

Université de Montréal

**Étude du polymère élastomère à base d'acrylonitrile,
HNBR, pour son application dans les batteries Li-ion**

par Nina Verdier

Département de Chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de *Philosophiae doctor* (Ph.D)
en Chimie

Novembre 2019

© Nina Verdier, 2019

Cette thèse intitulée :

Étude du polymère élastomère à base d'acrylonitrile, HNBR, pour son application dans les
batteries Li-ion

Présentée par :

Nina Verdier

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes

Karen Waldron

Présidente du jury

Dominic Rochefort

Directeur de recherche

Mickaël Dollé

Co-directeur de recherche

Richard Martel

Membre du jury

Joël Gaubicher

Examineur externe, Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes)

Ahmad Hamdan

Représentant du doyen de la FAS

Résumé

Les travaux présentés portent sur l'étude du HNBR (*Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber*), un polymère à base d'acrylonitrile, pour son application en tant que liant d'électrodes dans les batteries lithium ions. Cette thèse repose sur un partenariat avec l'entreprise Hutchinson (spécialisée dans le domaine des polymères) qui a cherché à développer un nouveau procédé pour la fabrication des électrodes. Ce procédé par voie fondue a soulevé la problématique du polymère liant utilisé dans les électrodes puisque ce dernier doit être compatible avec le procédé tout en étant utilisable dans des batteries.

C'est dans l'optique de trouver et valider un tel polymère que s'inscrit cette thèse sur le polymère HNBR. En premier lieu, nous nous sommes concentrés sur les répercussions du traitement thermique, étape importante du procédé par voie fondue, sur le HNBR. Il a été conclu que le traitement thermique conduit à une réticulation du polymère aidant ainsi à la stabilité chimique du HNBR dans les électrolytes organiques des batteries. Ensuite, le HNBR a été introduit comme liant d'électrodes et a été analysé, avec le procédé de fabrication classique puis avec le nouveau procédé. Nous avons remarqué que le HNBR est un bon candidat pour être utilisé dans un système électrochimique car il y est stable sur une large gamme de potentiels et permet d'obtenir des performances en cyclage et en puissance intéressantes.

Face à ce constat, la dernière partie des travaux s'est concentrée sur une analyse approfondie du système en étudiant les interactions entre les fonctions polaires du HNBR, les nitriles, et les ions lithium présents dans l'électrolyte. La combinaison polymère-sel-solvant a été étudiée pour comprendre comment chacun de ces paramètres impacte les propriétés électrochimiques du système et en particulier la conductivité. Nous avons remarqué qu'un taux d'acrylonitrile élevé est favorable à une plus haute conductivité et que le solvant, de par son affinité avec le HNBR, est également à considérer.

Mots-clés : Polymère, liant d'électrode, batterie lithium-ion, HNBR, élastomère, réticulation, nitriles.

Abstract

In this thesis, we have investigated an acrylonitrile-based polymer, HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber), for its application in lithium ion batteries. This work relies on a partnership with the company Hutchinson (specialized in polymers) who was interested in developing a new process for the fabrication of electrodes. This melt-based process revealed problems regarding the polymer that is used as a binder for the electrodes as it needs to be compatible with the process as well as with the application in batteries.

The aim of the thesis was therefore to find and validate a polymer meeting these requirements. Hence, HNBR was investigated. At first, we focused on the thermal treatment of HNBR, a key step of the melt-process. It was concluded that the thermal treatment leads to the cross-linking of HNBR, which is an asset because it increases the chemical stability of HNBR in the presence of the organic electrolyte. The following step was to introduce HNBR into the electrode formulation and investigate the performances of electrodes, made with the classical process and then with the melt process. It was found that HNBR is a good candidate to be introduced in an electrochemical system because it is stable over wide potential ranges and it allows interesting cycling and power performance.

Faced with these findings, the last part of the study was to focus on analyzing the system more deeply by investigating the interactions between the HNBR polar functions, nitriles, and the lithium ions from the electrolyte. The ternary system polymer-salt-solvent was analyzed to understand the impact of each of these parameters on electrochemical properties, especially the conductivity. We noticed a high acrylonitrile content was beneficial to have a higher conductivity and that the solvent, regarding its affinity with HNBR, needs also to be considered.

Keywords: Polymer, binder for electrodes, Lithium-ion battery, HNBR, elastomer, crosslinking, nitriles.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	ix
Liste des abréviations.....	xviii
Remerciements.....	xxi
Chapitre 1 : Introduction générale.....	1
1.1 Dispositif de stockage d'énergie : les batteries.....	1
1.1.1 Généralités et contexte.....	1
1.1.2 Histoire des batteries.....	3
1.1.3 Fonctionnement des batteries.....	6
1.2 Composition des batteries Li-ion.....	8
1.2.1 L'électrolyte.....	9
1.2.2 Les électrodes.....	10
1.2.3 Les matériaux actifs d'électrodes.....	11
1.2.3.a Électrode négative.....	12
1.2.3.b Électrode positive.....	14
1.3 Les liants existants dans les batteries Li-ion.....	15
1.3.1 Propriétés recherchées pour un polymère liant.....	16
1.3.2 Les types de polymères utilisés comme liant.....	16
1.3.2.a Les homopolymères.....	16
1.3.2.b Le mélange de polymères.....	19
1.3.2.c Les copolymères.....	21
1.4 Procédés de fabrication des électrodes pour batterie Li-ion.....	22
1.4.1 Procédé par voie humide.....	22
1.4.2 Procédés sans solvant.....	24
1.5 Motivation du projet de recherche.....	29
1.6 Méthodologie.....	30

1.7 Références.....	31
Chapitre 2 : Techniques expérimentales.....	41
2.1 Préparation des films de HNBR.....	41
2.2 Spectroscopie Infrarouge	42
2.3 Caractérisation électrochimique en pile bouton.....	44
2.3.1 Préparation de piles boutons	44
2.3.2 Grandeurs caractéristiques d'une pile.....	45
2.3.2.a La capacité et l'efficacité	45
2.3.2.b Le régime de charge/décharge	46
2.3.3 Cyclage et puissance.....	47
2.4 PFG-RMN (Pulse Field-Gradient NMR).....	50
2.4.1 Coefficient de diffusion	50
2.4.2 Temps de relaxation longitudinal (T_1).....	52
2.5 Spectroscopie électrochimique d'impédance.....	54
2.6 Références.....	56
Chapitre 3 : Cross-linker free thermally-induced cross-linking of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR).....	58
3.1 Mise en contexte	58
3.2 Abstract.....	59
3.3 Introduction.....	60
3.4 Experimental.....	62
3.4.1 Materials	62
3.4.2. Sample preparation	63
3.4.3 Characterization and testing.....	63
3.4.3.a Mechanical analysis	63
3.4.3.b Chemical function analysis.....	64
3.4.3.c Swelling test.....	64
3.4.3.d Thermal analysis	64
3.5 Results and discussion	64
3.5.1 Thermal treatment conditions	64
3.5.2 Mechanical properties.....	69

3.5.3 Cross-linking of HNBR	71
3.5.4 Effect of HNBR composition.....	76
3.6 Conclusions.....	80
3.7 References.....	81
3.8 Supporting information.....	85
3.8.1 Experimental.....	85
3.8.1.a Thermal analysis	85
3.8.1.b CP-MAS NMR ¹³ C	86
3.8.2 Results and discussion	86
3.8.2.a Kinetic effect of the thermal treatment temperature	86
3.8.2.b Impact of the film thickness on mechanical properties	89
3.8.2.c Thermal stability of HNBR.....	91
3.8.2.d Comparison between Pristine HNBR and HNBR treated at 240 °C for 24 h (T6) from CP-MAS NMR ¹³ C	91
Chapitre 4 : Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes	93
4.1. Mise en contexte	93
4.2 Abstract.....	94
4.3 Introduction.....	95
4.4 Experimental section.....	97
4.4.1 Materials	97
4.4.2 Electrodes fabrication	97
4.4.3 Physical and morphological characterization	97
4.4.4 Electrochemical stability.....	98
4.4.5 Power testing and cycling performance.....	98
4.5 Results and discussion	99
4.5.1 Mechanical properties.....	99
4.5.2 Electrochemical stability.....	101
4.5.3. Morphology.....	103
4.5.4. Adhesion	105
4.5.5. Electrochemical testing.....	107

4.6 Conclusions.....	114
4.7 References.....	114
4.8 Supporting Information.....	120
Chapitre 5 : Melt-processed electrode for lithium ion battery	126
5.1 Mise en contexte	126
5.2 Abstract.....	127
5.3 Introduction.....	127
5.4 Experimental section.....	129
5.4.1 Preparation of the dry processed electrodes.....	129
5.4.2 Thermogravimetric analysis.....	130
5.4.3 Scanning electron microscopy	131
5.4.4 Rheology	131
5.4.5 Battery testing	131
5.5 Results and discussion	132
5.6 Conclusion	141
5.7 References.....	142
5.8 Supporting information.....	145
5.8.2 Experimental	145
5.8.1 Results.....	146
Chapitre 6 : Crosslinked polyacrylonitrile-based elastomer used as gel polymer electrolyte in Li-ion battery applications	152
6.1 Mise en contexte	152
6.2 Abstract.....	153
6.3 Introduction.....	154
6.4 Experimental section.....	156
6.4.1 GPE preparation.....	156
6.4.2 Infrared spectroscopy.....	157
6.4.3 PFG-NMR.....	157
6.4.4 Ionic conductivity	158
6.4.5 Battery testing	158
6.5 Results and discussion	159

6.5.1 Characterization of HNBR GPEs' interactions.....	159
6.5.2 Ionic diffusion in HNBR GPEs.....	167
6.5.3 Ionic conductivity of HNBR GPEs.....	175
6.6 Conclusion	183
6.7 References.....	184
6.8 Supporting information.....	190
Chapitre 7 : Conclusions et perspectives	195
7.1 Comparaison des procédés de fabrication des électrodes	195
7.2 Résumés des travaux.....	197
7.3 Perspectives.....	201

Liste des tableaux

Chapitre 3

Table 3.1.	Compositions of the different HNBRs studied (data from Zeon).....	63
Table 3.2.	Thermal treatment conditions for B3 (36 %ACN, 3 %C=C).....	65
Table 3.3.	Tensile stress at an elongation of 200% for pristine HNBR, T1, T2, T3, T4 and T5. These tests were made on B3.	71
Table 3.4.	Comparison of HNBR cross-linking density obtained with the use of peroxides, radiation or thermal treatment (this work).	75
Table 3.5.	Average tensile stress at 200% elongation and the standard deviation of HNBRs before and after thermal treatment under air at 240°C for 90 min.....	79
Table S3.1.	Assignment of IR peaks from Figure S3.1.....	88
Table S3.2.	Tensile stress at 200% elongation, tensile stress at rupture and tensile strain at rupture for pristine HNBR film with various thickness.....	90

Chapitre 4

Table 4.1.	Loadings and cycling conditions for HNBR and PVdF-based positive and negative electrodes (half-cell power testing).	99
Table 4.2.	Average and standard deviation of the adhesion strength measured at the plateau over the replicates for HNBR and PVdF-based electrodes.....	107

Chapitre 6

Table 6.1.	Ratios of Li^+/CN in the different GPEs studied at two LiTFSI concentrations in the liquid electrolyte.	167
Table 6.2.	Transport number of Li^+ (t^+) and activation energy (E_a) determined with the Arrhenius plot (at 25 °C). For HN50 the uncertainty was calculated over a triplicate.....	171

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1.1.** Émission globale de CO₂ par secteur, en 2017. Reproduit d'après les données de l'AIE.³2
- Figure 1.2.** Diagramme de Ragone pour différents types de batteries dont Pb, Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion. Tirée de la revue de littérature faite par Budde-Meiwes *et al.*¹⁷ 5
- Figure 1.3.** Principe de fonctionnement en décharge (gauche) et en charge (droite) d'une batterie lithium-ion. Tirée de la publication de Voelker (Thermofischer).¹⁹ 7
- Figure 1.4.** Fenêtre de stabilité de l'électrolyte, définie par E_g. Si le potentiel de l'anode (μ_a) est plus bas que celui de la LUMO de l'électrolyte et que le potentiel de la cathode (μ_c) est plus haut que celui de la HOMO de l'électrolyte, les réactions ont bien lieu entre les électrodes. Tirée de la publication de Goodenough *et al.*²¹ 9
- Figure 1.5.** Composition d'une électrode poreuse de batterie Li-ion avec la matière active, les carbones conducteurs et le liant polymère..... 11
- Figure 1.6.** Exemples de matériaux actifs d'électrodes négative et positive dans les batteries Li-ion et Li métallique. Tirée de la publication de Tarascon *et al.*³⁷ 12
- Figure 1.7.** Comparaison des énergies massiques (Wh kg⁻¹), énergies volumiques (Wh L⁻¹) et efficacités du graphite (C), du système mixte Silicium-Graphite (Si-C), du Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) et du lithium métallique (Li metal). Adaptée de la revue de littérature faite par Schmuck *et al.*³³14
- Figure 1.8.** Energie massique (Wh kg⁻¹), énergie volumique (Wh L⁻¹) et efficacité du LiMn₂O₄ (LMO), LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO), LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC 111), LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (NMC 811), LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA). Adaptée de la revue de littérature faite par Schmuck *et al.*³³ 15
- Figure 1.9.** Structure chimique d'homopolymères utilisés comme liants d'électrode dans les batteries Li-ion. De gauche à droite et de haut en bas : PVdF, PAN, PMMA, PTFE, CMC, PAA, PVA..... 18
- Figure 1.10.** Structures chimiques des polymères SBR, du PBA et du P(VdF-co-HFP).. 20
- Figure 1.11.** Structure du copolymère EPDM (*Ethylene Propylene Diene Polymer*)..... 21

Figure 1.12.	Enduction d'une encre sur le collecteur de courant.	23
Figure 1.13.	Procédé ESD utilisé pour former des électrodes de batteries Li-ion. Image tirée de la publication de Al-Shroofy <i>et al.</i> ⁹²	25
Figure 1.14.	Procédé de fabrication d'électrodes utilisé par Hippauf <i>et al.</i> ⁹⁷	26
Figure 1.15.	Procédé de fabrication d'électrodes par extrusion. Tirée de la publication de Sotomayor <i>et al.</i> ¹⁰⁴	27
Figure 1.16.	Extrudeuse uni-vis (gauche) et mélangeur interne (droite) utilisé pour la formulation d'électrode sans solvant dans le cadre de ce projet.....	28
Figure 1.17.	Étape de mise en forme de l'électrode composite avec le mélangeur ouvert. L'électrode composite est passée entre les deux cylindres pour en diminuer l'épaisseur grâce à la température et la pression. La dernière étape est le chauffage pour créer la porosité dans l'électrode.....	29
Figure 1.18.	Structure du HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber), polymère étudié dans cette thèse.....	30

Chapitre 2

Figure 2.1.	a) HNBR tel qu'obtenu sous forme de bloc; b) film de HNBR après évaporation de solvant et c) film de HNBR après un traitement thermique à 240 C pendant 90 min.	42
Figure 2.2.	Principe de fonctionnement de l'ATR (<i>Attenuated Total Reflectance</i>).....	43
Figure 2.3.	Schéma d'une pile bouton avec ses différents composants. Adaptée de la référence 1. ¹	45
Figure 2.4.	Réponse en capacité d'une cathode au LFP (représentative de tous matériaux de cathode) lorsque différents régimes de décharge lui sont imposés. Image tirée de la publication présentée au chapitre 4. ⁶	47
Figure 2.5.	Test de cyclage avec une charge et une décharge constante au régime C/5 (courant constant imposé pendant 5 h). Entre chaque charge et décharge, aucun courant n'est appliqué pendant 15 minutes pour laisser la pile relaxée avant la prochaine perturbation.....	48
Figure 2.6.	Test de puissance avec une charge constante au régime C/5. La décharge est variable selon les cycles. De gauche à droite la décharge est successivement au régime D/5, D/2, D, 2 D et 5 D. Pour satisfaire ces différents régimes, le courant de décharge appliqué ($I < 0$) est variable.....	49

Figure 2.7. Structure du sel de lithium bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (LiTFSI).....	50
Figure 2.8. Séquence d’impulsions de la méthode d’écho stimulé utilisée pour la diffusion du ^7Li et ^{19}F dans le HNBR. Image adaptée de la référence 10. ¹⁰	52
Figure 2.9. Schéma de la séquence d’inversion-récupération appliquée pour déterminer T_1 . Image adaptée de la référence 11. ¹¹	53
Figure 2.10. Réponses fréquentielles des constantes diélectriques réelle ϵ' et complexe ϵ'' . Image tirée de la Référence 12. ¹²	55
Figure 2.11. Diagramme de Nyquist d’un film de HNBR imprégné d’électrolyte (PC + 2 M LiTFSI) obtenu à 30 °C.	56

Chapitre 3

Figure 3.1. Structure of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR) where n is the number of hydrogenated butadiene units, m the butadiene monomer units and z the acrylonitrile units.....	60
Figure 3.2. IR spectra of a) Pristine HNBR and HNBRs treated at 200 °C, 220 °C and 240 °C for 90 min under air (T1, T2 and T3 respectively), at 240 °C under nitrogen (T4) at 240 °C for 3 h (T5) and 24 h under air (T6); b) T1, T2 and T3 to compare the influence of temperature during thermal treatment; and c) Pristine HNBR and HNBRs treated at 240 °C for 90 min (T3), 3 h (T5) and 24 h (T6) to evaluate the impact of time.....	67
Figure 3.3. Possible reactions of acrylonitrile functional groups in HNBR after thermal treatment at 240 °C a) ring-closing reaction (intra); and b) cross-linking reaction (inter).	69
Figure 3.4. Tensile test for pristine HNBR (black), HNBR treated with T1 (green), T2 (red), T3 (blue), T4 (grey) and T5 (purple). The HNBR used has 36 %ACN (B3).	70
Figure 3.5. DSC of pristine HNBR (black), HNBR previously treated at 240 °C for 90 min under air (red). Curves are shifted in the y-axis for comparison and the exothermic is upward. The vertical black line is used to show the shift of T_g observed after thermal treatment. The line is at -28 °C (T_g of pristine HNBR).	72
Figure 3.6. Variation of T_g between pristine and thermally treated HNBRs ($\Delta T_g = T_g$ pristine HNBR – T_g treated HNBR), using a 1.5 h treatment at 240 °C under air. The brackets represent the standard deviation calculated over three DSC measurements for each sample.	77

Figure 3.7. Elongation at break of pristine and heated treated HNBRs a) with variable ACN content (C=C = 5%): N17, B5-N36 and N50 (*N17 did not break in the limit sets for the experiment being 1700%); and b) variable butadiene content (ACN = 36%): B0.3, B3, B5-N36 and B13.....78

