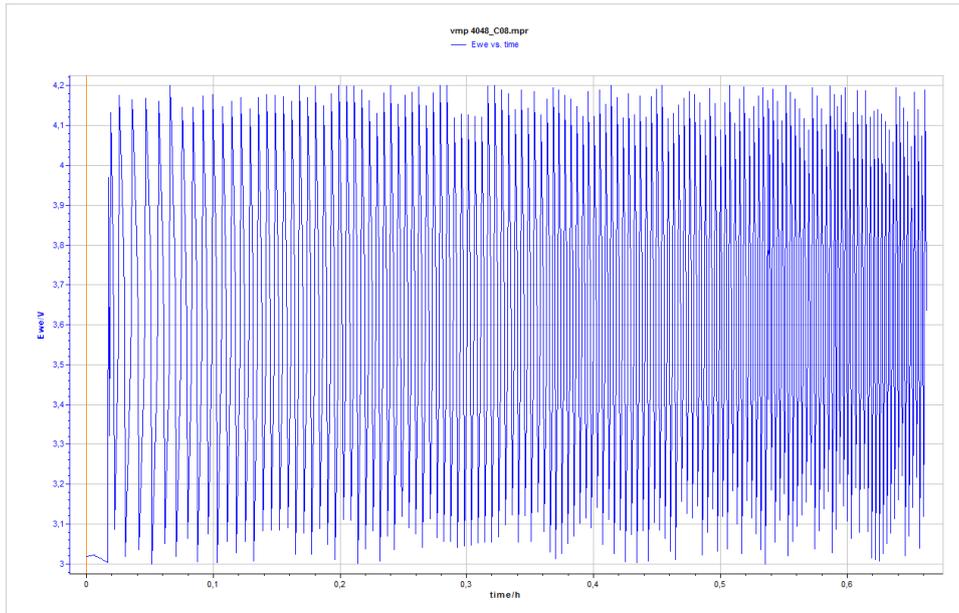


Figure 26 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 7.

Les capacités en charge et en décharge sont très faibles, comme le montre la figure 26, respectivement de 0,028 mAh/g et de 0,026 mAh/g. Le peu de solution électrolyte ne permet pas l'insertion et la désinsertion des ions lithium de la couche de LCO.

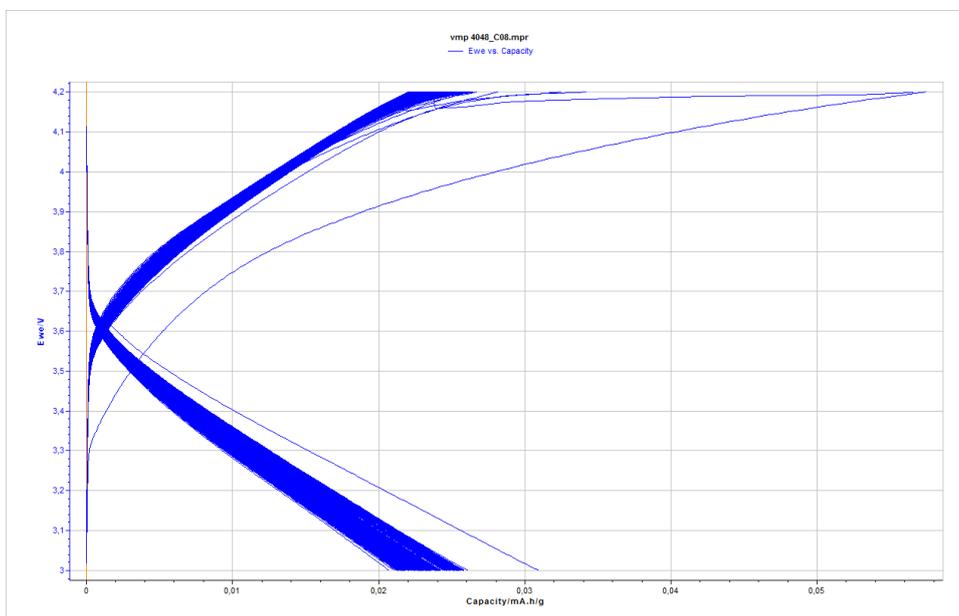


Figure 27 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 7.

La diminution de la pression d'assemblage ne permet donc pas d'améliorer nos résultats.

8.6 Autre solution électrolyte

Une autre solution d'électrolyte a été utilisée dans la batterie Bat 23. Celle-ci a été préparée en dissolvant du LiTFSI, (Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide), obtenu auprès de la firme Solvionic (Réf: S001500), dans un liquide ionique, le P₁₃FSI, (N-Propyl-N-méthylepyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide) obtenu auprès de la firme Solvionic (Réf: Pyr1333A5000), à une concentration de 3 M.

Le graphique de la figure 28 montre que cette batterie ne charge pas car elle n'atteint jamais le potentiel de 4,2V, ni même de 4V, au cours des étapes de charge.