Figure 3.8. IR spectra after thermal treatment at 240 °C / 90 min of HNBRs having 0.3% (black), 3% (red), 5% (blue) and 13% (green) butadiene content. Each HNBR has 36 %ACN.....80

Figure S3.1. IR spectra of HNBR (36 %ACN) after 24 h at 200 °C (blue), 220 °C (red) and 240 °C (black): a) between 400 and 4000 cm⁻¹; and b) between 2000 and 2500 cm⁻¹ to focus on the peak assigned to nitrile functions..... 87

Figure S3.2. Tensile test on pristine HNBR (36 %ACN) films with the same length (3 cm) and width (1 cm) and thickness of 0.23 mm (blue), 0.31 mm (black), 0.34mm (red) and 0.38 mm (green). It shows the impact of thickness samples is not the main parameter regarding standard deviation. 90

Figure S3.3. TGA of HNBR 36 %ACN. The procedure was: 1) stabilization at 30 °C; 2) ramp of 10 °C min⁻¹ from 30 °C to 240 °C; and 3) plateau at 240 °C for 90 min. 91

Figure S3.4. CP-MAS ¹³C NMR of Pristine HNBR (black) and T6 (red): a) full spectra with a chemical shift at 122 ppm representative of C≡N bond; and b) zoom between 0 and 50 ppm showing the aliphatic carbons. 92

Chapitre 4

Figure 4.1. Structure of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR). In this study, x = 59%, y = 5% and z = 36%. 96

Figure 4.2. Tensile test on PVdF (black) and crosslinked HNBR (red) films at a cross-head speed of 10 mm min⁻¹. 100

Figure 4.3. Cyclic voltammograms between 1.0 and 2.2 V of a) PVdF; b) thermally crosslinked HNBR; c) glassy carbon electrode heat-treated at 240 °C for 90 min; and d) superposition of the fifth cycle of PVdF, crosslinked HNBR and thermally-treated glassy carbon. The scan moved from 2.2 V to 1 V (and reversed) and the scanning rate was 0.1 mV s⁻¹102

Figure 4.4. Cyclic voltammogram between 2.2 and 4.2 V of a) PVdF; b) thermally crosslinked HNBR; c) glassy carbon electrode heat-treated at 240 °C for 90 min; and d) superposition of the fifth cycle of PVdF, crosslinked HNBR and thermally-treated glassy carbon. The scan moved from 2.2 V to 4.2 V (and reversed) and the scanning rate was 0.1 mV s ⁻¹	103
Figure 4.5. Top view electron micrographs of a) HNBR-cLFP electrode; b) HNBR-LTO electrode; c) PVdF-cLFP electrode; and d) PVdF-LTO electrode with a x10,000 magnification. The electrodes' composition was 77.5 wt % active material, 5 wt % binder, 15 wt % carbon black, and 2.5 wt % carbon nanofibers.	104
Figure 4.6. Peel tests on a) positive electrodes made with cLFP active material and PVdF (black) or crosslinked HNBR (red); and b) negative electrodes made with LTO active material and PVdF (black) or crosslinked HNBR (red).....	106
Figure 4.7. Half-cell power testing vs Li metal of a) a cLFP-HNBR electrode; b) a cLFP-PVdF electrode; c) an LTO-HNBR electrode; and d) an LTO-PVdF electrode.....	109
Figure 4.8. Capacity plots of crosslinked HNBR and PVdF-based a) positive electrodes; b) negative electrodes; and with error bars (vs Li metal with EC/DEC 1/2 v + 1M LiPF ₆ electrolyte). A constant rate of 0.2 was used for discharging LTO electrodes and charging cLFP ones. The errors bars are the uncertainty calculated from triplicates.	111
Figure 4.9. Cycling performances of a) a HNBR-based full cell; and b) discharge capacity (solid symbols) and coulombic efficiency (hollow symbols) versus cycle number of HNBR (red) and PVdF-based (black) full cells at a cycling rate of C/D.	113
Figure S4.1. TGA of HNBR: a) Thermal response of HNBR tested from 25 °C to 600 °C. The procedure was a ramp of 10 °C min ⁻¹ from 25 °C to 600 °C; and b) Thermal stability of HNBR during the thermal treatment. The procedure was a ramp of 10 °C min ⁻¹ from 30 °C to 240 °C and a plateau at 240 °C for 90 min.	120
Figure S4.2. Glass transition (T _g) of crosslinked HNBR film.....	120
Figure S4.3. Half-cell power testing vs Li metal of a) a thick cLFP-HNBR electrode (<i>ca.</i> 50µm); and b) a thick LTO-HNBR electrode (<i>ca.</i> 50µm).....	121
Figure S4.4. Capacity plots of crosslinked HNBR thin (presented in the article) and thicker a) positive electrodes. The loading for HNBR/cLFP thick electrode is 6.7 ± 0.2 mg cm ⁻² ; b)	

negative electrodes. The loading for HNBR/cLFP thick electrode is $6.2 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$; and with error bars (vs Li metal with EC/DEC 1/2 v + 1M LiPF₆ electrolyte). A constant rate of 0.2 D was used for discharging LTO electrodes and charging cLFP ones. 122

Figure S4.5. Half-cell power testing vs Li metal of a) a NMC-HNBR electrode; and b) a NMC-PVdF electrode. The cycling is between 3.0 and 4.6 V. A constant charge rate of 0.1 C is imposed while the discharge rate is varied from 0.1 D to 10 D. The formulation is 77.5% NMC 111, 15% Carbon Black, 2.5% Carbon fibers and 5% Binder, in weight. 123

Figure S4.6. Capacity plots of NMC 111 electrodes made with crosslinked HNBR binder (red) and PVdF binder (black) with error bars (vs Li metal with EC/DEC 1/2 v + 1M LiPF₆ electrolyte). The loading for HNBR-based electrode is $6.3 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$ and for PVdF-based electrode is $6.5 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$. The formulation is 77.5 wt % NMC 111, 15 wt % Carbon Black, 2.5 wt % Carbon fibers and 5 wt % Binder. 124

Figure S4.7. Cycling performances of a) a HNBR-based NMC 111 half-cell and b) discharge capacity (solid symbols) and coulombic efficiency (hollow symbols) versus cycle number of HNBR (red) and PVdF-based (black) NMC 111 half cells at a cycling rate of 0.2 C/0.2 D. 125

Chapitre 5

Figure 5.1. a) Schematic of the dry process steps; and b) flow curves (rheograms) at 90 °C of blends prepared using LTO (black squares), cLFP (full red circles) and NMC (blue triangles) at 80 °C. 134

Figure 5.2. Electron micrographs of porous electrodes prepared using cLFP (a-b), LTO (c-d) and NMC (e-f). All three electrodes have the same formulation of 77.5:5:15:2.5 of active material:binder:carbon black:CNFs. 136

Figure 5.3. Rate performances of different composite electrodes obtained by extrusion in different cell configurations using an EC/DEC (1/2 v/v), 1M LiPF₆ electrolyte at 25 °C. a) Half-cell lithium-LTO (charge at C/5); b) half-cell lithium-cLFP (charge at C/5); c) half-cell lithium-NMC (charge at C/10); and d) full cell LTO-cLFP (ratio 1.1/1) (charge at C/5). 140

Figure 5.4. Capacity retention for a full cell composed of LTO-cLFP (constant voltage of 2.4 V and discharge at C/2) (examples of charging time are shown in Figures S9 and S10). 140

Figure S5.1.	TGA curves of non-porous films LTO (black), cLFP (red) and NMC (blue) showing the decomposition of the PPA.	146
Figure S5.2.	Peel test of the melt processable LTO and cLFP electrodes.	147
Figure S5.3.	Peel test of the LTO and cLFP electrodes, made with the classical process using PVdF as the binder.	147
Figure S5.4.	Charge and Discharge capacity for LTO/Li (blue), cLFP/Li (black) and cLFP/LTO (green).	148
Figure S5.5.	Charge and Discharge capacity for NMC/Li.	148
Figure S5.6.	Electrodes performances in coin cell made of Lithium-cLFP.	149
Figure S5.7.	Electrodes performances in coin cell made of Lithium-LTO.	149
Figure S5.8.	Electrodes performances in coin cell made of Lithium-NMC.	150
Figure S5.9.	Current density versus time of the 50th charge.	150
Figure S5.10.	Charging time in minutes versus the cycle number.	151

Chapitre 6

Figure 6.1.	Structure of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR). In our study $z = 0.17, 0.36$ or 0.50	156
Figure 6.2.	Infrared spectra of HNBR copolymers a) HN17; b) HN36; and c) HN50 soaked for 24 hours in electrolytes (PC + x M LiTFSI, $x = 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 0.5, 1, 1.5$ and 2).	161
Figure 6.3.	Infrared spectra of HN50 soaked for 24h in a) DMC-based electrolytes; and b) DMSO-based electrolytes with $0.5, 1, 1.5$ and 2 M LiTFSI.	163
Figure 6.4.	Proportion of nitriles in interaction with lithium ions in a) HN17, HN36 and HN50 with PC solvent for various salt concentrations; and b) HN50 depending on the electrolyte solvent (PC, DMC or DMSO) for four LiTFSI concentrations. These results were obtained from the fitting of peaks surface area in the $2150\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ region.	165
Figure 6.5.	Electrolyte uptake of a) HN17, HN36 and HN50 with PC-based electrolytes; and b) HN50 with PC, DMC and DMSO-based electrolytes after soaking for 24 hours and removing excess solvent. The uptake is compared for the pure solvent and for 1 M LiTFSI and 2 M LiTFSI electrolytes.	166

Figure 6.6. Self-diffusion coefficients of a) lithium cations (D_{7Li}); and b) TFSI (D_{19F}). Dots represent experimental data and lines are fitted results with Arrhenius equation. Error bars are represented in green for HN50 + electrolyte..... 170

Figure 6.7. Arrhenius plots of spin-lattice relaxation times (T_1) of a) 7Li ; and b) 19F for HN17, HN36, HN50 GPEs and liquid electrolyte (PC + 2M LiTFSI). Error bars are represented in green for HN50 + electrolyte..... 173

Figure 6.8. Comparison of 7Li a) diffusion coefficients; and b) T_1 for PC and DMC-based electrolytes (2M LiTFSI) with and without HN50. 175

Figure 6.9. Nyquist plot of cell SS/GPE/SS at 30 °C. The GPE are composed of PC + 2M LiTFSI trapped in polymer membranes a) HN17; b) HN36; and c) HN50..... 178

Figure 6.10. Nyquist plot of cell SS/GPE/SS at 30 °C. The GPE are composed of HN50 with a) DMC + 2M LiTFSI; and b) DMSO + 2M LiTFSI. 181

Figure 6.11. Cycling performances of cLFP-LTO full cells (with HN50 as binder): a) comparison between cells using a Celgard 3501 (black) and GPE HN50 (red) as the separator. The error bars represent the uncertainty calculated from triplicates. The charging rate was kept constant at C/5; and b) Cycling performances of a cLFP/HN50 GPE/LTO cell at D/5, D/2 and D. The liquid electrolyte is PC + 2M LiTFSI. 182

Figure S6.1. IR liquid electrolytes a) PC-based electrolytes; b) DMC-based electrolytes; and c) DMSO-based electrolytes. 191

Figure S6.2. EIS measurement on HN50/DMC + 2M LiTFSI GPE at 30 °C. The first resistance is associated to the bulk resistance while the higher resistance is due to interfacial resistance. The interfacial resistance is unpredictable and is not representative of the system. 191

Figure S6.3. EIS measurement on HN50/DMC + 2M LiTFSI GPE at 30 °C. The large resistance is due to interfacial resistance. The interfacial resistance is unpredictable and is not representative of the system..... 192

Figure S6.4. EIS measurement on HN50/DMC + 2M LiTFSI GPE in coin cells showing a second semi-circle increasing over time. DMC evaporation is thought to be responsible of the second contribution found with MTZ cells..... 193

Figure S6.5. EIS measurement on HN50/PC + 2M LiTFSI (uptake 150 wt.%) GPE in coin cells. No second semi-circle was observed over time showing evaporation is thought to be responsible of the second contribution found with MTZ cells. 194

Figure S6.6. EIS measurement on HN50/DMSO + 2M LiTFSI GPE in coin cells: a) with an immersion of HN50 during 24 h and b) in the MTZ cell..... 194

Chapitre 7

Figure 7.1 Test de puissance en demi-pile (vs Li métal) effectué sur des électrodes au LTO faites avec le procédé par voie humide (rouge) et avec le procédé par voie fondue (noir). La quantité de matière active des électrodes par voie humide est de $6.2 \pm 0.1 \text{ mg.cm}^{-2}$ et celles des électrodes par voie fondue est de $6.8 \pm 0.2 \text{ mg.cm}^{-2}$. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude sur la mesure calculée avec un triplicata. 195

Figure 7.2 Test de puissance en demi-pile (vs Li métal) effectué sur des électrodes au cLFP faites avec le procédé par voie humide (rouge) et avec le procédé par voie fondue (noir). La quantité de matière active des électrodes par voie humide est de $6.7 \pm 0.2 \text{ mg.cm}^{-2}$ et celles des électrodes par voie fondue est de $7.0 \pm 0.1 \text{ mg.cm}^{-2}$. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude sur la mesure calculée avec un triplicata. 196

Figure 7.3 Résumé des travaux présentés dans cette thèse : 1. Étude du traitement thermique sur HNBR; 2. Utilisation du HNBR comme liant d'électrodes faites par le procédé en voie humide; 3. Maîtrise du procédé en voie fondue développé par Hutchinson pour fabriquer des électrodes avec HNBR comme liant; et 4. Étude des interactions entre les fonctions nitriles du HNBR et les ions Li^+ de l'électrolyte. 198

Liste des abréviations

VE : véhicule électrique

AIE : Agence International de l'Énergie

Li-ion : Lithium-ion

HOMO : orbitale occupée de plus haute énergie

LUMO : orbitale non occupée de plus basse énergie

PC : carbonate de propylène

EC : carbonate d'éthylène

DMC : carbonate de diméthylène

DEC : carbonate de diéthylène

DMSO : diméthylsulfoxyde

LiTFSI : bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium

LFP : LiFePO_4

LTO : $\text{Li}_5\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

SEI : interface solide formée à la surface de l'électrode

LCO : LiCoO_2

LMO : LiMn_2O_4

NCA : $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

NMC : $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-(x+y)}$

LNMO : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

PVdF : poly(difluoro vinylidène)

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

PVdF : Poly(1,1-difluoroéthylène)

PAN : polyacrylonitrile

PMMA : poly(méthacrylate de méthyl)

PTFE : poly(tetrafluoroéthylène)

CMC : carboxyméthyl cellulose

PAA : poly(acide acrylique)

PVA : poly(alcool vinylique)

SBR : copolymère à base de butadiène et de styrène (*Styrene Butadiene Rubber*)

PBA : poly(acrylate de butyle)

PVdF-co-HFP : poly(difluoro vinylidène-co-hexafluoro propylène)

EPDM : terpolymère à base d'éthylène, propylène et monomère diène (*Ethylene Propylene Diene Monomer*)

CB : noir de carbone

CNFs : nano-fibres de carbone

SE : électrolyte solide

PPA : polymère pour l'aide à la mise en forme avec le procédé par voie fondue (*Polymeric processing aid*)

HNBR : *Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber* (terpolymère de monomères acrylonitriles, butadiènes et butadiènes hydrogénés)

T_g : température de transition vitreuse

T_f : température de fusion

ATR : Attenuated Total Reflectance

PFG-RMN : résonance magnétique nucléaire à champ de gradient pulsé

EIS : spectroscopie électrochimique d'impédance

À mes parents

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Dominic Rochefort, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant ces quatre années. Merci d'avoir oscillé entre polymère et électrochimie, merci pour toutes les connaissances que tu as sues me transmettre.

Je tiens aussi à remercier mon co-directeur, Mickaël Dollé pour son aide mais aussi car sans sa réponse à un courriel rien n'aurait été possible pour moi. Merci d'avoir attisé ma curiosité sur ce projet qui m'a tant intéressé pendant quatre ans. Merci à toi et Dominic pour votre expertise en électrochimie.

Ce projet est né de la collaboration avec l'entreprise HUTCHINSON que je souhaite remercier pour son financement. En particulier, je remercie Arnaud Prébé pour m'avoir transmis son savoir-faire des électrodes par le procédé par voie fondue et pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur les polymères. Un grand merci aussi à David Aymé-Perrot pour son intérêt et son suivi du projet.

Je remercie aussi le professeur Christian Pellerin, pour son aide et ses conseils en spectroscopie infrarouge. Merci à Cédric Malveau pour les nombreuses discussions sur l'analyse RMN de mes échantillons.

Je souhaite aussi remercier David Lepage, assistant de recherche sur le projet de recherche. Un immense merci pour ton temps, ta pédagogie, ton expertise scientifique et de m'avoir fait prendre conscience que des gens sur terre aime le gris ! Merci aussi à Soumia El Khakani qui a été post-doctorante sur le projet au début de ma thèse. Je suis chanceuse d'avoir pu travailler avec toi et d'apprendre de ton sens de l'initiative et de ta rigueur scientifique. Mes barres d'erreurs te remercient. Et aussi, merci d'avoir été un rayon de soleil à Hutchinson !

Un gros merci à tous les coureurs du labo (Dorian, Olivier, Vincent, Nicolas, Thomas) et en particulier à Léa et Laurence. Merci pour toutes ces sorties après une journée au laboratoire ou tous les *commute run* partagés ensemble. Merci aussi Laurence pour ta présence, ton chiffrier, ta motivation pour des kilomètres de vélos et ton gâteau à l'érable !

Enfin, je souhaite remercier tous les membres du LCES, passés et présents. Merci à chacun d'entre vous, pour votre aide et les discussions scientifiques (ou non) que nous avons partagées. Merci Steeve de te rendre toujours disponible pour aider ou répondre à toute question.

Évidemment, je remercie ma famille qui m'a soutenu pendant ma thèse depuis l'autre côté de l'Atlantique. Merci Manon, pour m'avoir aussi soutenu ici de temps à autres et surtout merci de t'être aussi bien occupée de moi pendant ma rédaction !

Pour finir, merci à tous mes amis, en particulier Julie, Camille et Elsa, qui m'ont écouté et soutenu pendant ma thèse. Et le meilleur pour la fin, merci Martin !

Chapitre 1 : Introduction générale

1.1 Dispositif de stockage d'énergie : les batteries

1.1.1 Généralités et contexte

Depuis plusieurs années, une emphase est portée sur le développement des véhicules électriques (VEs) qui présentent une alternative prometteuse face aux véhicules à combustion thermique. En effet, cela fait des années que la communauté scientifique a constaté l'impact néfaste des émissions des gaz à effet de serre sur la planète.^{1, 2} Ces gaz, dont le dioxyde de carbone (CO₂), proviennent en partie de l'utilisation de matières fossiles pour la production d'énergie. L'une des principales causes des émissions de CO₂ dans l'atmosphère est l'utilisation des véhicules à combustion thermique. Lors de l'utilisation, le carburant fossile comme le pétrole, est brûlé, émettant et rejetant du CO₂ dans l'atmosphère. Malgré ces faits connus, les émissions de CO₂ liées à la combustion du pétrole ont pourtant augmenté d'environ 40% entre les années 1970 et 2000 selon l'Agence International de l'Énergie (AIE).³

En parallèle, de nouvelles sources d'énergies renouvelables, comme l'éolien, les barrages hydroélectriques ou les panneaux solaires, ont été développées pour permettre d'obtenir de l'énergie électrique de manière plus écologique. En 2018, il a été comptabilisé que 26% de l'électricité a été produite à partir d'énergies renouvelables.⁴ Cependant, la production d'énergie électrique liées à l'éolien, au solaire, au géothermal et à l'hydrothermal est variable et discontinue. Il est donc nécessaire de stocker l'énergie électrique produite par ces sources pour pouvoir les utiliser à n'importe quel moment et non uniquement lorsqu'elles sont disponibles.

L'un des systèmes de stockage de l'énergie électrique existant est la batterie, qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique pour la restituer à un système externe. L'utilisation de batterie pour alimenter les VEs est ainsi une voie développée pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. Cependant, la transition des moteurs à combustion thermique aux moteurs électriques n'est pas immédiate et, en 2017, les véhicules à combustion thermique

étaient encore responsables de l'émission de 8.04 Gt de CO₂ dans l'atmosphère, soit 25% du rejet total de CO₂ (**Figure 1.1**).^{3,5}

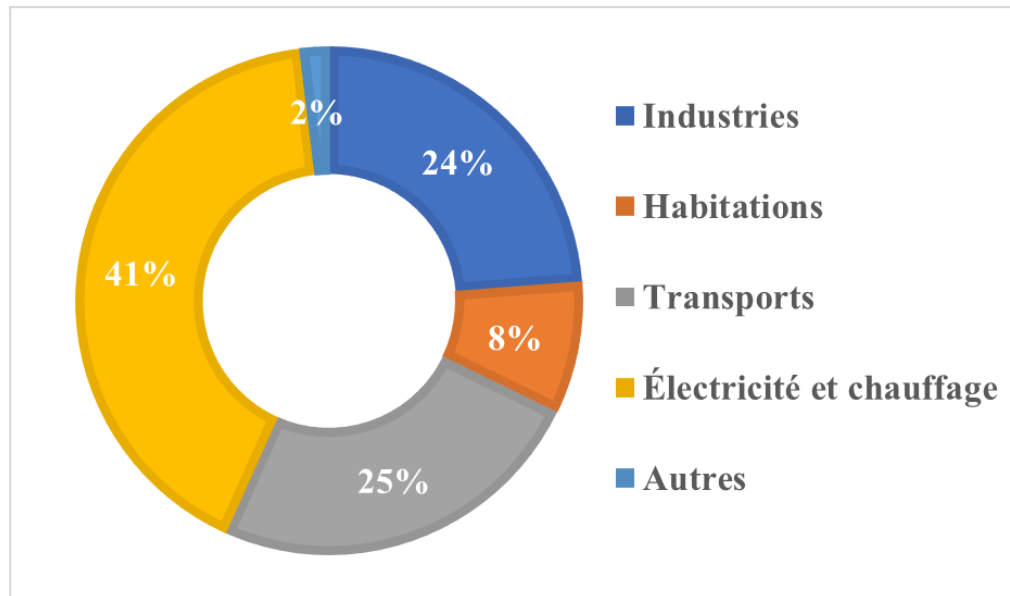
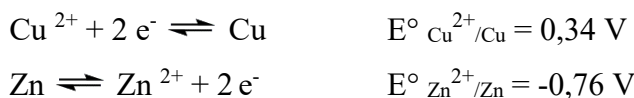


Figure 1.1. Émission globale de CO₂ par secteur, en 2017. Reproduit d'après les données de l'AIE.³

Le renouvellement du parc automobile est pourtant en place depuis plusieurs années. En 2018, le nombre de VE en circulation était de 5.1 millions, soit presque le double comparé à 2017.⁶ Cependant, pour accélérer la pénétration des VE sur le marché, les consommateurs attendent plus de compétitivité de la part des véhicules électriques pour abandonner les véhicules à combustion thermique. En effet, les VE sont attractifs d'un point de vue environnemental mais de nombreux paramètres sont encore limitants. Par exemple, l'autonomie des VE est à augmenter, la durée de vie de la batterie est elle aussi à améliorer ou encore le coût des VE à l'achat doit diminuer pour convaincre plus de conducteurs. De ce fait, la recherche dans le domaine des batteries, autant académique qu'industrielle, est majeure à l'heure actuelle. Dans ce contexte, le projet dans lequel est impliqué mon doctorat vise à développer et utiliser un nouveau procédé de fabrication des électrodes de batterie Li-ion. L'atout majeur de ce nouveau procédé est de diminuer le coût de production des batteries ce qui, s'il est utilisé pour la production des VE, pourraient à terme diminuer leur coût.

1.1.2 Histoire des batteries

Les premiers systèmes de stockage d'énergie développés ne permettaient pas la recharge. Ce sont des batteries primaires, plus connues sous le nom de piles. En 1800, Volta invente la première pile basée sur un empilement alterné de disques de cuivre (pôle positif) et de zinc (pôle négatif) séparés par des disques de feutre imprégnés de solution saline de NaCl (électrolyte). Le principe de fonctionnement de ce dispositif repose alors sur le zinc qui s'oxyde en Zn^{2+} et libère deux électrons. Une réduction doit alors avoir lieu à l'autre électrode, mais comme l'espèce Cu^{2+} (qui forme le couple redox avec Cu) n'est pas présente dans le milieu, le Cu est inactif dans le système et c'est l'eau de l'électrolyte qui se réduit. Cette première pile ne fonctionne alors pas totalement mais en se basant sur ces travaux, Mickael Faraday découvre l'électrolyse et pose les bases de l'électrochimie.⁷ Plusieurs types de piles ont depuis vu le jour telles que la pile Daniell et la pile Leclenché (1868). La pile inventée par Daniell (1836) utilise les mêmes matériaux que la pile en colonne de Volta mais cette fois, la pile est séparée en deux compartiments reliés par un pont salin permettant la jonction électrolytique. Le Cu est plongé dans une solution d'ions Cu^{2+} et le Zn dans une solution de Zn^{2+} .⁸ Avec cette configuration, les deux compartiments participent au fonctionnement de la pile puisque les deux couples redox sont présents, ce qui n'était pas le cas dans la pile de Volta. Ainsi, avec cette configuration, le Zn est oxydé et les ions Cu^{2+} réduits selon les réactions de l'**Équation 1.1**.



Équation 1.1 Réactions de réduction et d'oxydation impliquées dans le fonctionnement de la pile Daniell avec les potentiels standards des couples redox.

C'est finalement en 1859 que le premier accumulateur rechargeable, batterie secondaire et communément appelé batterie, au Plomb-acide (Pb-acide), est mis au point par Gaston Planté.⁹ Cette batterie est constituée de deux électrodes, l'une de Pb et l'autre de PbO_2 , séparée par une membrane empêchant le contact des électrodes. Cette membrane, appelée séparateur, est imprégnée d'électrolyte, l'acide sulfurique H_2SO_4 . Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans une batterie sont réversibles, contrairement à celles impliquées dans le fonctionnement des piles qui ne le sont pas. À la fin du XIX^e siècle, les batteries Pb-acide sont

utilisées pour la première fois dans des véhicules. Bien que l'application fût prometteuse dans différents pays, ces batteries se révèlent finalement peu compétitives, avec une autonomie de seulement 80 km. À l'inverse, le pétrole est abondant à cette période et le moteur à essence permet de se déplacer sur des distances bien plus grandes. La faible autonomie des batteries Pb-acide est due à une faible énergie spécifique (Wh kg^{-1}), comme on peut l'observer sur le diagramme de Ragone (**Figure 1.2**), car le Pb est un métal lourd. Ainsi, l'utilisation de batterie dans les véhicules est abandonnée quelques dizaines d'années plus tard.^{10, 11} Les batteries au Pb sont, cependant, encore utilisées de nos jours dans les véhicules à combustion thermique pour le système de démarrage, éclairage et allumage.

En 1909, les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) voient le jour. Ces batteries sont plus performantes et plus légères que celles au Pb et permettent ainsi d'obtenir énergie et puissance spécifiques supérieures (W kg^{-1}). Cependant, elles reposent sur l'utilisation d'un élément toxique, le cadmium. La recherche sur ces batteries permet ensuite le remplacement du cadmium par des hydrures métalliques tout en maintenant des performances en puissance similaires aux batteries Ni-Cd et en augmentant l'énergie spécifique de la batterie.¹² Bien que de plus en plus attrayantes, les batteries restent encore limitées en terme d'énergie spécifique (**Figure 1.2**). C'est dans les années 1970, face aux chocs pétroliers, que les premières recherches sur la batterie lithium-ion (Li-ion) sont menées par S. Whittingham. Il utilise alors une cathode de disulfure de titane (Li_xTiS_2) et une anode de lithium métallique. Le fonctionnement de cette batterie repose sur l'insertion d'ions lithium dans la structure du TiS_2 .¹³ Cependant, les batteries produites ont tendance à court-circuiter et donc à s'enflammer. Pour pallier à ceci, J. Goodenough remplace le TiS_2 par de l'oxyde de cobalt (Li_yCoO_2) moins dangereux et permettant une plus grande puissance que le Li_xTiS_2 .¹⁴ Pourtant, la très grande réactivité du lithium métal causée par son unique électron de valence limite son application en termes de sécurité. Finalement en 1985, A. Yoshino remplace l'anode de lithium métal par une anode, beaucoup plus stable, à base de coke, résidu du pétrole qui est constitué majoritairement de carbone.¹⁵ Grâce à leur travaux et soulignant l'apport majeur des batteries Li-ion, Whittingham, Goodenough et Yoshino ont reçu le Prix Nobel de Chimie en 2019.

La batterie développée par Yoshino est ensuite introduite sur le marché par Sony en 1991.¹⁶ Ces nouvelles batteries sont alors largement plus performantes que les batteries au Pb

ou au Ni. Le lithium, étant le métal le plus léger, permet aux batteries Li-ion d'atteindre une haute densité d'énergie. À cela s'ajoute aussi une puissance spécifique accrue et une bonne tenue en cyclage de ce type de batterie. Les batteries Li-ion voient aussi leur utilisation et donc leur fabrication augmenter avec le développement des technologies mobiles tels que les cellulaires, les appareils photos ou les ordinateurs portables.

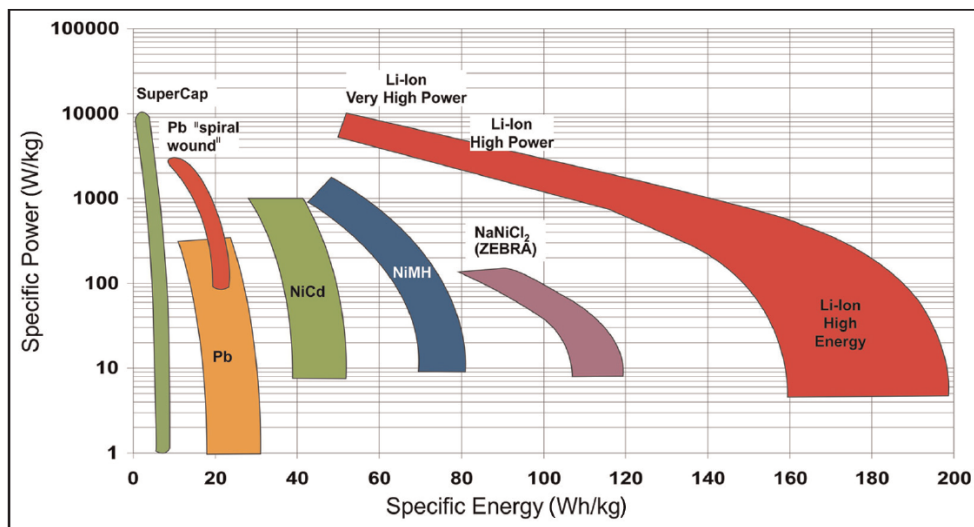


Figure 1.2. Diagramme de Ragone pour différents types de batteries dont Pb, Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion. Tirée de la revue de littérature faite par Budde-Meiwes *et al.*¹⁷

Depuis quelques années, cette technologie s'est aussi avérée très attractive pour le développement des véhicules électriques. Ceci est dû à une énergie spécifique ainsi qu'à une puissance spécifique supérieures aux autres batteries sur le marché, comme le montre le diagramme de Ragone (**Figure 1.2**).¹⁷ Cependant, comme beaucoup de technologies, les batteries Li-ion montrent encore des limitations et font actuellement l'objet de nombreuses recherches dans le but d'améliorer leur durée de vie, leur énergie et puissance spécifiques ainsi que leur sécurité.¹⁸ C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet de thèse de doctorat présenté dans ce manuscrit puisqu'il repose sur le développement de batteries Li-ion pour des applications de puissance.

1.1.3 Fonctionnement des batteries

Une batterie est un système de stockage d'énergie électrique. Dans la vie courante, ce que nous appelons batterie est en fait le pack de la batterie qui est constitué de nombreuses cellules (électrode positive / électrolyte / électrode négative) associées en série et en parallèle. Plusieurs cellules sont utilisées dans les applications afin de délivrer la puissance et l'énergie nécessaires au fonctionnement de l'appareil, par exemple les VEs. Cette appellation est en fait un abus de langage et pour clarification, ce que nous appellerons batterie tout au long de ce manuscrit sera une unique cellule composée d'une électrode positive, de l'électrolyte et d'une électrode négative (**Figure 1.3**).

Le principe de fonctionnement d'une batterie repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions électrochimiques. Lorsque la conversion est faite, la batterie est capable de stocker l'énergie électrique pour une utilisation ultérieure. Pour une batterie rechargeable, système secondaire, il faut que les réactions chimiques soient réversibles. Les batteries non rechargeables, ou communément appelées piles, sont des systèmes primaires et ne seront pas discutées ici. Nous allons détailler le fonctionnement des batteries Li-ion, qui sont au cœur de ce projet de recherche.

Un paramètre pour décrire une batterie est son énergie massique spécifique (Wh kg^{-1}) qui correspond à sa capacité massique spécifique (quantité d'énergie électrique stockée par kg (Ah kg^{-1})) multipliée par son potentiel moyen. L'énergie et la capacité massiques sont propres aux matériaux présents et aux réactions chimiques qui ont lieu entre eux.¹¹ Ces paramètres, ainsi que la durée de vie et la quantité de cycles de charge et décharge (cyclabilité) déterminent la possibilité de mise sur le marché d'une batterie.

La composition des deux électrodes qui constituent la batterie est primordiale pour atteindre les attentes d'une mise sur le marché. Mais ce ne sont pas les seuls constituants de la batterie. En effet, les électrodes sont séparées par une membrane (séparateur) qui empêche leur contact et assure l'isolation électrique entre les deux électrodes. Le séparateur est toutefois perméable à l'électrolyte dont le rôle est de permettre le transfert des ions lithium dans la cellule. Le collecteur de courant, substrat sur lequel est déposé l'électrode, permet la connexion au système extérieur et le déplacement des électrons. La différence de potentiel entre les deux

électrodes correspond au potentiel de la cellule. L'électrode de plus haut potentiel est l'électrode positive (cathode) alors que l'électrode de plus bas potentiel correspond à l'électrode négative (anode). Au sens strict du terme, une cathode est caractérisée par une réaction de réduction alors qu'une anode se caractérise par une oxydation. Dans une batterie, chaque électrode est successivement le siège de la réduction et de l'oxydation. Par abus de langage, dans une batterie, la cathode est l'électrode positive et l'anode est l'électrode négative. Dans cette thèse, les deux appellations seront utilisées pour chacune des électrodes.

Dans le cas particulier des batteries Li-ion, les réactions électrochimiques ayant lieu reposent sur l'insertion – désinsertion des ions lithium dans les matériaux actifs de l'anode et de la cathode. Pendant la décharge de la cellule, une réaction de réduction a lieu à la cathode et une oxydation a lieu à l'anode (**Figure 1.3**).

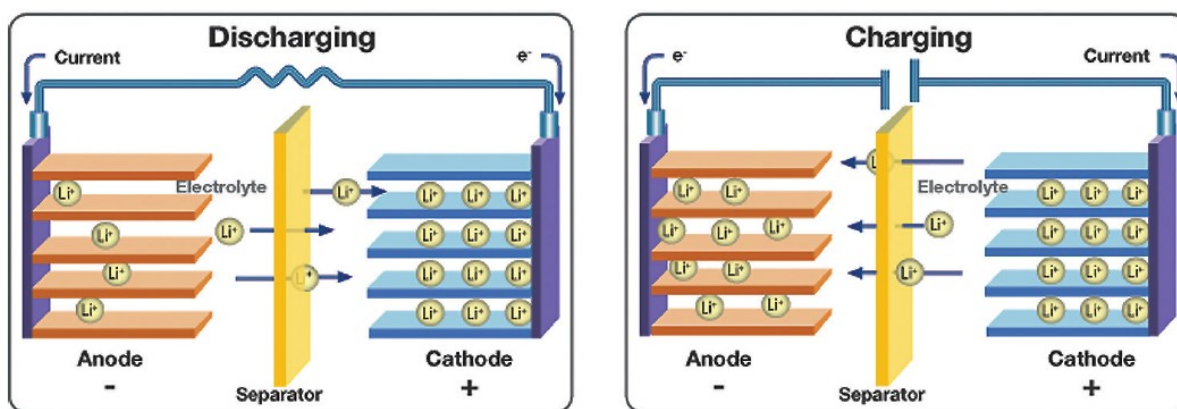
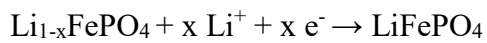


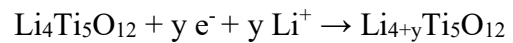
Figure 1.3. Principe de fonctionnement en décharge (gauche) et en charge (droite) d'une batterie lithium-ion. Tirée de la publication de Voelker (Thermo Fisher).¹⁹

Dans le cadre de ce projet, les matériaux d'insertion utilisés sont le LiFePO_4 à la cathode et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à l'anode. Les couples redox mis en jeu sont $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ à la cathode et $\text{Ti}^{4+} / \text{Ti}^{3+}$ à l'anode. De ce fait, les électrons issus de la réaction d'oxydation du Ti^{3+} à l'anode circulent via le circuit externe jusqu'à la cathode où le Fe^{3+} est réduit. L'Équation 1.2 présente les réactions de réduction du fer et d'oxydation du titane dans le LiFePO_4 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, respectivement. Pour conserver l'électroneutralité du système, une partie des ions lithium présents dans l'électrolyte migre alors vers la cathode pour équilibrer les charges. Ces différents

processus se produisent simultanément et sont spontanés ($\Delta G < 0$). Pendant la charge, l'application d'un courant permet d'enclencher les réactions opposées ($\Delta G > 0$), à savoir une oxydation à la cathode et une réduction à l'anode (**Équation 1.3**). Les électrons se déplacent donc de la cathode positive à l'anode, tout comme les ions lithium. Une batterie se caractérise par la différence de potentiel entre ses deux électrodes appelée force électromotrice (fem) et sa capacité (Ah). La fem et la capacité sont propres à chaque matériau d'insertion utilisé dans l'électrode.