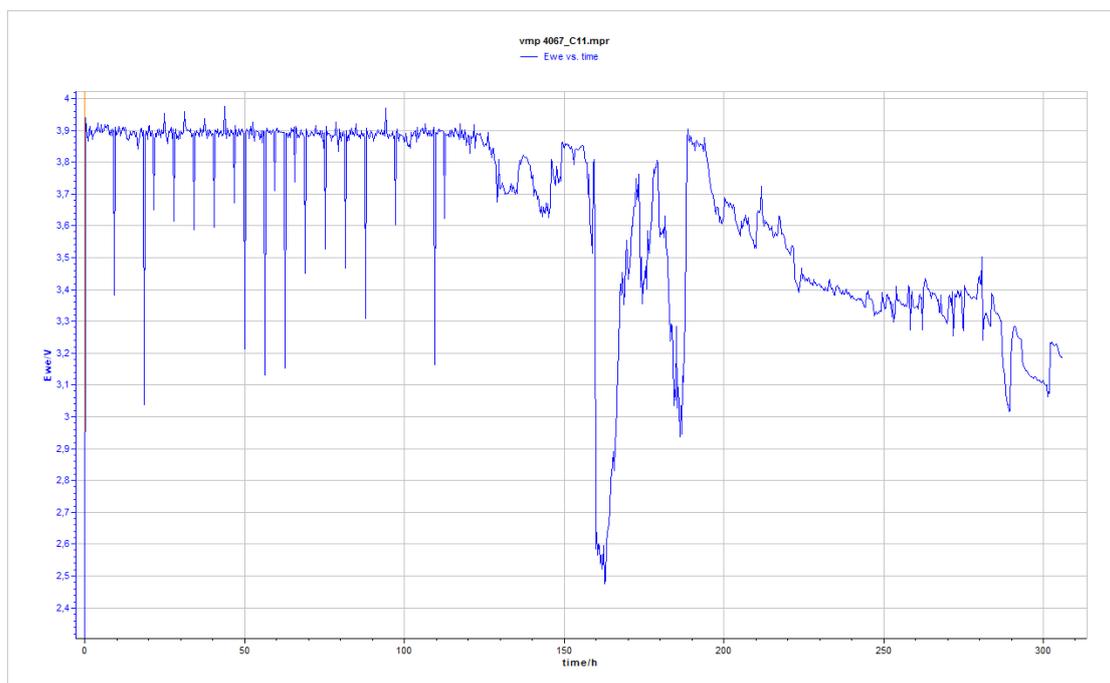


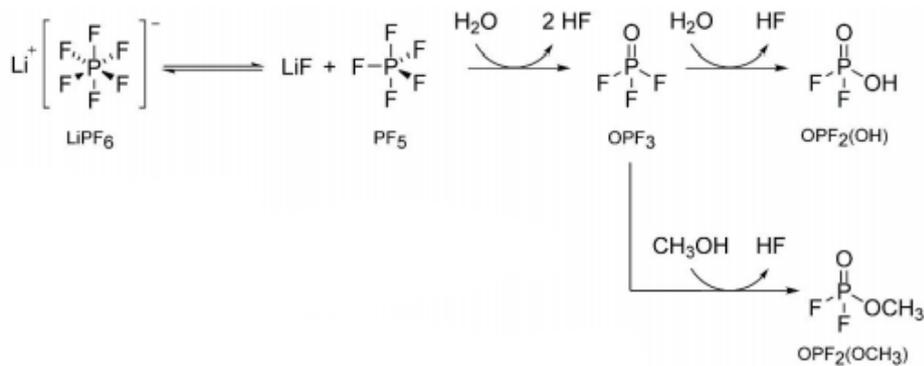
Figure 28 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 23.

Après une centaine d'heure de « fonctionnement », la batterie ne « tient » plus son potentiel. Une croissance dendritique est plus que probable dans ce cas, comme en témoigne les chutes brutales de potentiel, parfois même sous 3V, après ce laps de temps.

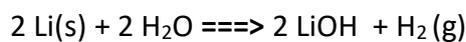
8.7 Influence de l'eau sur les performances des batteries

Des traces d'eau pourraient être contenues dans les membranes de PVdF-HFP, ou à la surface de celles-ci. Or, il est connu que l'eau peut réagir avec de nombreux sels de lithium, dont le LiPF₆, et avec le lithium métallique (anode), selon les réactions suivantes :

A) La dégradation du sel LiPF_6 :[51]

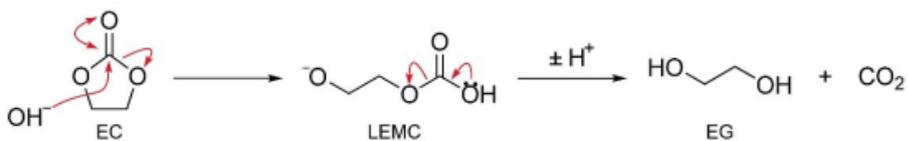


B) L'hydrolyse de lithium métallique :

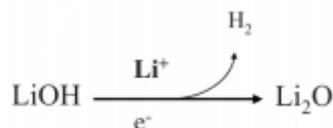


Un risque subséquent de réactions parasites est lié à l'anode réduite qui présente un environnement hautement basique pouvant induire une dégradation du solvant de la solution électrolyte, notamment via le schéma réactionnel présenté au point C.

C) La dégradation de carbonate d'éthylène :[51]



Ces réactions parasites peuvent expliquer la diminution des performances de nos batteries, dès les premiers cycles de fonctionnement, notamment via la formation de Li_2O , formé par la réduction de LiOH .



Li_2O forme une couche mince sur les électrodes de lithium qui entraîne une passivation partielle qui limite les réactions de réduction de lithium.

Dès lors, de nouvelles batteries ont été assemblées en utilisant des membranes séchées sous vide à différentes températures.

Dans la batterie Bat 17, deux membranes séchées à 50°C sous vide pendant une nuit ont été utilisées pour éliminer toute trace d'eau.

Le graphique de la figure 30 révèle un comportement sensiblement différent à celui rencontré auparavant dans ce travail. En effet, le fonctionnement de la batterie est satisfaisant durant les premiers cycles, même s'il se dégrade (trop) rapidement par la suite. Dès le premier cycle, la capacité en décharge atteint une valeur de 90mAh/g pour atteindre la valeur attendue de 120mAh/g au troisième cycle, avec une efficacité en courant très

bonne. Par contre, dès le 13^{ème} cycle, la capacité en décharge se dégrade fortement alors que la capacité en charge plafonne très rapidement à sa valeur maximale.