Équation 1.2. Réactions de réduction et d'oxydation impliquées pendant la décharge d'une batterie Li-ion avec $0 < x < 1$ et $0 < y < 1$.



Équation 1.3. Réactions de réduction et d'oxydation impliquées pendant la charge d'une batterie Li-ion, avec $0 < x < 1$ et $0 < y < 1$.

- Pour LiFePO_4 : lorsque x est inférieur à 1, les deux degrés d'oxydation du fer, Fe^{2+} et Fe^{3+} existent dans la structure. Lorsque $x = 1$ seul Fe^{3+} est présent et lorsque $x = 0$ seul Fe^{2+} est présent.
- Pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Lorsque $y = 0$ seul Ti^{4+} est présent. Lorsque y est inférieur ou égal à 1, mais supérieur à 0, les deux degrés d'oxydation du titane Ti^{3+} et Ti^{4+} existent.

1.2 Composition des batteries Li-ion

Dans cette section nous allons aborder plus en détail la composition des batteries Li-ion, à savoir, de quoi sont constitués l'électrolyte ainsi que les électrodes. Nous allons aussi nous intéresser aux différents paramètres à prendre en compte pour une composition optimale de ces deux composants de la batterie.

1.2.1 L'électrolyte

Le choix de l'électrolyte dans une batterie est crucial puisqu'il détermine la conductivité des ions lithium et la stabilité chimique des électrodes avec sa fenêtre de stabilité électrochimique.²⁰

La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte correspond à la différence d'énergie entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale non occupée de plus basse énergie (LUMO) de l'électrolyte. Pour qu'une batterie fonctionne, il faut que le potentiel de chacune des électrodes se trouve dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte (**Figure 1.4**).²¹ Goodenough *et al.* ont établi une liste des différents paramètres à prendre en compte pour choisir un électrolyte adéquate aux électrodes de la batterie et inversement.²²

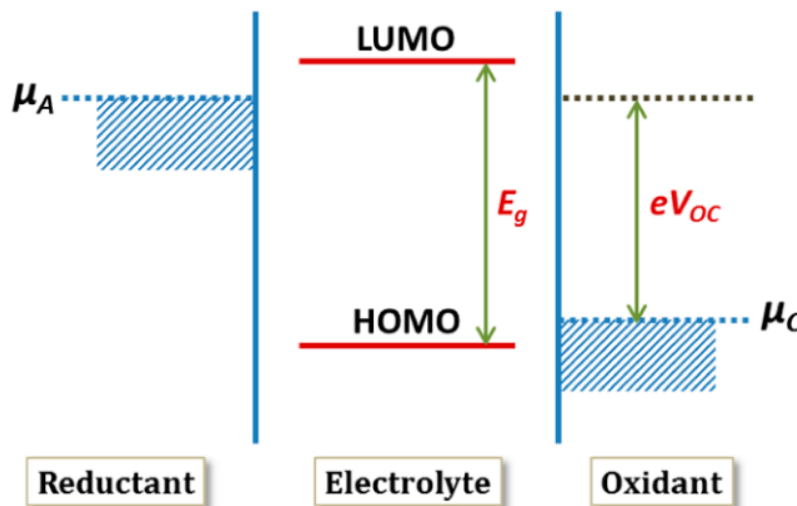


Figure 1.4. Fenêtre de stabilité de l'électrolyte, définie par E_g . Si le potentiel de l'anode (μ_a) est plus bas que celui de la LUMO de l'électrolyte et que le potentiel de la cathode (μ_c) est plus haut que celui de la HOMO de l'électrolyte, les réactions ont bien lieu entre les électrodes. Tirée de la publication de Goodenough *et al.*²¹

Il existe différents types d'électrolytes : polymères gélifiés²³⁻²⁵, électrolytes solides^{26, 27} et électrolytes liquides.²⁸ D'autres types d'électrolytes tels que les systèmes hybrides et les liquides ioniques sont aussi en développement.²⁹

Depuis le début des batteries Li-ion, les électrolytes liquides sont les plus utilisés car ils permettent une meilleure conductivité des ions Li^+ (10^{-2} - 10^{-3} S cm^{-1}). Les électrolytes organiques sont largement développés, pourtant ils sont moins conducteurs que les électrolytes aqueux mais l'utilisation de ces derniers s'est vue limitée due à leur fenêtre de stabilité trop étroite pour utiliser les matériaux actifs existants. Nous nous intéresserons donc ici particulièrement aux électrolytes liquides non-aqueux qui sont constitués de solvant organique polaire ou d'un mélange de ces solvants, permettant de dissocier des espèces ioniques et d'apporter une bonne mobilité des cations.³⁰ Les solvants carbonatés, comme le carbonate d'éthylène (EC), le propylène carbonate (PC), le carbonate de diéthyl (DEC) ou le carbonate de méthyl (DMC) sont les plus utilisés car ils présentent la plus large fenêtre de stabilité, ont une viscosité faible et une température d'ébullition élevée.³¹ Il existe cependant d'autres solvants organiques, éther et esters par exemple, qui peuvent être utilisés.³² En plus du solvant organique polaire, les électrolytes liquides sont constitués de sels de lithium solubilisés. Il en existe plusieurs, tels que l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le perchlorate de lithium (LiClO_4), le triflate de lithium (LiSO_3CF_3) ou le bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (LiTFSI). Aujourd'hui le plus utilisé dans les batteries commercialisée (presque exclusivement) est le LiPF_6 car il présente une bonne conductivité ionique et est stable thermiquement.³³

Une revue détaillée des différents types électrolytes, sels et solvants, existants avec leur avantages et inconvénients a été faite par Jow *et al.* en 2014.³⁴

1.2.2 Les électrodes

Une électrode est un matériau composite. L'élément principal et majoritaire qui la compose est la matière active qui permet l'insertion (intercalation des Li^+ dans la structure du matériau) et la désinsertion des ions lithium. Elle est donc le siège des réactions d'oxydo-réductions. Dans le cas particulier de ce projet, les matériaux actifs utilisés sont le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) pour l'anode et le LiFePO_4 (LFP) pour la cathode. Des carbones conducteurs sont ajoutés à la composition de l'électrode pour améliorer la conductivité électronique. Plusieurs types de carbones peuvent être utilisés tels que le noir de carbone, les fibres de carbones ou les nanotubes de carbone.

La matière active et les carbones conducteurs sont nécessaires au fonctionnement de la batterie mais ces composants se présentent tous sous forme de poudres. Pour assurer un maintien mécanique il a donc été nécessaire d'ajouter un composant permettant de lier ces particules (**Figure 1.5**). Ce rôle est assuré par un polymère plus communément appelé liant, dû à sa fonction dans l'électrode. Il a d'abord été choisi pour apporter cohésion et adhésion de l'électrode. Par la suite, de nombreux chercheurs ont montré que la structure du polymère impacte directement les performances électrochimiques de la batterie.^{35,36} Le polymère liant est le cœur de ce projet de recherche et ses propriétés ainsi que son importance dans la formulation des électrodes seront discutées en détail par la suite.

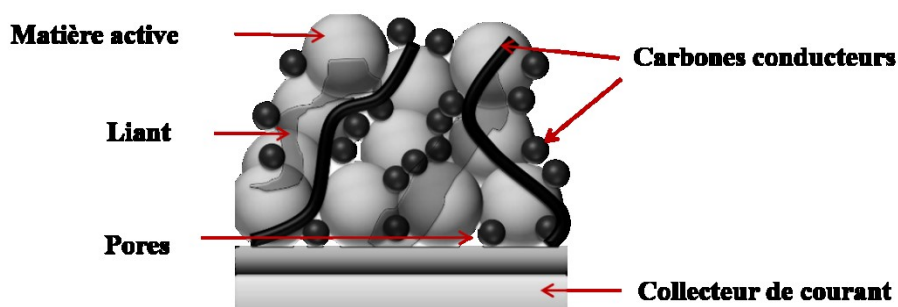


Figure 1.5. Composition d'une électrode poreuse de batterie Li-ion avec la matière active, les carbones conducteurs et le liant polymérique.

Enfin, l'électrode composite est déposée sur un collecteur de courant pour assurer le contact électronique avec le circuit externe. Il faut aussi que l'électrode soit poreuse afin de laisser l'électrolyte pénétrer dans les pores et accéder à toute la matière active. Les matériaux actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le but de les optimiser et d'obtenir la plus grande capacité possible. Nous allons donc nous intéresser à ces matériaux qui diffèrent pour les électrodes positives et négatives.

1.2.3 Les matériaux actifs d'électrodes

Il existe de nombreux matériaux actifs, cœur du stockage de l'énergie électrique, pour la formulation des électrodes. La **Figure 1.6** montre un éventail des matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés. Le choix de ceux-ci va impacter les performances de la batterie,

à savoir la durée de vie, le coût, le potentiel, la puissance et l'énergie spécifique. De ce fait, l'application est déterminée par les performances de la batterie et par exemple, dans les véhicules électriques le choix des matériaux actifs va directement impacter l'autonomie.^{18, 33}

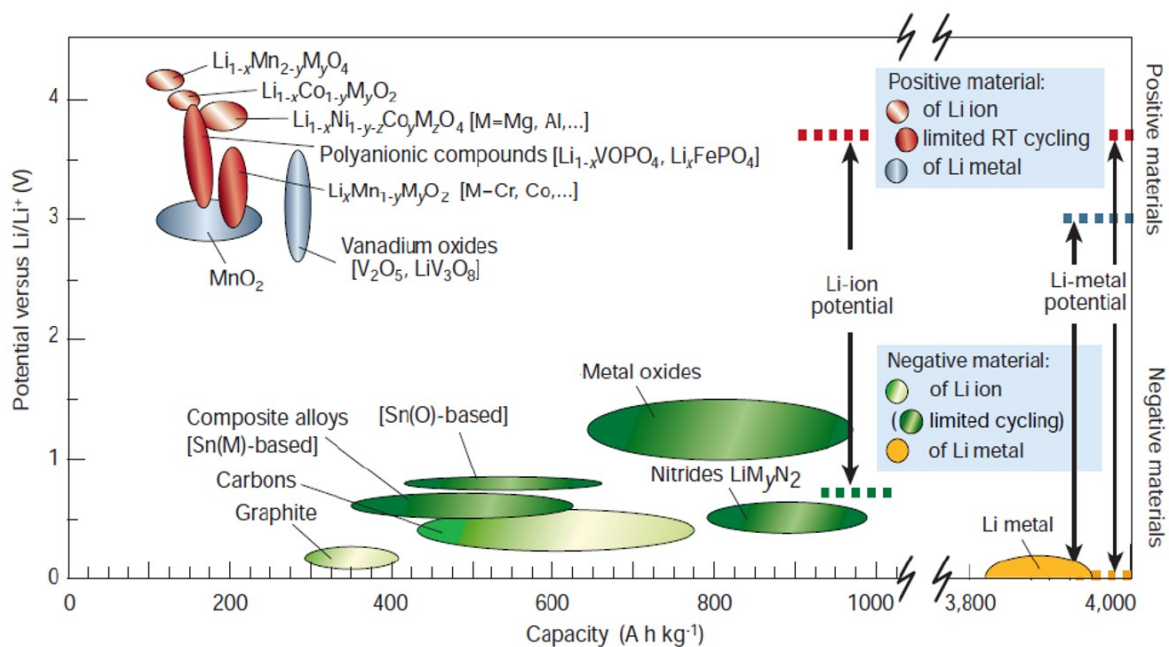


Figure 1.6. Exemples de matériaux actifs d'électrodes négative et positive dans les batteries Li-ion et Li métallique. Tirée de la publication de Tarascon *et al.*³⁷

Dans le domaine des batteries Li-ion, le potentiel de chaque matériau actif, comme montré à la **Figure 1.6**, est par convention donné par rapport au potentiel du couple redox Li⁺/Li qui est pris pour référence et donc égale à 0 V.

1.2.3.a Électrode négative

Les matériaux d'électrodes négatives ont un potentiel bas, en général en dessous de 2 V vs Li⁺/Li. Au départ, le lithium métallique a été envisagé comme le candidat le plus prometteur étant le métal le plus électropositif (-3,04 V vs NHE, électrode normale à hydrogène). De plus, il est très léger ce qui permet d'obtenir des hautes énergies spécifiques (**Figure 1.7**). Cependant, son potentiel se trouve en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes utilisés, ce qui conduit à la décomposition de l'électrolyte et à la formation d'une couche de passivation irrégulière à l'interface entre l'électrolyte et le lithium (SEI). La croissance de cette

SEI conduit souvent au contact des électrodes et donc au court-circuit de la batterie. Des matériaux avec un potentiel plus élevé et compris dans la fenêtre électrochimique de l'électrolyte ont donc été privilégiés. Les matériaux à base de carbone tel que le graphite, synthétique ou naturel, sont les plus utilisés.³³ Le graphite a pourtant un potentiel d'intercalation des ions Li^+ en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte bien que légèrement supérieur à celui du lithium métallique ($85 - 220 \text{ mV vs Li}^+/\text{Li}$).³⁸ Son utilisation est cependant plus répandue que le Li métallique car la décomposition de l'électrolyte forme une SEI avec le graphite qui est une couche de passivation stable, permettant à la batterie de continuer à fonctionner.²⁰

Les autres matériaux actifs d'électrodes négatives utilisés possèdent un potentiel plus élevé et sont compris dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. À titre d'exemple, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)³⁹ ($1,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) et le Silicium (Si) ($0,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)⁴⁰ sont souvent utilisés. Ils ne représentent cependant que 2%, chacun, des matériaux d'électrodes négatives utilisés, la grande majorité étant pour le graphite.⁴¹ Le LTO est utilisé pour des applications de puissance grâce à une grande densité de surface due à sa taille nanométrique permettant une intercalation-désintercalation rapide des Li^+ . Il est aussi connu pour ne pas subir de déformation pendant l'insertion des ions lithium, pour sa stabilité thermique à hautes températures et pour ne pas former de SEI, ce qui en fait un matériau stable et permettant une longue durée de vie à la batterie.^{42, 43} Le Si, quant à lui, est un matériau attractif car il possède une capacité théorique largement supérieure à tous les autres matériaux.⁴⁴ Son énergie spécifique est d'environ $4\,000 \text{ Wh kg}^{-1}$, soit deux fois plus que celle du graphite (**Figure 1.7**).³³ Cependant, ce matériau subit une large expansion pendant l'insertion du lithium, entraînant une diminution de tenue mécanique de l'électrode et donc une perte de capacité.⁴⁵ Actuellement, ceci le rend difficile d'utilisation sur le long terme mais de nombreux groupes travaillent à contourner cette limitation, en réduisant la taille des particules de Si pour limiter l'expansion^{46, 47} ou encore en choisissant un polymère liant capable de supporter la déformation.⁴⁸⁻⁵⁰

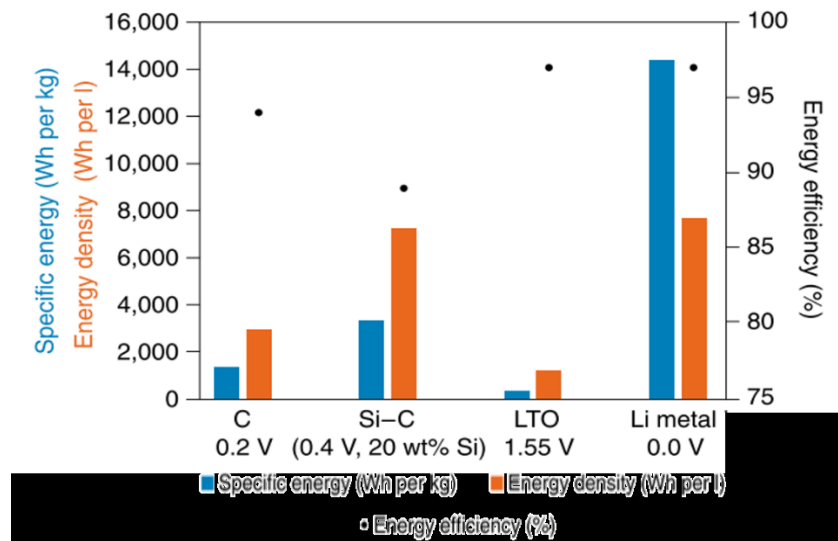


Figure 1.7. Comparaison des énergies massiques (Wh kg^{-1}), énergies volumiques (Wh L^{-1}) et efficacités du graphite (C), du système mixte Silicium-Graphite (Si-C), du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) et du lithium métallique (Li metal). Adaptée de la revue de littérature faite par Schmuch *et al.*³³

1.2.3.b Électrode positive

Pour les électrodes positives, ce sont des matériaux ayant un potentiel plus élevé que celui de l'électrode négative, et ils sont recherchés pour avoir le potentiel le plus haut vs Li^+/Li . À titre d'exemples les matériaux suivants sont utilisés dans les batteries commerciales: LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO)⁵¹, LiFePO_4 (LFP)⁵², $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-(x+y)}\text{O}_2$ (NMC x y 1-(x+y))⁵³.

La revue de littérature faite par Andre *et al.* se focalise sur les matériaux d'électrode positive pour des applications actuelles et futures dans les VEs.⁵⁴ Actuellement, les oxydes lamellaires tels que NMC et NCA sont les plus utilisés dans les VEs compte tenu de leur maturité technologique.⁵⁵ Ces deux matériaux possèdent aussi une énergie spécifique autour de $1\,000\text{ Wh g}^{-1}$ (**Figure 1.8**). Pourtant, la recherche pour augmenter l'énergie spécifique délivrée par les batteries est continue et les objectifs à plus longs termes laissent envisager l'utilisation de matériaux autres pour satisfaire aux exigences des prévisions du marché.⁵⁴

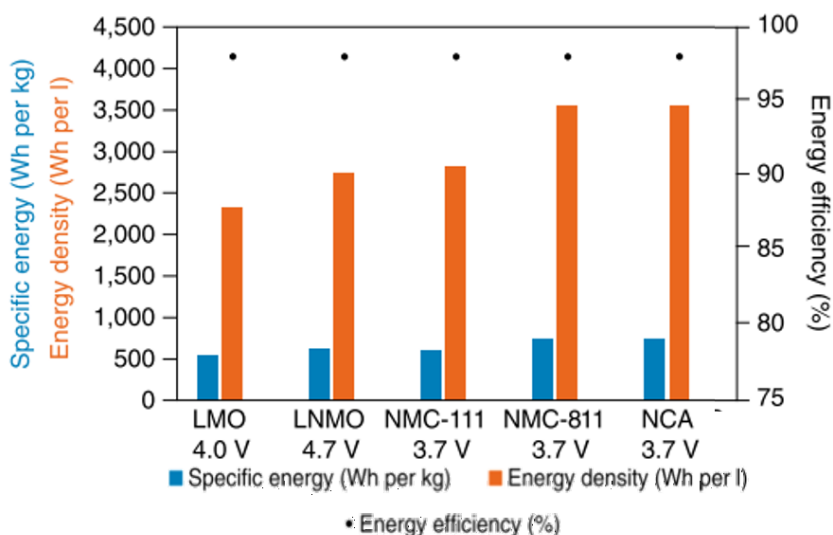


Figure 1.8. Energie massique (Wh kg^{-1}), énergie volumique (Wh L^{-1}) et efficacité du LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC 111), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA). Adaptée de la revue de littérature faite par Schmuck *et al.*³³

Autant dans les électrodes positives que négatives, la matière active représente plus de 75% massique de la composition de l'électrode et c'est principalement sur ce matériau que repose le fonctionnement de l'électrode. Cependant, sans polymère liant l'électrode ne pourrait exister. Ce composé est un élément essentiel pour la tenue de l'électrode, bien qu'il n'entre pas en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions. C'est donc à ces polymères que nous allons maintenant nous intéresser.

1.3 Les liants existants dans les batteries Li-ion

Le liant est un composé qui ne participe pas, dans la majorité des cas, au fonctionnement de la batterie puisqu'il ne contribue ni au transfert des ions lithium, ni à celui des électrons. Cependant, sa présence est nécessaire à la tenue mécanique (adhésion au collecteur de courant et cohésion des particules) de l'électrode. Le liant doit ainsi être présent mais en quantité minimale afin de permettre la quantité maximale de matière active qui est directement liée au fonctionnement électrochimique car apporte l'énergie spécifique à la batterie. À l'exception de

certaines électrodes à base de Si⁵⁶, le liant ne représente pas plus de 10% massique de la formulation de l'électrode.^{57, 58}

Il existe aussi des polymères appelés communément polymères conducteurs car ils sont électrochimiquement actifs. Par exemple, la polyaniline (PANi)^{59, 60} et le polypyrrole (PPy)⁵⁹ ont déjà été utilisés dans des électrodes. Ce type particulier de liant ne sera pas étudié en détail par la suite et l'étude bibliographique sera focalisée sur les polymères liants électrochimiquement inactifs.

1.3.1 Propriétés recherchées pour un polymère liant

Bien que présent en faible quantité dans l'électrode et ne participant pas aux réactions d'oxydoréduction il a été démontré que le choix du liant a pourtant un effet sur les performances électrochimiques.^{57, 61-64}

Ce dernier doit répondre à sept critères principaux : 1) être chimiquement stable, donc ne doit pas réagir avec les autres constituants de l'électrode, 2) être stable électrochimiquement, donc pas de réaction sur la plage de potentiel appliquée, 3) former une dispersion uniforme avec les particules, 4) assurer la cohésion des particules, 5) permettre l'adhésion de l'électrode au collecteur de courant, 6) avoir une bonne mouillabilité par l'électrolyte et 7) être thermiquement stable pendant la fabrication et le fonctionnement de la batterie.⁶⁵

1.3.2 Les types de polymères utilisés comme liant

1.3.2.a Les homopolymères

Le PVdF (**Figure 1.9**) est le premier liant qui a été utilisé et est toujours la référence en matière de liant. Il a été choisi pour sa stabilité électrochimique et sa capacité à être dissout dans un solvant organique, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Actuellement, plusieurs facteurs poussent à le remplacer avec, notamment, l'utilisation à grande échelle des batteries dans les véhicules. Des polymères moins coûteux, plus déformables, sans fluore et permettant de meilleures performances électrochimiques sont recherchés. De nombreux homopolymères ont été étudiés comme remplaçants du PVdF. Les polymères avec des groupements secondaires polaires, tels que des nitriles, des acrylates ou des alcools, ont beaucoup attiré l'attention. En

effet, les fonctions polaires peuvent former des ponts hydrogènes avec certains matériaux actifs ou former des interactions avec le collecteur de courant, permettant une meilleure cohésion ou adhésion de l'électrode.^{66, 67} À titre d'exemple pour les fonctions nitriles, le poly(acrylonitrile) (PAN) (**Figure 1.9**) a montré une meilleure tenue en puissance que des électrodes faites avec du PVdF.⁶⁸ La limitation de l'utilisation du PAN vient de sa grande rigidité puisque sa température de transition vitreuse (T_g) se situe au-dessus de la température ambiante et à cela s'ajoute le fait qu'il est semi-cristallin, augmentant sa rigidité.⁶⁹ En ce qui concerne les polymères avec des fonctions acrylates, le poly(méthacrylate de méthyl) (PMMA) a été utilisé (**Figure 1.9**). Grâce à ses groupements polaires, il permet aussi une meilleure cohésion des électrodes au LFP, ce qui conduit à une amélioration de la tenue en cyclage et à l'obtention de capacité plus élevée qu'avec le PVdF.³⁵ Ceci en fait donc un candidat de remplacement intéressant du PVdF.

La recherche s'est aussi concentrée sur les propriétés mécaniques de familles de polymères, comme les thermoplastiques, avec le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE)⁷⁰ afin d'apporter de la flexibilité aux électrodes (**Figure 1.9**).

Enfin, le dernier aspect en faveur du remplacement du PVdF est de ne plus utiliser la NMP et donc de trouver un polymère soluble dans un solvant moins nocif comme l'éthanol ou l'eau. La carboxyméthylcellulose (CMC) est le polymère qui a attiré le plus de recherche (**Figure 1.9**). Ce polymère est soluble dans l'eau et ses propriétés adhésives en font un bon candidat. D'après la littérature, les électrodes ayant le liant CMC présentent une capacité plus élevée et une meilleure tenue en cyclage que celles faites à base de PVdF.⁷¹⁻⁷⁵ Le poly(alcool acrylique) (PAA) (**Figure 1.9**), qui présente un squelette carboné simplifié et les mêmes avantages que la CMC, a lui aussi été étudié. Chong *et al.* ont observé une augmentation des performances en cyclages avec le PAA par rapport au PVdF⁵² et Zhang *et al.* n'ont pas remarqué de perte de capacité avec ce liant sur 200 cycles.⁷⁶ Le poly(alcool vinylique) (PVA) (**Figure 1.9**) est lui aussi soluble dans l'eau. Park *et al.* ont remarqué qu'il forme des ponts hydrogène avec la matière active et aussi avec le collecteur de courant. En résulte, une meilleure cohésion mais aussi une meilleure adhésion au collecteur de courant ce qui s'est avéré bénéfique et a permis d'obtenir des performances en cyclage supérieures par rapport au PVdF.⁷⁷

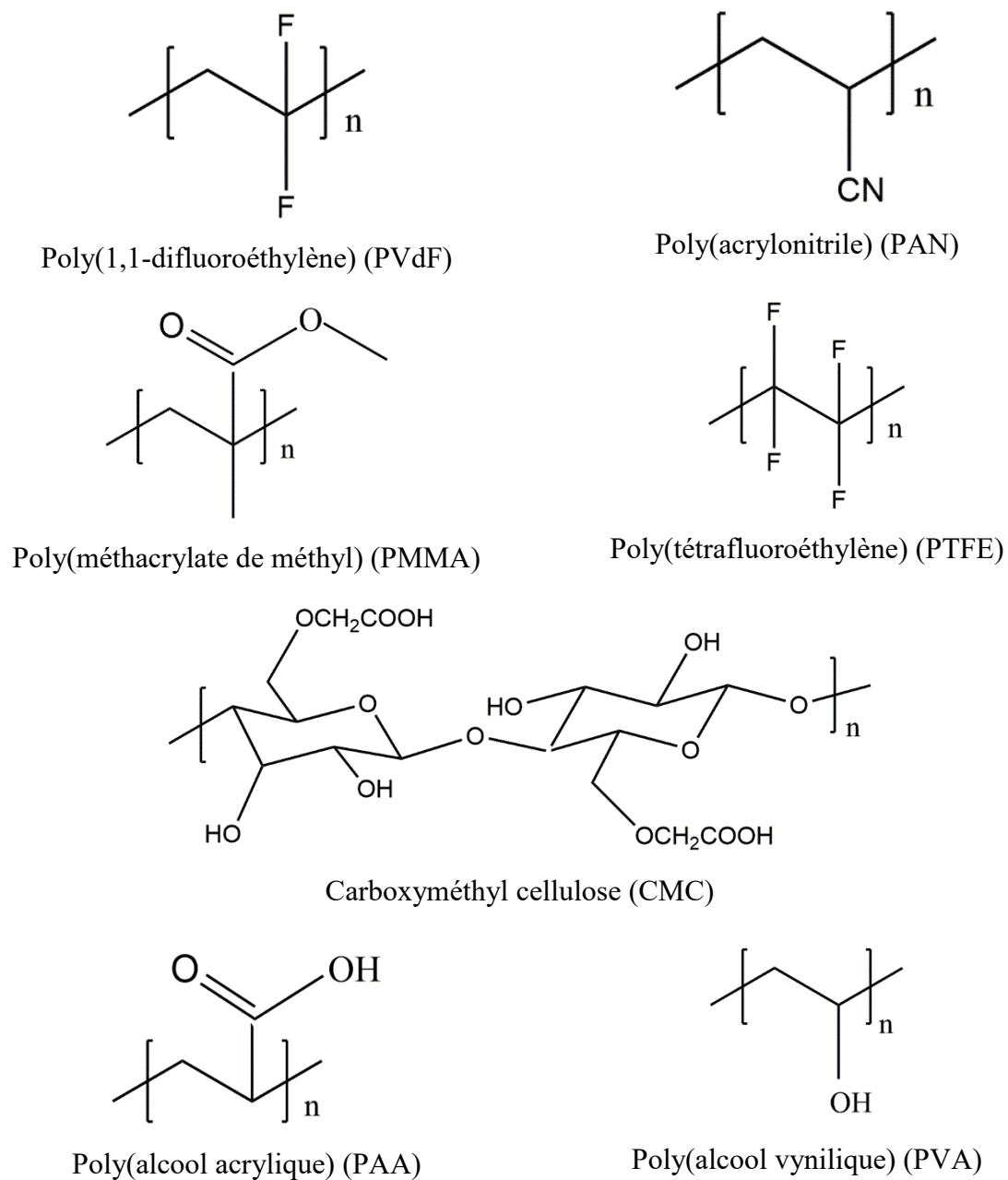


Figure 1.9. Structure chimique d'homopolymères utilisés comme liants d'électrode dans les batteries Li-ion. De gauche à droite et de haut en bas : PVdF, PAN, PMMA, PTFE, CMC, PAA, PVA.

Chaque polymère présente plusieurs des propriétés recherchées mais il est très difficile de trouver un homopolymère qui les rassemble toutes. Il y a donc une volonté d'améliorer le

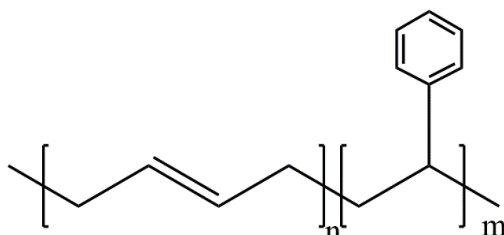
système liant en combinant les avantages de différents polymères provenant de leurs différents groupes fonctionnels en utilisant des copolymères ou des mélanges de polymères.

1.3.2.b Le mélange de polymères

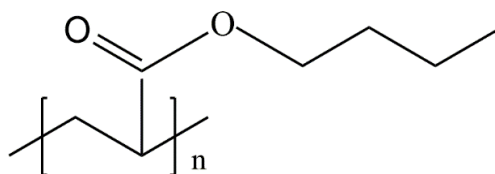
Les mélanges de polymères ont été envisagés dans le but de tirer parti des propriétés spécifiques apportées par chacun des polymères, par exemple la flexibilité d'un côté et l'adhésion de l'autre, et de les coupler. Le polymère qui est souvent utilisé pour les mélanges est le SBR (*Styrene Butadiene Rubber*) (**Figure 1.10**) qui est un élastomère. Il est ainsi un bon candidat pour apporter l'élasticité à l'électrode. Il est d'autant plus attractif qu'il est soluble dans l'eau, ce qui est rare pour un polymère, permettant ainsi de ne plus utiliser de NMP. Le mélange le plus étudié dans la littérature est la combinaison du SBR avec la CMC. Le SBR étant un élastomère et la CMC étant reconnue comme bon adhésif, les propriétés mécaniques et l'adhésion de l'électrode au collecteur de courant sont accrues. La proportion de chacun des polymères impacte directement la morphologie, la porosité et ainsi la capacité de l'électrode.⁷⁸ De plus, avec une même quantité de liant, de meilleures performances en cyclage sont obtenues pour des électrodes SBR / CMC comparativement à celles avec du PVdF.⁷⁹⁻⁸¹ Buqa *et al.* ont montré des performances en cyclage comparables pour des électrodes avec 10% massique (par rapport à la composition totale de l'électrode) de PVdF et 5%p/p / 1%p/p de SBR / CMC, permettant ainsi de diminuer la quantité de liant et donc d'augmenter la quantité de matière active.⁸² Dans ce cas, le mélange de polymère est bénéfique à la formulation de l'électrode. Cependant, des problèmes d'inhomogénéité dans les mélanges de polymères ont souvent été remarqués, ce qui fait que cette approche peut être contre-productive. En effet, mélanger des polymères dépend de l'affinité de ces derniers entre eux.⁷⁸ Chong *et al.* ont constaté la limitation des mélanges en utilisant 2%p/p de SBR avec du PAA et ont obtenu une moins bonne tenue en puissance de leur électrode comparée à celle qui était uniquement formulée avec du PAA.⁵²

Des essais ont aussi été réalisés avec des polyacrylates pour diminuer la cristallinité du PAN ou du PVdF. Lee *et al.* ont mélangé le poly(acrylate de butyle) (PBA) (**Figure 1.10**) avec le PAN et ont pu améliorer la flexibilité de l'électrode ainsi qu'obtenir une adhésion comparable au mélange SBR / CMC. De plus, le mélange PBA / PAN (7 / 3) peut être utilisé avec l'eau comme solvant ce qui est un avantage environnemental.⁸³ D'autres groupes ont, quant à eux,

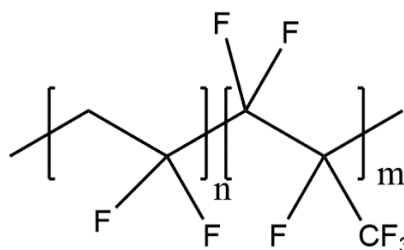
mélangés le poly(1,1-difluoroéthylène-co-hexafluoropropylène) (P(VdF-co-HFP)) (**Figure 1.10**) ou le PVdF avec le PMMA. Avec de tels mélanges, ils ont obtenu de meilleures rétentions de capacité qu'avec du P(VdF-co-HFP) ou PVdF seul comme liant.^{57, 84}



Poly(styrène-co-butadiène) (*Styrene Butadiene Rubber, SBR*)



Poly(acrylate de butyl) (PBA)



Poly(1,1-difluoroéthylène-co-hexafluoropropylène) P(VdF-co-HFP)

Figure 1.10. Structures chimiques des polymères SBR, du PBA et du P(VdF-co-HFP).

Un mélange de polymères avec plusieurs groupements fonctionnels est souvent bénéfique pour la capacité de la batterie. Cependant, il ne faut pas oublier que pour obtenir un mélange de polymères il faut que ceux-ci soient solubles dans le même solvant et aussi miscibles entre eux pour ne pas former deux zones hétérogènes une fois que l'électrode est formulée. De ce fait, faire un mélange peut limiter le choix des polymères. Pour contourner cette limitation, des copolymères sont souvent utilisés comme liants dans les électrodes.

1.3.2.c Les copolymères

Ces composés organiques présentent souvent un bon compromis entre les propriétés des monomères qui les constituent. Plusieurs copolymères ont été reportés dans la littérature comme liants prometteurs.

Un constat fait avec les électrodes au PVdF est leur manque de flexibilité. Pour y remédier le P(VdF-co-HFP) a été utilisé dans les batteries commerciales.^{57, 62} L'introduction du groupement HFP dans son squelette carboné permet de diminuer la cristallinité du PVdF et ainsi de le rendre plus flexible. Toujours dans un but d'amélioration des propriétés mécaniques, les élastomères EPDM (*Ethylene Propylene Diene Monomer*)⁷⁰ et SBR ont été étudiés. En particulier, le SBR est un liant de grand intérêt avec le Si qui connaît une grande variation de volume et permet une meilleure rétention de capacité que le PVdF.^{81, 82}

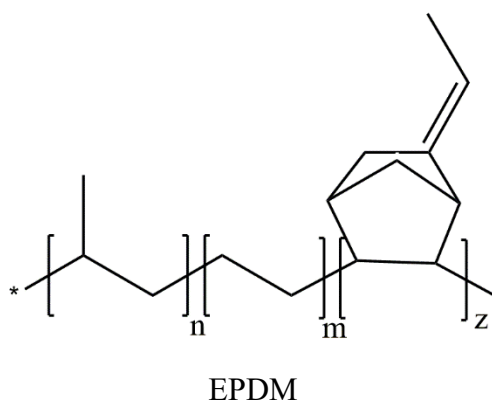


Figure 1.11. Structure du copolymère EPDM (*Ethylene Propylene Diene Monomer*)

Pour rivaliser avec les élastomères, le PAN présente de bons résultats, mais sa haute cristallinité est limitante. Différentes tentatives pour le remplacer par un de ses copolymères ont été faites. Le PMMA ou le PVA ont été utilisés dans le but de diminuer son taux de cristallinité. Le PAN-co-PMMA a été étudié avec du graphite comme matériau actif et il permet de former une interface entre le solide et l'électrolyte qui est plus stable qu'avec le PVdF.⁵¹ Le PVA-PAN greffé a, quant à lui, montré une meilleure rétention de capacité que la même électrode faite avec du PVdF.⁸⁵ En effet, le copolymère PVA-PAN a une T_g plus basse que PVdF et est moins cristallin, ce qui permet une meilleure mobilité des ions lithium.⁸⁶ Ainsi, grâce à l'utilisation de

copolymères il est possible de tirer parti des fonctions nitriles qui sont d'intérêt pour les batteries Li-ion. Dans le projet qui est présenté ici, le polymère liant à base de fonctions nitriles est au cœur de l'étude.