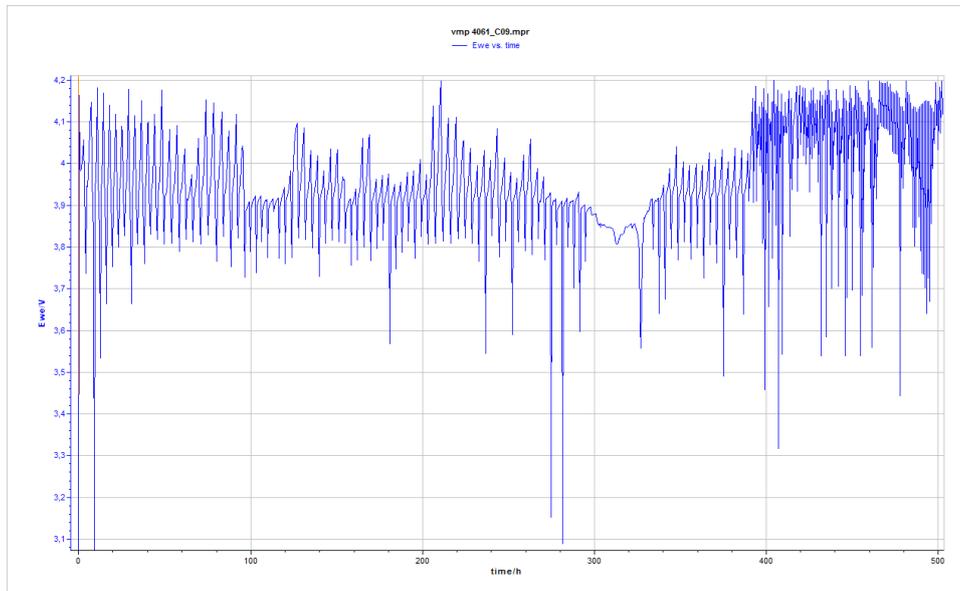


Figure 29 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 17.

L'effet du séchage est donc manifeste. Le comportement de cette batterie montre que les traces d'eau étaient bien responsables de la consommation du courant lors des premiers cycles de nos batteries. Par contre, le séchage n'améliore pas les performances des batteries après plusieurs dizaines d'heures de fonctionnement et ne semble pas avoir d'effet positif sur la croissance en charge et la mort des batteries liées à une croissance dendritique du lithium à l'anode. Au contraire même, le séchage semble accélérer la décroissance des performances.

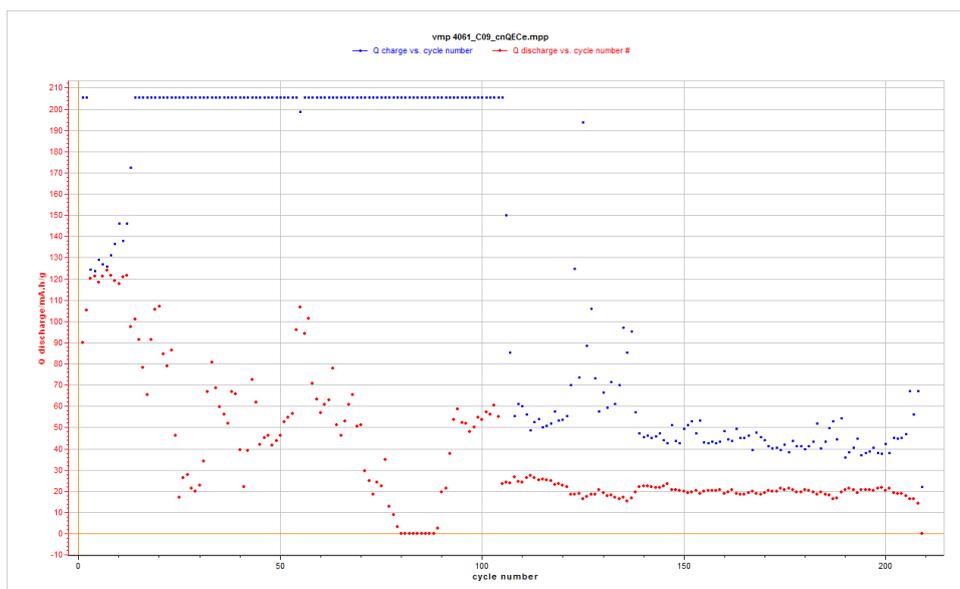


Figure 30 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles de la batterie Bat 17.

Dans la batterie suivante, la température et le temps de séchage ont été augmentés pour s'assurer que l'eau dans les membranes est complètement éliminée.

Deux membranes séchées à 110 °C sous vide pendant 4 jours ont été utilisées dans la batterie Bat 32.

Le graphique de la figure 31 montre que le potentiel ne dépasse pas la valeur de 3,9V au cours des étapes de charge et que la batterie ne charge jamais. Ce comportement était tout sauf attendu.

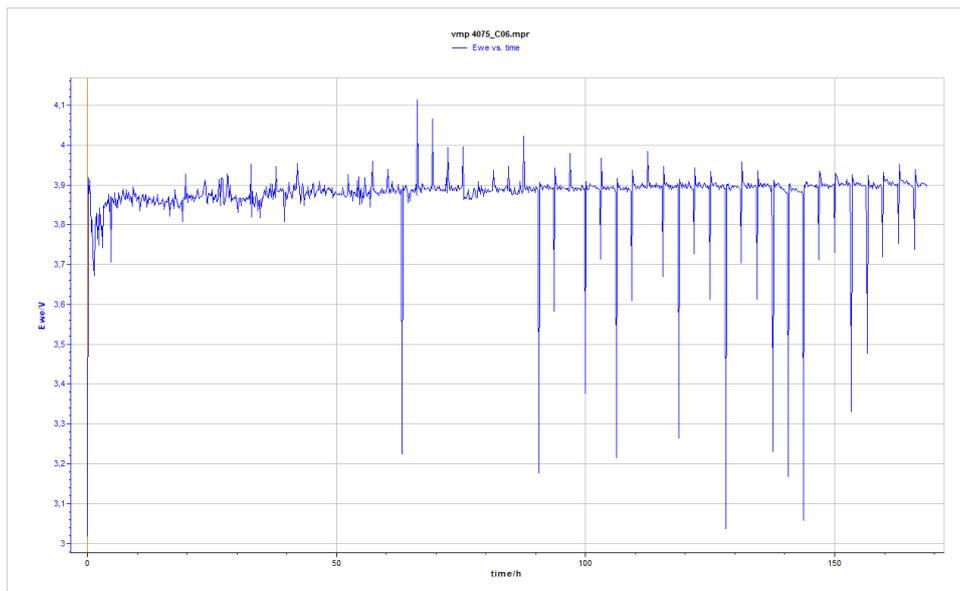


Figure 31 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité de la batterie Bat 32.