Le polymère liant est un composé d'autant plus crucial pour l'électrode, car ce sont ses propriétés (solubilité principalement, élasticité) qui vont déterminer le type de procédé de fabrication de l'électrode. En plus d'une migration vers un solvant moins toxique, de nouveaux procédés ont vu le jour depuis quelques années. Nous allons ainsi nous intéresser à ces différents procédés de fabrication des électrodes de batteries Li-ion et nous pourrions constater que le polymère liant est au centre de ces techniques.

1.4 Procédés de fabrication des électrodes pour batterie Li-ion

1.4.1 Procédé par voie humide

Industriellement, les électrodes pour batteries Li-ion sont produites par un procédé qui est couramment appelé procédé par voie humide. Il se nomme ainsi car il implique l'utilisation d'un solvant organique, la NMP. Ce dernier est utilisé parce qu'il est capable de dissoudre le polymère liant.

La matière active, les noirs de carbone (CB), les fibres de carbones (CNFs) et le liant, le plus souvent le PVdF, sont mélangés dans la NMP pour obtenir une suspension appelée encre. Plusieurs heures de mélange sont nécessaires pour permettre une bonne dispersion des particules et une homogénéisation de l'encre. Cette dernière est alors enduite à l'épaisseur désirée sur le collecteur de courant qui est une feuille métallique (Cu ou Al) (**Figure 1.12**). La NMP est ensuite évaporée, au four sous vide, afin d'obtenir une électrode poreuse.⁵⁷

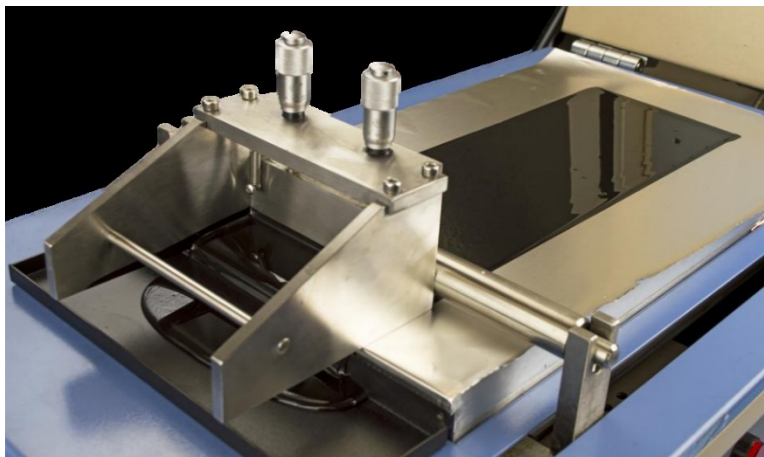


Figure 1.12. Enduction d'une encre sur le collecteur de courant.

Ce procédé présente néanmoins un inconvénient puisqu'il utilise la NMP qui est un solvant cancérigène, mutagène et reprotoxique. Il nécessite donc l'utilisation d'un système de récupération des vapeurs de solvant, ce qui augmente les coûts en énergie mais aussi en instruments.

De nombreux groupes de recherche, académiques et industriels, travaillent à éliminer l'utilisation de la NMP. Depuis plusieurs années, des efforts ont été mis en place pour développer la formulation des électrodes en utilisant des solvants moins nocifs telle que l'eau. Dans ce cas, le procédé de formulation de l'encre est identique à celui décrit précédemment à l'unique différence que la suspension est faite dans l'eau au lieu de la NMP et donc le polymère liant est choisi pour être soluble dans l'eau.⁸⁷⁻⁸⁹ Cependant, la majorité des polymères sont des composés hydrophobes, ce qui limite considérablement le choix du liant. À cela s'ajoute aussi le fait qu'une fois l'électrode fabriquée, il faut qu'elle soit dépourvue de toute trace d'eau pour ne pas réagir avec l'électrolyte (en présence de faible quantité d'eau, LiPF_6 forme du HF qui est toxique) ou le lithium métallique. Pour ces raisons, d'autres alternatives sont recherchées et la plus attractive à ce jour consiste à éliminer tout solvant lors de la formulation de l'électrode.

1.4.2 Procédés sans solvant

Récemment, une nouvelle alternative a vu le jour. Il s'agit de ne plus avoir recours à un solvant pour la formulation des électrodes. Ceci permet de répondre à la problématique des polymères difficilement solubles dans des solvants moins toxiques que la NMP. En éliminant le solvant, le procédé devient avantageux d'un point de vue environnemental mais aussi potentiellement moins coûteux puisque les infrastructures pour traiter les vapeurs de solvant toxiques ne sont plus nécessaires. À ce jour, trois types de procédés sans solvant ont été reportés dans la littérature.

La première alternative au procédé par voie humide a été développée par la compagnie Maxwell Technologies⁹⁰ et a été réutilisée par la suite par d'autres groupes de recherche. Il s'agit du procédé par électrodéposition (ESD, *Electrostatic Spray Deposition*).⁹¹⁻⁹⁵ Pendant le procédé, les particules (matière active, carbones conducteurs et polymère liant sous forme de poudre) sont d'abord mélangées ensemble puis, par l'application d'un haut potentiel (de l'ordre du kV), sont vaporisées dans l'air et déposées sur un collecteur de courant métallique. La dernière étape consiste à presser l'électrode pour obtenir l'épaisseur voulue. Un exemple du procédé utilisé par Al-Shoofy *et al.* est donné à la **Figure 1.13**.⁹² Dans certains cas, une étape supplémentaire de chauffage est ajoutée pour faire fluer le polymère liant afin qu'il puisse assurer une cohésion optimale entre les particules. Un procédé similaire a été envisagé par Parl *et al.* en 2016.⁹⁶ Dans ce cas, un mélange préalable de poudres est réalisé et ensuite les particules sont déposées sur le collecteur de courant par spray mais cette fois le spray est réalisé grâce à un flux d'argon et non un haut voltage. La dernière étape de ce procédé est de presser à chaud l'électrode. Ainsi, ce procédé est très semblable à celui de l'ESD.

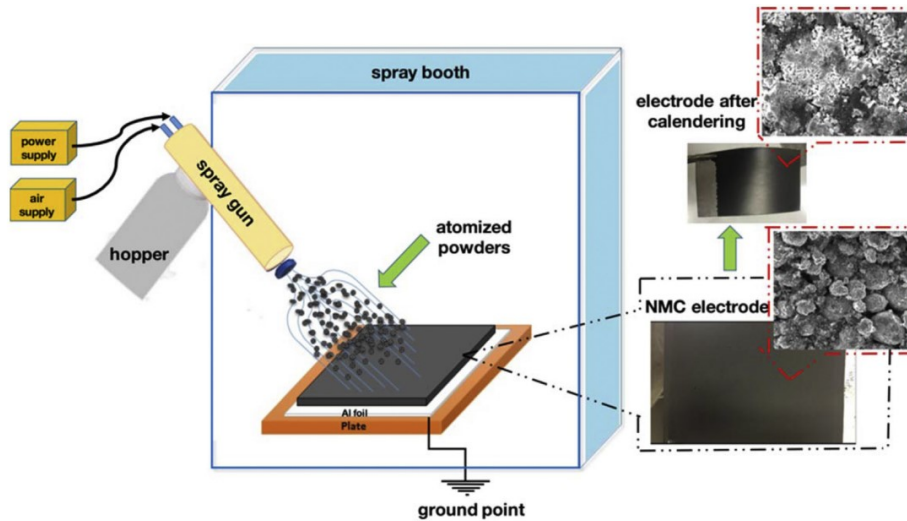


Figure 1.13. Procédé ESD utilisé pour former des électrodes de batteries Li-ion. Image tirée de la publication de Al-Shroofy *et al.*⁹²

La deuxième alternative sans solvant a été publiée par Hippauf *et al.* en 2019⁹⁷ (**Figure 1.14**). Dans leur approche, les poudres (matière active, nano-fibres de carbone (CNFs) et l'électrolyte solide (SE)) sont mélangées dans un mortier à température ambiante. Le polymère liant, PTFE, est ensuite ajouté dans le mortier à chaud puis mélangé. Dans cette technique le PTFE est choisi pour sa capacité à former des fibres et donc lier les particules plutôt que de recouvrir la matière active. Un mélange de haute viscosité est ainsi obtenu et est passé dans un mélangeur externe (deux cylindres tournants et compressants), pour obtenir une électrode à l'épaisseur voulue. Avec ce procédé, des électrodes autosupportées (pas de collecteur de courant) sont obtenues.

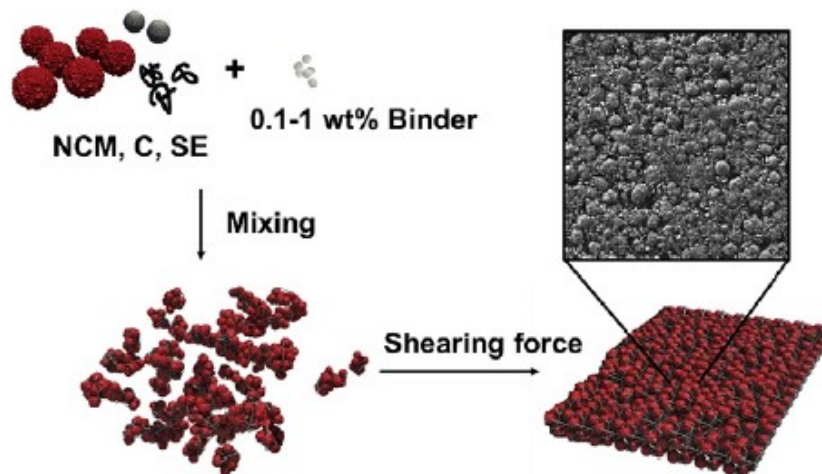


Figure 1.14. Procédé de fabrication d'électrodes utilisé par Hippauf *et al.*⁹⁷

Le dernier type de procédé développé est l'extrusion et a été reporté dans la littérature en 2019. Ce procédé est largement utilisé en plasturgie ou encore pour fabriquer des médicaments.⁹⁸ Sotomayor *et al.*⁹⁹ et Haarmann *et al.*¹⁰⁰ ont tous les deux reportés l'utilisation du procédé d'extrusion pour formuler les électrodes. Cette technique est aussi celle qui a été brevetée par la compagnie Hutchinson en 2013.^{101, 102} Cependant, bien que le procédé de l'extrusion soit identique dans chacune de ces approches, les auteurs ont tous utilisé des méthodes différentes pour obtenir l'électrode finale.

Haarmann *et al.*¹⁰⁰ ont utilisé un procédé par extrusion mais n'ont pourtant pas totalement éliminé la NMP. Ils se sont basés sur les travaux de Dreger *et al.* (2015)¹⁰³ (utilisation de 50% de solvant) et ont diminué la quantité de NMP utilisée (entre 20 et 35%). La méthode utilisée pour formuler leurs électrodes est la suivante : toutes les poudres (matière active, PVdF, noir de carbone (CB) et graphite) sont pré-mixées au turbulot. Le mélange est introduit dans l'extrudeuse et de la NMP est ajoutée. L'utilisation de NMP est nécessaire dans cette approche car le PVdF, qui est utilisé, n'est pas un thermoplastique et n'est pas connu pour être applicable au procédé d'extrusion. Il est semi-cristallin et à une haute température de fusion (T_f) ce qui le rend difficile à utiliser en extrusion.

Sotomayor *et al.*⁹⁹ ont eux aussi recours à l'extrusion de poudres mais cette fois sans aucun solvant. Leur procédé est composé des étapes suivantes : mélange des composés,

extrusion, *debinding* et frittage. La **Figure 1.15** détaille ces différentes étapes. Dans ce procédé, le PVdF est remplacé par un mélange de polymères thermoplastiques (type de polymère connu pour être utilisé en extrusion). Ce mélange est constitué de polypropylène (PP), paraffine et acide stérique (AS) dans les proportions volumiques 50:46:4.¹⁰⁴ Pour accroître la conductivité ionique, de la céramique est aussi ajoutée à la formulation. La matière active, le PP, la paraffine, le AS et la céramique sont introduits dans l'extrudeuse. Un gradient de température est appliqué le long de la double-vis de l'extrudeuse pour faciliter le mélange des espèces. Le mélange est répété trois fois pour maximiser l'homogénéité. Ce mélange est ensuite réduit en copeaux et de nouveau extrudé dans une extrudeuse mono-vis à la sortie de laquelle des films d'épaisseurs variables sont obtenus. Le mélange de polymères est ensuite décomposé pour être retiré de l'électrode (étape de *debinding*). Une double étape de chauffage, dans le n-heptane, est nécessaire pour réaliser la décomposition de ces polymères. Le vide, laissé par les polymères, crée des pores dans l'électrode. Enfin, les électrodes sont frittées à hautes températures afin que les particules se soudent entre elles, sans toutefois dépasser leur température de fusion.

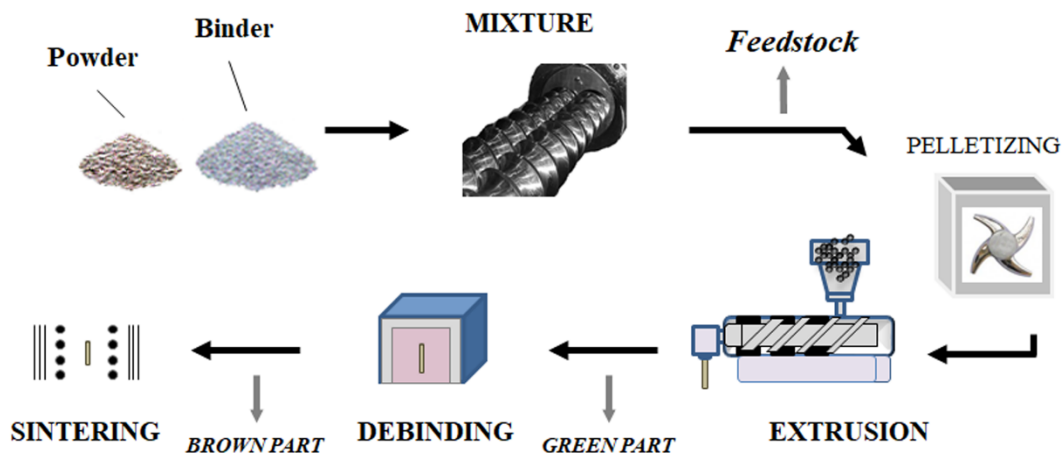


Figure 1.15. Procédé de fabrication d'électrodes par extrusion. Tirée de la publication de Sotomayor *et al.*⁹⁹

Enfin le dernier procédé de fabrication d'électrode a été développé par Hutchinson et a été utilisé dans les travaux présentés dans cette thèse.^{101, 102} Dans ce cas, une extrudeuse ou un

mélangeur interne (pour l'échelle laboratoire) (**Figure 1.16**) peuvent être utilisés. Nous ferons référence à ce procédé comme étant un procédé par voie fondue. Chacun de ces appareils est composé d'une ou deux vis et peut être monté en température. Comme dans l'approche de Sotomayor *et al.* ce procédé requière un changement de liant car le PVdF ne peut être utilisé dans la formulation de l'électrode.

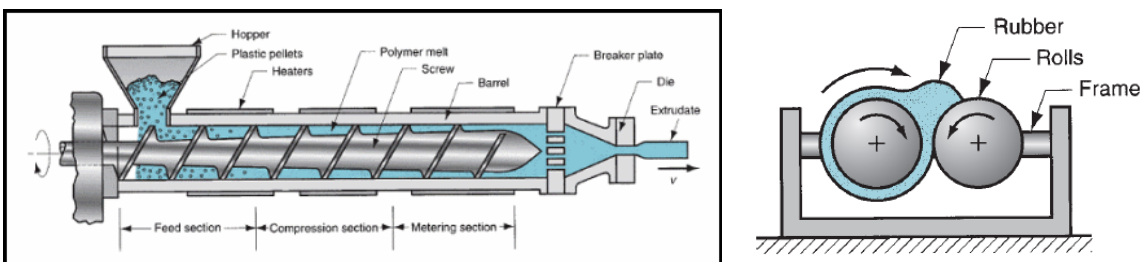


Figure 1.16. Extrudeuse uni-vis (gauche) et mélangeur interne (droite) utilisé pour la formulation d'électrode sans solvant dans le cadre de ce projet.

Les différents matériaux utilisés sont la matière active, des CB et des CNFs. Pour assurer une quantité de polymère suffisante à la dispersion des particules et l'obtention d'un composite uniforme, un autre polymère que le liant est ajouté. Son rôle est uniquement d'avoir une quantité de matière dispersive plus importante pour pouvoir utiliser le mélangeur interne/l'extrudeuse. La matrice polymère est donc constituée de ce polymère (PPA, *polymeric processing aid*) et du liant de l'électrode, l'élastomère HNBR (*Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber*) pour les travaux présentés dans cette thèse. En premier lieu, les polymères sont introduits dans le mélangeur interne chauffant et sont mélangés entre eux. La température est choisie inférieure à la température de dégradation des polymères et supérieure à la température ambiante pour que la matrice soit assez déformable (état fondu). Une fois l'obtention d'un mélange polymérique homogène, les particules (matière active et carbones) sont introduites. Grâce à la rotation des vis, entraînant des hautes forces de cisaillement, les particules sont incorporées petit à petit dans la matrice polymère. En sortie du mélangeur interne ou de l'extrudeuse, un composite polymère est récupéré pour être mis en forme. Il est laminé avec un mélangeur ouvert pour obtenir un film d'épaisseur souhaitée (**Figure 1.17**). Le film composite est ensuite plaqué sur le collecteur de

courant par pression et à chaud. Pour finir, comme dans le cas du procédé de Sotomayor *et al.* le PPA est éliminé. Cependant, à la place d'utiliser un solvant toxique, un simple traitement thermique permet de décomposer le PPA et ainsi de créer de la porosité dans l'électrode.