Dans le graphique de la figure 32 on remarque que les capacités de charge sont supérieures à la capacité théorique et les capacités en décharge sont nulle cela indique à la présence d'un circuit de fuite ou d'un court-circuit.

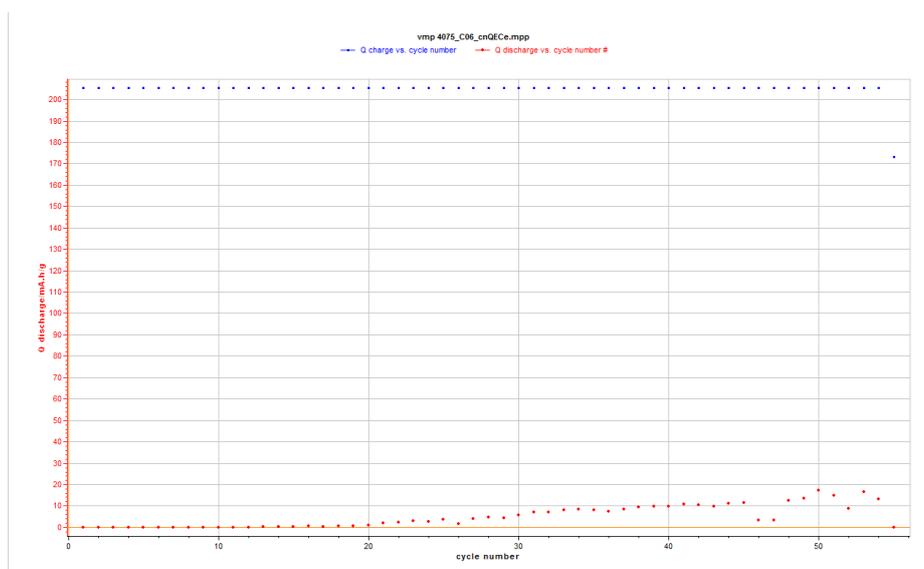


Figure 32 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle de la batterie Bat 32.

Pourquoi les batteries ne fonctionnent pas lorsque les membranes sont chauffées ?

Hypothèse 1: Lorsque la membrane est chauffée à une température élevée, des déformations ou des déchirures pourraient se produire, favorisant des courants de fuite. Toutefois, ni à l'œil nu, ni au microscope optique, des différences sont visibles entre membranes chauffées et non chauffées.

Hypothèse 2 : Au cours du chauffage, la nature des fibres change via une réaction parasite à l'intérieur de la fibre, en particulier via des molécules de DMF très difficiles à éliminer même après une étape de séchage sous vide. Pour vérifier cette dernière hypothèse, Un test de voltamétrie cyclique a été réalisé sur 3 fausses batteries dans une plage de potentiel s'étendant de -4V à +4V pour obtenir des informations quantitatives sur les réactions électrochimiques parasites entre la solution électrolyte et la membrane de PVdF-HFP après chauffage.

La batterie Bat 37 contient 1 membrane Celgard, 120 μ l de l'électrolyte LiPF₆/EC/DMC. Deux disques d'acier jouent le rôle d'électrodes, en lieu et place du disque de lithium métallique (anode) et de la cathode en LiCoO₂. Le résultat de cette batterie est représenté par la courbe rouge sur la figure 34.

La batterie Bat 36 : 2 membranes de PVdF-HFP 120 μ l de l'électrolyte, est représentée par la courbe bleue.

La batterie Bat 35 : 2 membranes de PVdF-HFP séchées à 110 °C sous vide pendant 4 jours + 120 μ l de l'électrolyte, est représentée par la courbe verte.

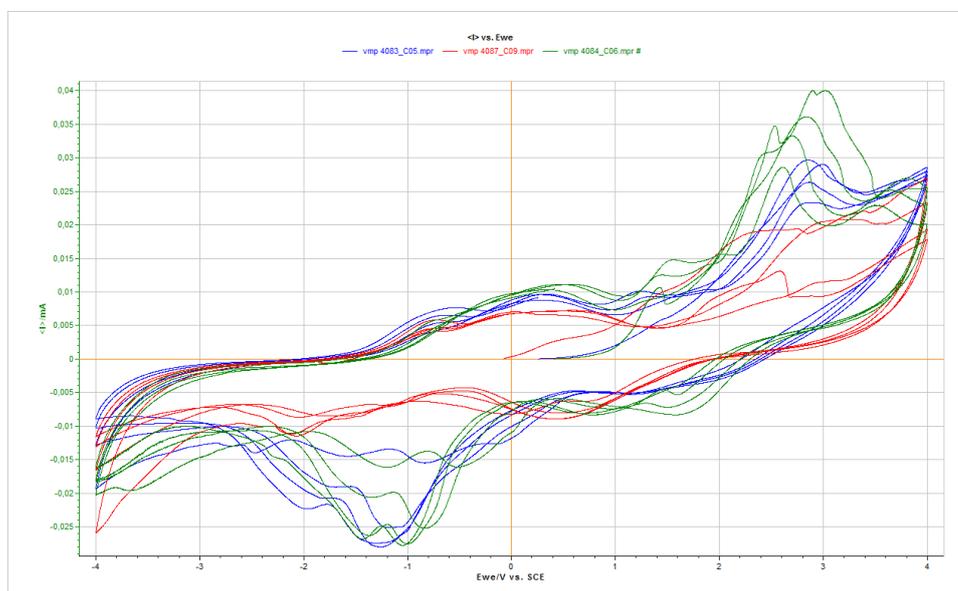


Figure 33 : Analyse voltamétrique des batteries Bat 35, Bat 36 et Bat 37.

La courbe de la figure représente l'évolution du courant en fonction du potentiel. On considère la courbe rouge comme courbe de référence car les composants de cette batterie présentent des performances optimales.

On remarque que les courbes verte et bleue montrent un pic de courant vers +3V, qui est absent dans le système de référence. Il y a donc bien une réaction parasite et cette réaction est plus manifeste si les membranes ont été chauffées. Toutefois, il faut reconnaître que les valeurs de courant liées à ce phénomène sont faibles et qu'il est difficile d'imaginer que celles-ci affecte durablement et profondément le comportement de nos batteries.

Nous avons également vérifié que le DMF ne génère pas des réactions parasites dans nos systèmes. Pour ce faire, une nouvelle batterie a été assemblée, identique à la batterie de référence Bat 13, à l'exception de l'ajout de 2 gouttes de DMF sur la membrane Celgard.

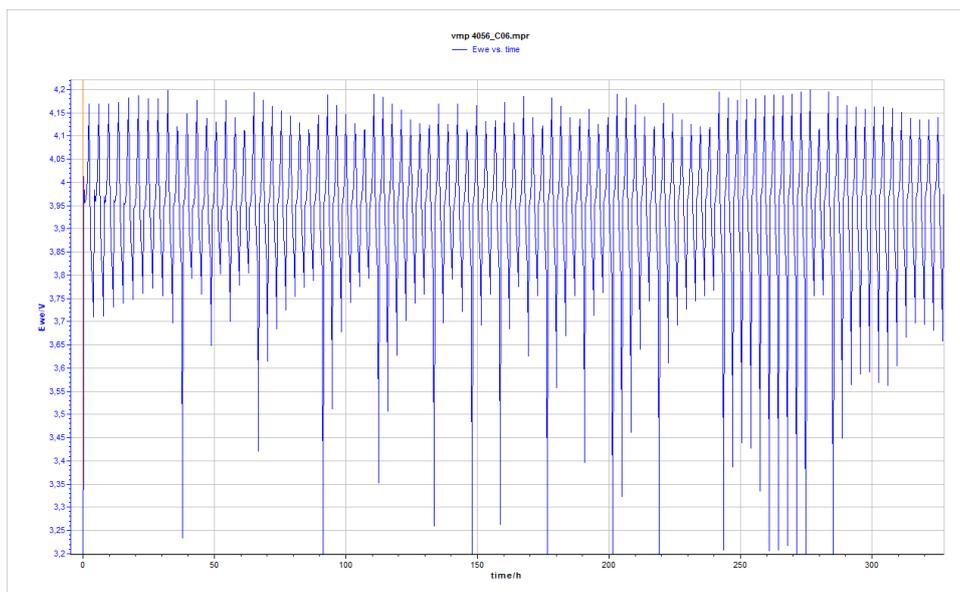


Figure 34 : Évolution temporelle du potentiel de la batterie Bat 14.

A partir de la courbe de la figure 34, on peut conclure que la batterie fonctionne parfaitement et que les courbes de GCPL sont quasi similaires à celles de la batterie de référence. Le DMF n'est donc pas responsable de la perte en courant de nos batteries.

Un test infrarouge a également été effectué sur la poudre de PVdF-HFP, une membrane non séchée et une autre séchée à 110°C pour vérifier s'il y avait encore une certaine quantité de DMF présente dans les membranes.

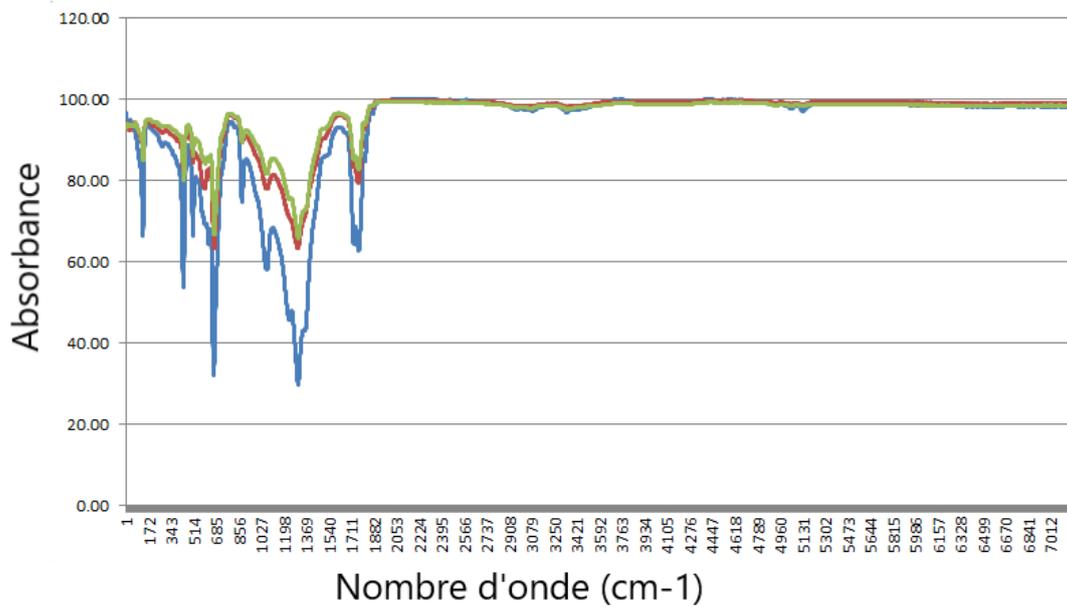


Figure 35 : Spectres infrarouges : poudre et membranes électrofilées de PVdF-HFP.

Les spectres infrarouges de la poudre et des membranes de PVdF-HFP sont presque identiques. De plus, les résultats ne mettent pas en évidence la présence de DMF et de H₂O sur les membranes. Le DMF contient en effet une liaison C=O, de type amide, très visible en IR entre 1650 et 1700 cm⁻¹ alors que la structure chimique de l'eau présente 2 liaisons O-H qui donnent une bande d'adsorption forte et large entre 3200 et 3400 cm⁻¹. Or, aucun de ces signaux n'est visible sur les spectres récoltés.