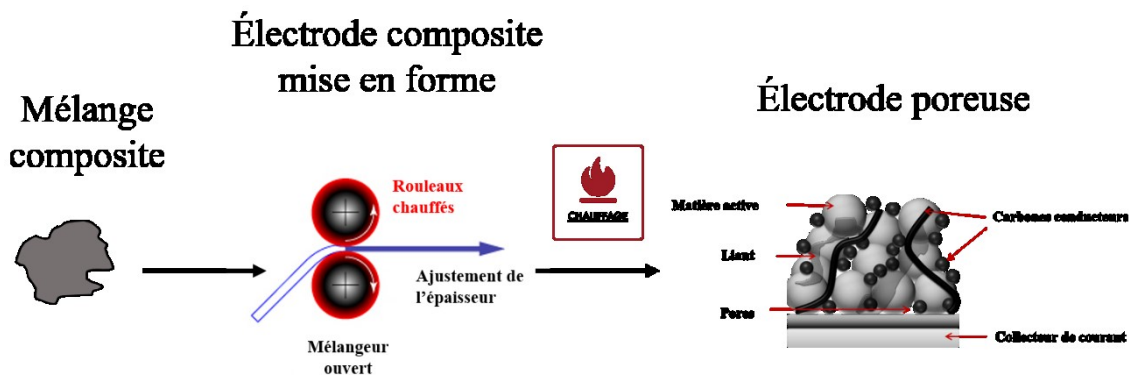


Figure 1.17. Étape de mise en forme de l'électrode composite avec le mélangeur ouvert. L'électrode composite est passée entre les deux cylindres pour en diminuer l'épaisseur grâce à la température et la pression. La dernière étape est le chauffage pour créer la porosité dans l'électrode.

Hutchinson est le partenaire industriel avec lequel ce projet de recherche a été réalisé. L'utilisation du procédé par extrusion a été la base des travaux qui seront présentés dans ce mémoire de thèse. En effet, ce type d'appareil requière l'utilisation de polymère thermosensible tels que les élastomères ou les thermoplastiques. Il y a donc un enjeu crucial de s'intéresser aux polymères qui peuvent jouer le rôle de liant dans une électrode pour batterie et être utilisable avec ce nouveau procédé de fabrication. C'est sur cet aspect particulier que porte cette thèse.

1.5 Motivation du projet de recherche

Ce projet a été conçu dans une optique de développer un procédé de fabrication des électrodes moins polluant avec l'élimination du solvant toxique, la NMP et ainsi d'augmenter la pénétration des véhicules électriques sur le marché. Un projet de recherche, impliquant plusieurs professeurs, post-doctorants et étudiants a ainsi vu le jour entre l'Université de Montréal et Hutchinson. Cette entreprise a développé le nouveau procédé de fabrication des

électrodes de batteries Li-ion sans solvant qui a été décrit précédemment. Après avoir envisagé plusieurs polymères pour fabriquer les électrodes, le polymère liant le plus prometteur a été HNBR (**Figure 1.18**). Son attrait pour l'utilisation repose sur sa mise en forme par voie fondue, sa tenue à haute température et ses propriétés élastiques. Cependant ce polymère n'a jamais été utilisé dans les batteries ni dans aucun autre système électrochimique. Le HNBR est connu pour des applications dans l'industrie automobile en tant que joint principalement ou encore comme courroie, des domaines très différents de celui envisagé dans ce projet de recherche.

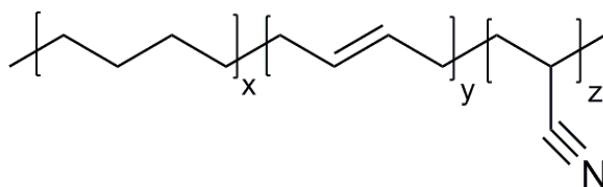


Figure 1.18. Structure du HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber), polymère étudié dans cette thèse.

Son comportement, autant face au procédé (comportement avec les autres composants de l'électrode) que dans une batterie, est donc totalement inconnu. Mon projet de recherche porte ainsi sur l'étude et l'utilisation du HNBR dans un système électrochimique. Les différents aspects étudiés sont les suivants : Quel est le comportement du HNBR face au traitement thermique utilisé pour la dégradation du PPA ? Est-ce que le HNBR est utilisable dans un système électrochimique comme les batteries ? Soulevant ainsi la question de stabilité électrochimique ou d'adhésion/cohésion de l'électrode. Et enfin quel est l'impact de sa structure chimique sur les performances de la batterie ?

1.6 Méthodologie

Dans ce contexte de nouveau procédé et de nouveau liant pour les électrodes, le projet présenté dans ce manuscrit s'est concentré sur l'étude du HNBR. Il s'est axé sur la compréhension de manière fondamentale du nouveau système mis en place et sur la vérification de la possibilité d'utiliser le HNBR comme liant d'électrode pour batterie Li-ion.

Après cette introduction générale et un Chapitre 2 rapportant les principales techniques expérimentales utilisées lors de mes travaux, la suite de ce mémoire de thèse présentera quatre articles issus de ces travaux. Le chapitre 3 repose sur l'étude du traitement thermique, appliqué lors de la dégradation du PPA, sur le HNBR. Dans cet article, plusieurs traitements thermiques, ainsi que plusieurs compositions de HNBR ont été envisagés. Les propriétés physiques et chimiques du HNBR ont ainsi été analysées afin de déterminer quelle fonction (nitrile ou insaturation) était principalement impactée par le traitement thermique. Il a ainsi été conclu que le traitement thermique sous O₂ à des températures supérieures à 200 °C conduit à la réticulation du HNBR par les fonctions nitriles. Le chapitre 4 porte sur l'utilisation du HNBR réticulé en tant que liant dans des électrodes formulées par le procédé par voie humide. Cette approche a été nécessaire pour pouvoir comparer le HNBR avec le polymère de référence, le PVdF. Dans cet article nous avons alors constaté que le HNBR est inerte électrochimiquement, qu'il apporte adhésion et cohésion aux électrodes, qu'il permet aux électrodes une bonne tenue en puissance et enfin que la capacité obtenue est semblable à celle d'électrodes faites avec du PVdF. Une fois le comportement du HNBR connu, tant en température que dans un système électrochimique, nous sommes revenus au nouveau procédé de fabrication des électrodes. L'article qui fait l'objet du chapitre 5 porte sur l'utilisation du HNBR en tant que liant d'électrodes formulées avec le procédé par voie fondue. Enfin, le chapitre 6 s'intéresse aux interactions entre les fonctions polaires nitriles du HNBR et les ions lithium de l'électrolyte. Dans cet article, la concentration du sel ainsi que la composition en nitriles du HNBR sont variées pour comprendre les interactions entre les fonctions nitriles et les ions Li⁺. Le solvant de l'électrolyte est aussi investigué pour comprendre les différents types d'interactions mis en jeu dans ce système. Il a été observé qu'un taux élevé de nitriles est bénéfique pour avoir une meilleure conductivité ionique, un coefficient de diffusion des ions lithium plus élevé et un nombre de transport t⁺ élevé. L'ensemble de ce travail se termine par une conclusion générale, complétée par des perspectives possibles pour la poursuite de cette étude.

1.7 Références

1. Oreskes, N., The scientific consensus on climate change. *Science* **2004**, *306* (5702), 1686-1686.

2. IPCC *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]*; Geneva, Switzerland, 2014; p 151.
3. IEA, CO₂ emissions statistics. <https://www.iea.org/statistics/co2emissions/> (consulté le 28-10-2019).
4. IEA, Global Energy & CO₂ Status Report. <https://www.iea.org/geco/electricity/> (consulté le 30-08-2019).
5. IEA, Energy efficiency Statistics. <https://www.iea.org/statistics/efficiency/> (consulté le 21-08-2019).
6. IEA, Transport. <https://www.iea.org/tcep/transport/> (consulté le 03-09-2019).
7. Tarascon, J.-M. In *Volta to Li-ion and Beyond*, Conférence annuelle SMETS Chair, Université Catholique de Louvain, Belgique, 2016.
8. Martins, G. F., Why the Daniell cell works! *J. Chem. Educ.* **1990**, 67 (6), 482.
9. Tarascon, J.-M., Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs. http://www.college-de-france.fr/media/jean-marie-tarascon/UPL51353_courshistoirefinal_Tarascon.pdf (consulté le 05-07-2019).
10. Chan, C. C., The state of the art of electric, hybrid, and fuel cell vehicles. *Proceedings of the IEEE* **2007**, 95 (4), 704-718.
11. Armand, M.; Tarascon, J.-M., Building better batteries. *Nature* **2008**, 451 (7179), 652.
12. Ragone, D. V., Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. SAE International: 1968.
13. Whittingham, M. S., Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **1976**, 192 (4244), 1126-1127.
14. Mizushima, K.; Jones, P.; Wiseman, P.; Goodenough, J. B., Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (6), 783-789.
15. A. Yoshino, K. J., T. Nakashima, Japanese Patent 1989293 (issued 1985/5/10) 1985.
16. Nagaura, T.; Tozawa, K., Progress in batteries and solar cells. *JEC Press* **1990**, 9, 209.
17. Budde-Meiwes, H.; Drillkens, J.; Lunz, B.; Muennix, J.; Rothgang, S.; Kowal, J.; Sauer, D. U., A review of current automotive battery technology and future prospects. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D* **2013**, 227 (5), 761-776.

18. Blomgren, G. E., The development and future of lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (1), A5019-A5025.
19. Voelker, P., Trace degradation analysis of lithium-ion battery components. *R&D Magazine* **2014**.
20. Scrosati, B., Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (15-16), 2461-2466.
21. Goodenough, J. B.; Park, K.-S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167-1176.
22. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* **2009**, *22* (3), 587-603.
23. Stephan, A. M., Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42* (1), 21-42.
24. Cheng, X.; Pan, J.; Zhao, Y.; Liao, M.; Peng, H., Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (7), 1702184.
25. Du, Z.; Su, Y.; Qu, Y.; Zhao, L.; Jia, X.; Mo, Y.; Yu, F.; Du, J.; Chen, Y., A mechanically robust, biodegradable and high performance cellulose gel membrane as gel polymer electrolyte of lithium-ion battery. *Electrochim. Acta* **2019**, *299*, 19-26.
26. Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L., Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2018**, *389*, 198-213.
27. Bachman, J. C.; Muy, S.; Grimaud, A.; Chang, H.-H.; Pour, N.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P., Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.* **2015**, *116* (1), 140-162.
28. Wang, Y.; Zhong, W. H., Development of Electrolytes towards Achieving Safe and High-Performance Energy-Storage Devices: A Review. *ChemElectroChem* **2015**, *2* (1), 22-36.
29. Marcinek, M.; Syzdek, J.; Marczewski, M.; Piszcz, M.; Niedzicki, L.; Kalita, M.; Plewa-Marczewska, A.; Bitner, A.; Wiczorek, P.; Trzeciak, T., Electrolytes for Li-ion transport—review. *Solid State Ionics* **2015**, *276*, 107-126.
30. Han, S., A salient effect of density on the dynamics of nonaqueous electrolytes. *Scientific reports* **2017**, *7*, 46718.

31. Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H.-J., Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim. Acta* **2004**, *50* (2-3), 247-254.
32. Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3243-3262.
33. Schmuck, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M., Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy* **2018**, *3* (4), 267.
34. Jow, T. R.; Xu, K.; Borodin, O.; Ue, M., *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*. Springer: 2014; Vol. 58.
35. Nguyen, V. H.; Wang, W. L.; Jin, E. M.; Gu, H.-B., Impacts of different polymer binders on electrochemical properties of LiFePO₄ cathode. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *282*, 444-449.
36. Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G., Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (11), 3004-3010.
37. Taracson, J.; Armand, M., Issues and challenges facing lithium ion batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
38. Yao, K. P.; Okasinski, J. S.; Kalaga, K.; Shkrob, I. A.; Abraham, D. P., Quantifying lithium concentration gradients in the graphite electrode of Li-ion cells using operando energy dispersive X-ray diffraction. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (2), 656-665.
39. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., Zero-strain insertion material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (5), 1431-1435.
40. Ashuri, M.; He, Q.; Shaw, L. L., Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale* **2016**, *8* (1), 74-103.
41. Pillot, C., The rechargeable battery market and main trends 2016–2025. *Paris: Avicenne Energy* **2017**.
42. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Charest, P.; Rodrigues, I.; Mauger, A.; Julien, C. M., Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources* **2011**, *196* (8), 3949-3954.

43. Takami, N.; Inagaki, H.; Kishi, T.; Harada, Y.; Fujita, Y.; Hoshina, K., Electrochemical kinetics and safety of 2-volt class Li-ion battery system using lithium titanium oxide anode. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (2), A128-A132.
44. Lee, J. K.; Oh, C.; Kim, N.; Hwang, J.-Y.; Sun, Y.-K., Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (15), 5366-5384.
45. Ryu, J.; Hong, D.; Lee, H.-W.; Park, S., Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications. *Nano Res.* **2017**, *10* (12), 3970-4002.
46. Hertzberg, B.; Alexeev, A.; Yushin, G., Deformations in Si– Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (25), 8548-8549.
47. Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (1), 31.
48. Wu, H.; Yu, G.; Pan, L.; Liu, N.; McDowell, M. T.; Bao, Z.; Cui, Y., Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1943.
49. Jeong, Y. K.; Kwon, T.-w.; Lee, I.; Kim, T.-S.; Coskun, A.; Choi, J. W., Hyperbranched β -cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 864-870.
50. Kwon, T.-w.; Jeong, Y. K.; Deniz, E.; AlQaradawi, S. Y.; Choi, J. W.; Coskun, A., Dynamic cross-linking of polymeric binders based on host–guest interactions for silicon anodes in lithium ion batteries. *ACS Nano* **2015**, *9* (11), 11317-11324.
51. Zhang, S.; Jow, T., Study of poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as binder for graphite anode and LiMn₂O₄ cathode of Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2002**, *109* (2), 422-426.
52. Chong, J.; Xun, S.; Zheng, H.; Song, X.; Liu, G.; Ridgway, P.; Wang, J. Q.; Battaglia, V. S., A comparative study of polyacrylic acid and poly (vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO₄ electrodes and cells. *J. Power Sources* **2011**, *196* (18), 7707-7714.
53. Sun, Y.-K.; Myung, S.-T.; Park, B.-C.; Prakash, J.; Belharouak, I.; Amine, K., High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (4), 320.

54. Andre, D.; Kim, S.-J.; Lamp, P.; Lux, S. F.; Maglia, F.; Paschos, O.; Stiaszny, B., Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (13), 6709-6732.
55. Myung, S.-T.; Maglia, F.; Park, K.-J.; Yoon, C. S.; Lamp, P.; Kim, S.-J.; Sun, Y.-K., Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: achievements and perspectives. *ACS Energy Lett.* **2016**, *2* (1), 196-223.
56. Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Han, Z.-J.; Shimomura, K.; Yui, H.; Katayama, Y.; Miura, T., Comparative study of sodium polyacrylate and poly (vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *116* (1), 1380-1389.
57. Choi, N.-S.; Lee, Y.-G.; Park, J.-K., Effect of cathode binder on electrochemical properties of lithium rechargeable polymer batteries. *J. Power Sources* **2002**, *112* (1), 61-66.
58. Chen, L.; Xie, X.; Xie, J.; Wang, K.; Yang, J., Binder effect on cycling performance of silicon/carbon composite anodes for lithium ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36* (10), 1099-1104.
59. Huang, Y.-H.; Goodenough, J. B., High-rate LiFePO₄ lithium rechargeable battery promoted by electrochemically active polymers. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (23), 7237-7241.
60. Gao, X.-W.; Wang, J.-Z.; Chou, S.-L.; Liu, H.-K., Synthesis and electrochemical performance of LiV₃O₈/polyaniline as cathode material for the lithium battery. *J. Power Sources* **2012**, *220*, 47-53.
61. Chou, S.-L.; Pan, Y.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X., Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (38), 20347-20359.
62. Gören, A.; Costa, C.; Silva, M. M.; Lanceros-Mendez, S., Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO₄ based cathodes. *Solid State Ionics* **2016**, *295*, 57-64.
63. Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M., Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of binder chemistry on cycling stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (5), A76-A80.

64. Yoo, M.; Frank, C. W.; Mori, S., Interaction of poly (vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (4), 850-861.
65. Srivastava, S.; Schaefer, J. L.; Yang, Z.; Tu, Z.; Archer, L. A., 25th anniversary article: polymer-particle composites: phase stability and applications in electrochemical energy storage. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (2), 201-234.
66. Luo, L.; Xu, Y.; Zhang, H.; Han, X.; Dong, H.; Xu, X.; Chen, C.; Zhang, Y.; Lin, J., Comprehensive understanding of high polar polyacrylonitrile as an effective binder for Li-ion battery nano-Si anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (12), 8154-8161.
67. Shen, L.; Shen, L.; Wang, Z.; Chen, L., In situ thermally cross-linked polyacrylonitrile as binder for high-performance silicon as lithium ion battery anode. *ChemSusChem* **2014**, *7* (7), 1951-1956.
68. Gong, L.; Nguyen, M. H. T.; Oh, E.-S., High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, *29*, 45-47.
69. Andrews, R.; Kimmel, R., Solid state structure and glass transitions in polyacrylonitrile: The hetero-bonded solid state. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1965**, *3* (3), 167-169.
70. Megahed, S.; Ebner, W., Lithium-ion battery for electronic applications. *J. Power Sources* **1995**, *54* (1), 155-162.
71. Munao, D.; Van Erven, J.; Valvo, M.; Garcia-Tamayo, E.; Kelder, E., Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (16), 6695-6702.
72. Li, J.; Wang, J.; Wexler, D.; Shi, D.; Liang, J.; Liu, H.; Xiong, S.; Qian, Y., Simple synthesis of yolk-shelled ZnCo₂O₄ microspheres towards enhancing the electrochemical performance of lithium-ion batteries in conjunction with a sodium carboxymethyl cellulose binder. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (48), 15292-15299.
73. Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Zhong, C.; Rahman, M.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X., A facile route to carbon-coated SnO₂ nanoparticles combined with a new binder for enhanced cyclability of Li-ion rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (28), 7519-7524.
74. Xu, J.; Chou, S.-L.; Gu, Q.-f.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X., The effect of different binders on electrochemical properties of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material in lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 172-178.