Une dernière hypothèse qui a été proposée pour expliquer le fait que les batteries ne fonctionnent pas d'une manière satisfaisante : il y aurait une incompatibilité entre les membranes électrofilées et l'une ou l'autre électrode du système, se traduisant par une grande résistance de contact, un défaut de mouillabilité ou une réaction parasite.

Pour vérifier cette hypothèse, on a assemblé deux batteries avec une membrane Celgard et une membrane de PVdF-HFP. Dans la batterie Bat 24, la membrane de PVdF-HFP est en contact avec la cathode, la situation est inverse dans la batterie Bat 26.

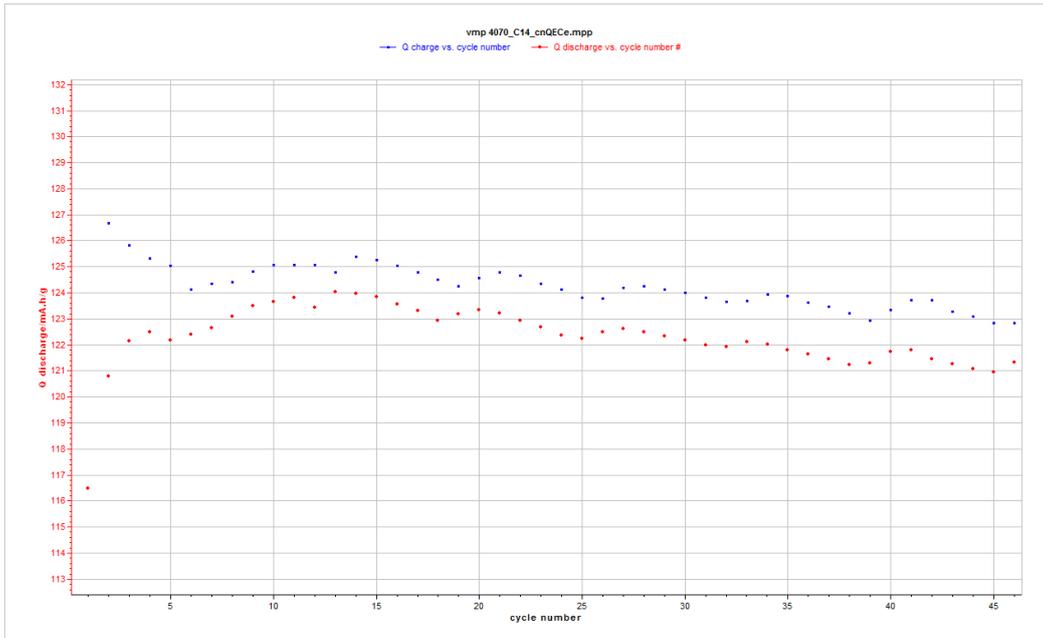


Figure 36 : Capacité en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle de la batterie Bat 26.

Comme le montre la figure 36, la batterie fonctionne parfaitement avec des capacités en charge et en décharge proches de la capacité théorique et avec une efficacité coulombique supérieure à 99%. Les résultats de la batterie Bat 24 sont similaires à ceux de la batterie Bat 26.

Ces résultats montrent qu'il n'y a aucune incompatibilité entre les membranes électrofilées et l'une ou l'autre des deux électrodes, qui pourrait engendrer une résistance de contact anormalement élevée.

Par contre, il est tout aussi clair que la signature d'une croissance dendritique a totalement disparu des courbes GCPL. Nos membranes, utilisées seules, n'offrent donc pas une protection suffisante contre ce phénomène.

9 Conclusion

Après plusieurs journées d'essais dans le laboratoire de Centexbel, des membranes de poly (fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP) ont été synthétisées avec succès via la technique d'électrofilage.

Même si l'obtention de ces membranes par la technique d'électrofilage s'est montrée extrêmement sensible aux conditions expérimentales, des résultats très encourageants ont été obtenus et des membranes aux caractéristiques recherchées ont été synthétisées après dissolution du PVdF-HFP dans des mélanges acétone/diméthylformamide (DMF) ou acétone/diméthylacétamide (DMAC) en proportions bien définies. Une caractérisation partielle de nos membranes par microscopie optique a été réalisée : elles se présentent sous la forme d'un matelas homogène de fibres submicroniques, sans défaut de type gouttes ou amas de polymère et de porosité très élevée.

Ce résultat est une « première » pour le Centre de recherche, qui peut aujourd'hui envisager des applications et des recherches nouvelles pour ses membranes électrofilées. Dans la littérature scientifique, bien peu d'articles également font part de ce résultat.

Dans ce contexte, ces nouvelles membranes de PVdF-HFP électrofilées ont été testées comme séparateurs pour batteries Li-ion de type LCO/Li.

Nos essais ont démontré qu'il était tout à fait possible de faire cycliser une batterie Li-ion montée avec une membrane de PVdF-HFP électrofilée, même si les performances de ces batteries sont affectées par les éléments suivants :

- l'épaisseur de la membrane électrofilée doit être suffisante, notamment pour éviter le phénomène d'autodécharge. Cette difficulté peut être facilement surmontée en multipliant le nombre de membranes constituant le séparateur. Nos essais ont ainsi montré que deux épaisseurs de membrane étaient suffisantes, voire idéales, pour faire fonctionner une batterie.
- la présence d'eau en surface ou dans les membranes doit être éliminée. Elle est visible sur les courbes électrochimiques et affecte les performances des batteries.
- la croissance de dendrite de lithium n'a malheureusement pu être évitée. Bien que nous ayons modifié de nombreux paramètres expérimentaux, tels que la nature et la quantité de solution électrolyte, la pression d'assemblage de la batterie ou la température de séchage des membranes, nous n'avons jamais réussi à obtenir une batterie fonctionnant parfaitement, sur plusieurs centaines de cycles, comme la batterie de référence réalisée avec un film microporeux de PP-PE-PP commercial. Ce résultat est lié à la déposition anarchique du Li à l'anode qui est favorisée par les pores de grande taille des membranes électrofilées. Avec ces membranes, la croissance dendritique ne peut être empêchée et ses conséquences – perte de capacité en décharge et augmentation de la capacité en charge – sont constatées après plusieurs dizaines de cycles.

D'autres systèmes électrochimiques, ne favorisant pas la croissance dendritique du lithium, devraient être testés pour évaluer le potentiel exact de nos membranes comme séparateurs

de batteries Li-ion. En particulier, tous les systèmes diminuant la différence de potentiel entre l'anode et la cathode du système électrochimique étudié devraient se montrer moins sensibles.

10 Références

- [1] Elise Nanini-Maury. Formulation d'électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes : batteries lithium-ion pour le véhicule électrique. 2014. NNT : 2014PA066417ff. tel-01127521f
- [2] Chemical engineering, Université de Liège. <https://www.chemeng.uliege.be>, 2020.
- [3] Site officiel de Centexbel. <https://www.centexbel.be/fr>, 2020.
- [4] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325–347
- [5] Erdem ÖĞÜT. Electroactivity of electrospun pvdf fiber mats and zno/pvdf composites. 2007
- [6] Christopher Calvin Call. The study of electrospun nanofibers and the application of electrospinning in engineering education. 2008
- [7] Yifu Li, Qinghai Li, Zhongchao Tan. A review of electrospun nanofiber-based separators for rechargeable lithium-ion batteries. 2019. *Journal of Power Sources* 443 (2019) 227262
- [8] Xiaoyan Li, Weichen Chen, Qingrong Qian, Haitao Huang, Yuming Chen, Ziqiang Wang, Qinghua Chen, Jing Yang, Ju Li, and Yiu-Wing Mai. Electrospinning-Based Strategies for Battery Materials. *Energy Mater.* 2021, 11, 2000845
- [9] Gilles Lancel. Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux. 2016. NNT : 2016PA066011. tel-01347445f
- [10] Saikat Sinha Ray, a Shiao-Shing Chen, a Chi-Wang Li, b Nguyen Cong Nguyenac and Hau Thi Nguyen. A comprehensive review: electrospinning technique for fabrication and surface modification of membranes for water treatment application. *RSC Adv.*, 2016, 6, 85495. DOI: 10.1039/c6ra14952a
- [11] Onur Sinan Yördem. Piezoelectric ultrafine polymer and ceramic fibers by electrospinning : process development and characterization. 2006
- [12] Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. Ramkumar. Electrospinning of Nanofibers Thandavamoorthy. Inc. *J Appl Polym Sci* 96: 557–569, 2005. DOI 10.1002/app.21481
- [13] S-H. Tana , R. Inaia , M. Kotakib , S. Ramakrishna. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer* 46 (2005) 6128–6134
- [14] Xinya Wang ID , Changfa Xiao *, Hailiang Liu, Qinglin Huang, Junqiang Hao and Hao Fu. Poly(vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene) Porous Membrane with Controllable Structure and Applications in Efficient Oil/Water Separation. *Materials* 2018, 11, 443; doi:10.3390/ma11030443
- [15] M. M. Noor, M. A. Careem, S. R. Majid and A. K. Arof. Characterisation of plasticised PVDF–HFP polymer electrolytes. *Materials Research Innovations*. 2011. <https://www.researchgate.net/publication/236264089> Characterisation of
- [16] Duygu Karabelli. Separateurs macroporeux innovants a base de poly(fluorure de vinylidene) (PVdF) pour supercondensateurs. Thèse 2011.
- [17] Jatuphorn Wootthikanokkhan, Manisara Phiriyawirut & Orrawan Pongchumpon (2015) Effects of Electrospinning Parameters and Nanofiller Content on Morphology and Gel Electrolyte Properties of Composite Nanofibers Based on La₂O₃-Filled PVDF-HFP, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64:8, 416-426, DOI: 10.1080/00914037.2014.958830
- [18] Bui, V.-T.; Nguyen, V.-T.; Nguyen, N.-A.; Umapathi, R.; Larina, L.L.; Kim, J.H.; Kim, H.-S.; Choi, H.-S. Multilayered PVDF-HFP Porous Separator via Phase Separation and Selective Solvent Etching for

- High Voltage Lithium-Ion Batteries. *Membranes* 2021, 11, 41. <https://doi.org/10.3390/membranes11010041>
- [19] W Liu et al. A study on PVDF-HFP gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. 2017. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 213 012036
- [20] Van-Tien Bui, Van-Toan Nguyen, Ngoc-Anh Nguyen, Reddicherla Umapathi, Liudmila L. Larina, Jong Heon Kim, Hyun-Suk Kim and Ho-Suk Choi. Multilayered PVDF-HFP Porous Separator via Phase Separation and Selective Solvent Etching for High Voltage Lithium-Ion Batteries, *Desalination* 344 (2014) 48–54
- [21] Koombhongse S, Liu W, Reneker DH. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2001;39:2598-2606.
- [22] Kim JR, Choi SW, Jo SM, Lee WS, Kim BC. Electrospun PVdF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries. *Electrochimica Acta*. 2004;50:69-75.
- [23] Choi S-S, Lee YS, Joo CW, Lee SG, Park JK, Han K-S. Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. *Electrochimica Acta*. 2004;50:339-343.
- [24] Gopalan AI, Santhosh P, Manesh KM, Nho JH, Kim SH, Hwang C-G, et al. Development of electrospun PVdF–PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries. *Journal of Membrane Science*. 2008;325:683-690.
- [25] Gao K, Hu X, Dai C, Yi T. Crystal structures of electrospun PVDF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells. *Materials Science and Engineering: B*. 2006;131:100-105.
- [26] Liao Y, Wang R, Tian M, Qiu C, Fane AG. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. 2013;425:30-39
- [27] Ding Y, Zhang P, Long Z, Jiang Y, Xu F, Di W. Preparation of PVdF-based electrospun membranes and their application as separators. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2008;9:015005.
- [28] Liu Z, Pan C, Lin L, Huang J, Ou Z. Direct-write PVDF nonwoven fiber fabric energy harvesters via the hollow cylindrical near-field electrospinning process. *Smart Materials and Structures*. 2013;23:025003.
- [29] Bénédicte Vertruyen. La chimie des matériaux : une des clés du stockage et de la conversion d'énergie. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, Vol. 81, 2012, p. 137 - 142
- [30] Haisheng Tao, Zhizhong Feng, Hao Liu, Xianwen Kan and P. Chen. Reality and Future of Rechargeable Lithium Batteries. *The Open Materials Science Journal*, 2011, 5, (Suppl 1: M2) 204-214
- [31] Yasin Emre Durmus, Huang Zhang, Florian Baakes, Gauthier Desmaizieres, Hagay Hayun, Liangtao Yang, Martin Kolek, Verena Küpers, Jürgen Janek, Daniel Mandler, Stefano Passerini, and Yair Ein-Eli. Side by Side Battery Technologies with Lithium-Ion Based Batteries. *Adv. Energy Mater*. 2020, 10, 2000089
- [32] Tianmei Chen· Yi Jin· Hanyu Lv· Antao Yang· Meiyi Liu· Bing Chen· Ying Xie· Qiang Chen. Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. 2020. doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w
- [33] Simon Rano. Etude des propriétés de nanoparticules de LiCoO₂ en suspension pour une application redox-flow microfluidique. 2017. NNT : 2017PA066197. tel-02298575
- [34] Marca M. Doeff. Overview of Battery Cathodes. Lawrence Berkeley National Laboratory University of California. Berkeley, CA 94720
- [35] H. XIAa , Y.S. MENG, L. LU, G. CEDER. Electrochemical behavior and Li Diffusion study of LiCoO₂ thin film electrodes prepared by PLD. <https://www.researchgate.net/publication/379964>
- [36] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, and G. Ceder. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO₂. *PHYSICAL REVIEW B* Vol 58, Number 6. 1998

- [37] Marco Bolloli. Nouvelles membrane polymères et électrolytes liquides pour batteries Li-ion. 2014. NNT : 2014GRENI110. tel-01687595
- [38] Valadoula Deimede and Costas Elmasides. Separators for Lithium-Ion Batteries : A Review on the Production Processes and Recent Developments. *Energy Technol.* 2000, 00, 1 – 17. DOI: 10.1002/ente.201402215
- [39] http://www.jobike.it/Public/data/Daniele%20Consolini/2012517114032_Celgard_Product_Comparison_10002.pdf
- [40] Pankaj Arora and Zhengming (John) Zhang. Battery Separators. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4419–4462
- [41] John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham, and Akira Yoshino. Lithium-Ion Batteries. Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019
- [42] Kaitlin Town. Silicon based Materials as Negative Electrodes for Li ion Batteries. 2014
- [43] Ander Gonzalez Fernández de Bobadilla. Energy and power electronics : State-of-the-Art in electric double-layer capacitors (EDLCs) Thesis · 2013. DOI: 10.13140/RG.2.2.11746.22724
- [44] Galvanostatic charge-discharge of a Li-ion battery with Autolab. Autolab Application Note BAT02 https://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_BAT02.pdf
- [45] Denis Andrienko. Cyclic Voltammetry. 2008. https://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf
- [46] EC-Lab Software: Techniques and Applications Version 10.38 – August 2014
- [47] Ao Li, Anthony Chun Yin Yuen, Wei Wang, Ivan Miguel De Cachinho Cordeiro , Cheng Wang, Timothy Bo Yuan Chen, Jin Zhang, Qing Nian Chan and Guan Heng Yeoh. A Review on Lithium-Ion Battery Separators towards Enhanced Safety Performances and Modelling Approaches. *Molecules* 2021, 26, 478. <https://doi.org/10.3390/molecules26020478>
- [48] Yifu Li, and Zhongchao Tan. Effects of Separator on the Electrochemical and Thermal Performances of Lithium Ion Battery : a Numerical Study. *Energy Fuels*. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02609. 2020
- [49] Ruijun Pan. Zhaohui Wang. Rui Sun. Jonas Lindh. Kristina Edström. Maria Strømme . Leif Nyholm. Thickness difference induced pore structure variations in cellulosic separators for lithium-ion batteries. *Cellulose* (2017) 24:2903–2911. DOI 10.1007/s10570-017-1312-z
- [50] Florian J. Günter et al. Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells. 2019 *J. Electrochem. Soc.* 166 A1709
- [51] Bernardine Rinkel, David S. Hall, Israel Temprano, and Clare P. Grey. Electrolyte oxidation pathways in lithium-ion batteries. DOI: 10.1021/jacs.0c06363. 2020

11 Annexes

Batterie	Membrane	Nombre des membranes	Solution électrolyte	Quantité d'électrolyte	Séchage	Pression d'assemblage
Bat13	Celgard	1	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 1 et 2	1	1	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 4 et 5	1	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 8	1	3	LiPF ₆ / EC/ DMC	180	Non	500psi
Bat 12	1	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	60	Non	500psi
Bat 6	1	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	180	Non	500psi
Bat 7	1	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	300psi
Bat 22 et 23	2	2	LiTFSI/ P ₁₃ FSI	120	Non	500psi
Bat 17 et 21	1	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	À 50°C sous vide pendant une nuit	500psi
Bat 32 et 33	2	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	À 110°C sous vide pendant 4 jours	500psi
Bat 35	2	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	À 110°C sous vide pendant 4 jours	500psi
Bat 36	2	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 37	Celgard	1	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 14	2	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 24 et 25	Celgard + 2	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi
Bat 26 et 28	Celgard + 2	2	LiPF ₆ / EC/ DMC	120	Non	500psi

La solution de la membrane 1 : 15% de PVdF-HFP (g/ml) dissous dans un mélange de DMF et d'acétone (70 :30). voir photos figures 8 et 9.

La solution de la membrane 2 : 15% de PVdF-HFP (g/ml) dissous dans un mélange de DMF et d'acétone (50 :50). voir photo figure 10.