75. Lestriez, B.; Bahri, S.; Sandu, I.; Roué, L.; Guyomard, D., On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (12), 2801-2806.
76. Zhang, Z.; Zeng, T.; Qu, C.; Lu, H.; Jia, M.; Lai, Y.; Li, J., Cycle performance improvement of LiFePO₄ cathode with polyacrylic acid as binder. *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 440-444.
77. Park, H.-K.; Kong, B.-S.; Oh, E.-S., Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (10), 1051-1053.
78. Li, C.-C.; Wang, Y.-W., Importance of binder compositions to the dispersion and electrochemical properties of water-based LiCoO₂ cathodes. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 204-210.
79. Zuo, P.; Yang, W.; Cheng, X.; Yin, G., Enhancement of the electrochemical performance of silicon/carbon composite material for lithium ion batteries. *Ionics* **2011**, *17* (1), 87-90.
80. Yabuuchi, N.; Kinoshita, Y.; Misaki, K.; Matsuyama, T.; Komaba, S., Electrochemical properties of LiCoO₂ electrodes with latex binders on high-voltage exposure. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (4), A538-A544.
81. Liu, W.-R.; Yang, M.-H.; Wu, H.-C.; Chiao, S.; Wu, N.-L., Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (2), A100-A103.
82. Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Veit, C.; Novák, P., Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**, *161* (1), 617-622.
83. Lee, J.-T.; Chu, Y.-J.; Peng, X.-W.; Wang, F.-M.; Yang, C.-R.; Li, C.-C., A novel and efficient water-based composite binder for LiCoO₂ cathodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2007**, *173* (2), 985-989.
84. Wang, Y.; Zheng, H.; Qu, Q.; Zhang, L.; Battaglia, V. S.; Zheng, H., Enhancing electrochemical properties of graphite anode by using poly (methylmethacrylate)-poly (vinylidene fluoride) composite binder. *Carbon* **2015**, *92*, 318-326.
85. Tanaka, S.; Narutomi, T.; Suzuki, S.; Nakao, A.; Oji, H.; Yabuuchi, N., Acrylonitrile-grafted poly (vinyl alcohol) copolymer as effective binder for high-voltage spinel positive electrode. *J. Power Sources* **2017**, *358*, 121-127.

86. Hu, S.; Li, Y.; Yin, J.; Wang, H.; Yuan, X.; Li, Q., Effect of different binders on electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode material in lithium ion batteries. *Chem. Eng. J.* **2014**, *237*, 497-502.
87. Ling, M.; Qiu, J.; Li, S.; Zhao, H.; Liu, G.; Zhang, S., An environmentally benign LIB fabrication process using a low cost, water soluble and efficient binder. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11543-11547.
88. Lee, J.-H.; Lee, S.; Paik, U.; Choi, Y.-M., Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance. *J. Power Sources* **2005**, *147* (1-2), 249-255.
89. Courtel, F. M.; Niketic, S.; Duguay, D.; Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I. J., Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (4), 2128-2134.
90. Duong, H.; Suszko, A.; Feigenbaum, H. In *Dry Electrode Process Technology*, Meeting Abstracts, The Electrochemical Society: 2016; pp 475-475.
91. Ludwig, B.; Zheng, Z.; Shou, W.; Wang, Y.; Pan, H., Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-ion Batteries. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 23150.
92. Al-Shroofy, M.; Zhang, Q.; Xu, J.; Chen, T.; Kaur, A. P.; Cheng, Y.-T., Solvent-free dry powder coating process for low-cost manufacturing of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2017**, *352*, 187-193.
93. Zhu, C.; Fu, Y.; Yu, Y., Designed Nanoarchitectures by Electrostatic Spray Deposition for Energy Storage. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (1), 1803408.
94. Wang, M.; Hu, J.; Wang, Y.; Cheng, Y.-T., The Influence of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Binder Properties on LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂ (NMC) Electrodes Made by a Dry-Powder-Coating Process. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (10), A2151-A2157.
95. Liu, J.; Ludwig, B.; Liu, Y.; Zheng, Z.; Wang, F.; Tang, M.; Wang, J.; Wang, J.; Pan, H.; Wang, Y., Scalable Dry Printing Manufacturing to Enable Long-Life and High Energy Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater. Technol.* **2017**, *2* (10), 1700106.
96. Park, D.-W.; Cañas, N. A.; Wagner, N.; Friedrich, K. A., Novel solvent-free direct coating process for battery electrodes and their electrochemical performance. *J. Power Sources* **2016**, *306*, 758-763.

97. Hippauf, F.; Schumm, B.; Doerfler, S.; Althues, H.; Fujiki, S.; Shiratsushi, T.; Tsujimura, T.; Aihara, Y.; Kaskel, S., Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach. *Energy Storage Mater.* **2019**.
98. Saerens, L.; Dierickx, L.; Lenain, B.; Vervaet, C.; Remon, J. P.; De Beer, T., Raman spectroscopy for the in-line polymer–drug quantification and solid state characterization during a pharmaceutical hot-melt extrusion process. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2011**, *77* (1), 158-163.
99. Voillequin, B.; Ayme-Perrot, D.; Dufour, B.; Sonntag, P., Anode for a cell of a lithium-ion battery, its manufacturing process and the battery incorporating it. Google Patents: 2015.
100. Voillequin, B.; Ayme-Perrot, D.; Dufour, B.; Sonntag, P., Cathode for a cell of a lithium-ion battery, its manufacturing process and the battery incorporating it. Google Patents: 2016.
101. Dreger, H.; Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A., Discontinuous and continuous processing of low-solvent battery slurries for lithium nickel cobalt manganese oxide electrodes. *J. Electron. Mater.* **2015**, *44* (11), 4434-4443.
102. Haarmann, M.; Haselrieder, W.; Kwade, A., Extrusion-Based Processing of Cathodes: Influence of Solid Content on Suspension and Electrode Properties. *Energy Technol.*, 1801169.
103. Jardiel, T.; Sotomayor, M. E.; Levenfeld, B.; Várez, A., Optimization of the Processing of 8-YSZ Powder by Powder Injection Molding for SOFC Electrolytes. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2008**, *5* (6), 574-581.
104. Sotomayor, M. E.; de la Torre-Gamarra, C.; Levenfeld, B.; Sanchez, J.-Y.; Varez, A.; Kim, G.-T.; Varzi, A.; Passerini, S., Ultra-thick battery electrodes for high gravimetric and volumetric energy density Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2019**, *437*, 226923.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

2.1 Préparation des films de HNBR

Tous les travaux présentés dans cette thèse se rapportent à l'utilisation du polymère HNBR, utilisé soit comme liant d'électrode ou soit comme électrolyte gel polymère. À toute fin pratique et pour éviter de revenir sur cet aspect tout au long de ce document, la fabrication des films et le traitement thermique qu'ils ont subi, avant toute application du HNBR dans un système pour batterie Li-ion, sont présentés ici.

Tel qu'obtenu, le HNBR se présente sous forme de solide (**Figure 2.1**). Pour des questions d'homogénéité et de reproductibilité, l'exploitation du HNBR sous forme de film a été choisie. Pour faire ces films, le HNBR est dissout dans de la NMP à une concentration de 10% massique. La solution est disposée dans des coupelles d'aluminium où la quantité peut être ajustée pour jouer sur l'épaisseur du film résultant. Les coupelles sont ensuite chauffées à environ 60 °C pendant quelques jours (sous hotte). Une fois la NMP évaporée, le film est sec et il peut être décollé et récupéré pour subir un traitement thermique. Les films sont placés dans un four, sous air, pendant 90 min à 240 °C dans le but d'être thermiquement réticulés. L'impact du traitement thermique sur le HNBR a été étudié plus en détail et fait l'objet du Chapitre 3. C'est à la suite de cette étude que le traitement thermique a été trouvé optimal avec les conditions précédemment citées.

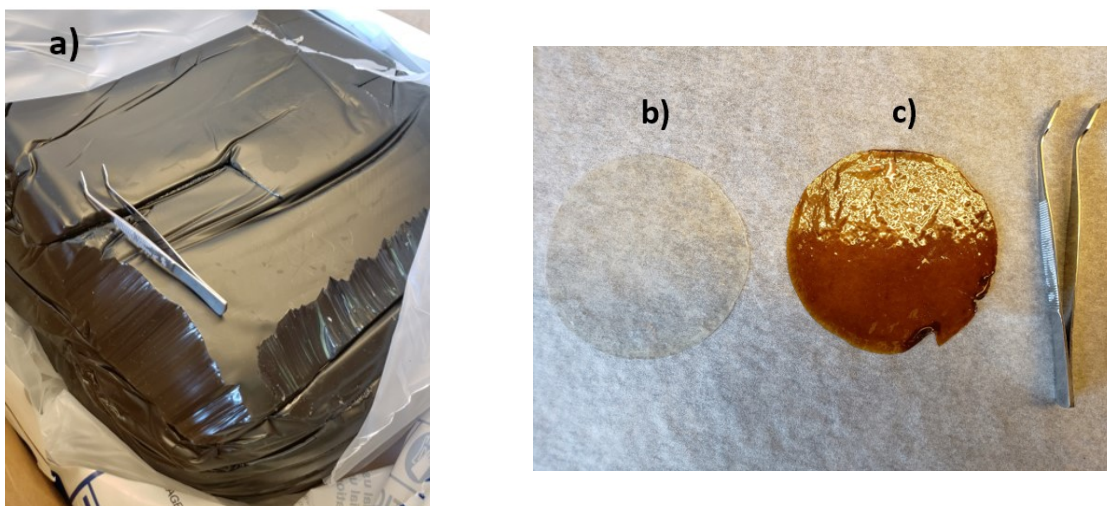


Figure 2.1. a) HNBR tel qu'obtenu sous forme de bloc; b) film de HNBR après évaporation de solvant et c) film de HNBR après un traitement thermique à 240 C pendant 90 min.

2.2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge repose sur la génération de transitions vibrationnelles des groupements présents dans une molécule par un faisceau infrarouge. Ces transitions vibrationnelles, de l'état fondamental à un état excité, entraînent la vibration des liens chimiques qui se traduit par une bande d'absorption caractéristique de la liaison. Cette technique est donc utilisée pour déterminer les groupements chimiques présents dans des molécules organiques. La spectroscopie infrarouge peut être réalisée par transmission ou par réflexion. Seulement la technique par réflexion sera détaillée par la suite car c'est celle-ci qui a été choisie pour les analyses présentées dans cette thèse.

La technique de réflexion totale atténuée, ATR (*Attenuated Total Reflectance*) consiste en un faisceau de lumière infrarouge passant par un cristal ayant un indice de réfraction élevé (diamant ou Si dans notre cas). Dans des conditions d'angle critique, le faisceau est totalement réfléchi à l'interface cristal-échantillon. Cependant, si l'échantillon absorbe, une infime partie du faisceau pénètre dans les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon (onde évanescente) ce qui, après les différentes réflexions successives du faisceau par le cristal, diminue l'intensité du faisceau incident. Le faisceau en sorti du cristal est ensuite détecté ce qui

permet de recueillir de l'information sur l'échantillon qui est à la surface du cristal. Ce principe est décrit par la **Figure 2.2**. Le signal obtenu est ensuite traité par transformée de Fourier pour obtenir la transmittance $T = I / I_0$. L'absorbance est calculée à partir de la transmittance : $A = \log(I_0 / I)$. Pour chaque longueur d'onde, la transmittance (ou l'absorbance) est calculée et est représentée sous forme de spectre.

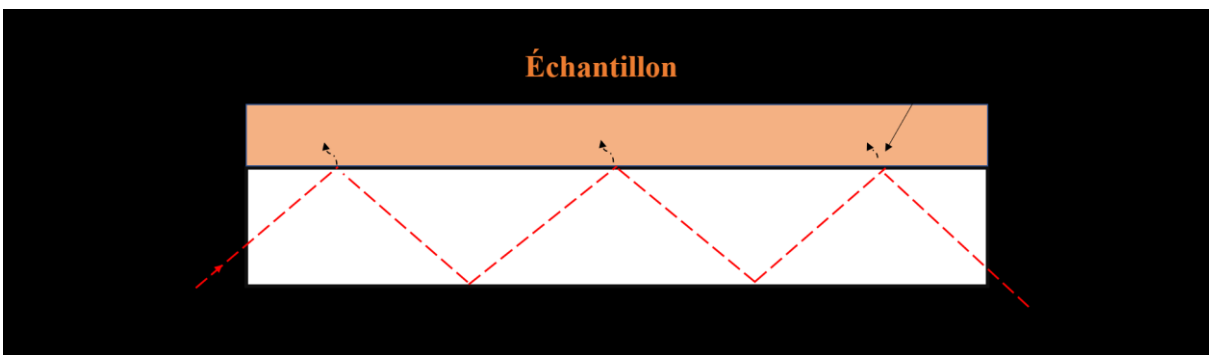


Figure 2.2. Principe de fonctionnement de l'ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

Dans cette thèse, la spectrométrie IR est utilisée pour deux raisons. La première est de suivre l'apparition de nouvelles fonctions sur le polymère HNBR suite à différents traitements thermiques (Chapitre 3). La seconde, pour observer les interactions entre les fonctions nitriles de ce même polymère et les ions lithium (Chapitre 6).

Deux types de spectromètres infrarouges ont été utilisés en mode ATR au cours des travaux de cette thèse. Dans le Chapitre 3, un spectromètre Alpha-P de TA Instrument avec un cristal de diamant a été employé. Dans le Chapitre 6, un spectromètre Vertex 70 de Bruker Optics avec un cristal de silicium a été requis pour pouvoir déterminer, avec un minimum de bruit, l'absorption caractéristique de la vibration élongationnelle des fonctions nitriles en interaction avec les ions lithium. Le cristal de Silicium a été primordial étant donné la faible intensité de ce pic caractéristique.

2.3 Caractérisation électrochimique en pile bouton

2.3.1 Préparation de piles boutons

Au laboratoire, le dispositif utilisé pour tester les électrodes est la pile bouton (**Figure 2.3**). La pile bouton ressemble à une pile de montre et est montée en boîte à gants pour éviter tout contact avec l'air et l'eau. Les étapes pour monter une pile bouton sont les suivantes. La cathode est déposée dans le boîtier en acier inoxydable puis quelques gouttes d'électrolyte sont ajoutées. Le séparateur est déposé par-dessus où encore quelques gouttes d'électrolyte sont ajoutées pour complètement imprégner le séparateur. Dans notre cas, le séparateur est un film de polyéthylène (PE) et l'électrolyte est un mélange EC:DEC (1/2 v/v) avec 1 M de LiPF_6 (Chapitres 4 et 5). Dans le Chapitre 6, le HNBR est étudié comme gel polymère électrolyte. Dans ce cas, aucun électrolyte liquide n'est ajouté lors du montage des piles et le séparateur de PE est directement remplacé par le gel de HNBR. Pour former le gel, un film de HNBR est immergé dans l'électrolyte liquide pendant 24 heures. Pour cette étude, plusieurs électrolytes sont utilisés et seront détaillés dans le Chapitre 6. Dans les deux cas, séparateur ou gel de HNBR, l'anode est ensuite disposée face au séparateur pour compléter le circuit. Cette composition correspond aux tests réalisés sur des piles appelées complètes car elles sont formées d'une anode et d'une cathode à tester.

Un montage en demi-pile a aussi été utilisé pour tester la réponse électrochimique d'une seule électrode. Dans ce cas, l'anode est le lithium métal qui représente une source infinie d'ions lithium. Ainsi, avec cette configuration l'électrode de lithium n'est jamais le limitant et seuls les phénomènes induits par l'autre électrode peuvent être étudiés, ce qui permet d'identifier séparément la réponse électrochimique des différents matériaux actifs.



Figure 2.3. Schéma d'une pile bouton avec ses différents composants. Adaptée de la référence 1.¹

Les piles boutons ont été utilisées dans le but d'étudier les performances en cyclage et en puissance de différents systèmes. Dans les chapitres 4 et 5, elles ont été requises pour tester le HNBR comme liant d'électrodes et observer les performances électrochimiques de telles électrodes. Les piles boutons ont aussi été nécessaires dans le Chapitre 6 de cette thèse pour tester les performances électrochimiques de piles où le séparateur classique a été remplacé par un film de HNBR imprégné d'électrolyte liquide (PC + 2 M LiTFSI).

Avant de détailler les tests électrochimiques en question, revenons d'abord aux grandeurs caractéristiques qui sont étudiées.

2.3.2 Grandeurs caractéristiques d'une pile

2.3.2.a La capacité et l'efficacité

La capacité représente la quantité de courant qui est produite par les réactions d'oxydo-réductions. Comme une batterie se charge et se décharge, deux capacités peuvent être identifiées. Cependant, en pratique, ce qui est étudié dans une batterie est sa capacité de décharge car elle correspond à la quantité de charges disponible lors du fonctionnement d'un appareil. Pour cette raison, au laboratoire et à l'échelle des piles boutons, l'analyse est concentrée sur la capacité de décharge des piles et l'efficacité, terme sur lequel nous reviendrons par la suite. La capacité peut être calculée grâce à la loi de Faraday (**Équation 2.1**) ci-dessous :

$$Q = \frac{F \Delta x}{3600 M} \quad (\text{Équation 2.1})$$

Avec F représentant la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), Δx la quantité de lithium insérée dans l'électrode (correspondant aussi au nombre d'électrons dû à la conservation de l'électronéutralité) et M la masse molaire de la matière active dans l'électrode (en g mol⁻¹). La capacité est alors exprimée en mAh (1 C = 1 A s) dans le cas de pile bouton et de manière plus significative elle est souvent normalisée par la masse de matière active présente dans l'électrode et s'exprime ainsi en mAh g⁻¹.

L'efficacité d'une batterie correspond au rapport de la capacité de la charge sur la capacité de décharge. Par cette grandeur, il est ainsi possible de voir si la batterie restitue la même quantité de charges pendant la décharge qu'elle en a emmagasiné pendant la charge.

Finalement, la capacité de charge ou de décharge d'une pile dépend de la matière active (masses molaire et quantité) et de la vitesse de décharge, puisqu'elle impacte la quantité de lithium insérée dans l'électrode. Ainsi, un autre paramètre important et sur lequel il est possible de jouer pour obtenir différentes capacités est le régime de charge ou de décharge.

2.3.2.b Le régime de charge/décharge

Le régime de décharge ou de charge, respectivement indiqué par D ou C-rate, représente la quantité de charges qu'il faut appliquer à la pile pour la décharger ou la charger en un temps donné. En d'autres termes, le régime peut être relié à la vitesse à laquelle on impose le processus de charge ou de décharge à cette pile. Comme pour la capacité, dans l'étude du fonctionnement de piles, l'accent est mis sur la décharge. Nous parlerons donc ici de D-rate pour la décharge en ayant conscience que le même principe s'applique pour la charge.

Le régime de décharge est noté D/t, avec t représentant le temps (en heures) de la décharge. Prenons un exemple, si on souhaite décharger une pile en 5 heures, alors un régime de D/5 lui sera imposé. À l'inverse, si on souhaite lui imposer une décharge en 6 minutes (équivalent à 0.1 heure), un régime de 10 D (D/0.1) lui sera imposé. Expérimentalement, cela revient à appliquer un courant plus important pour obtenir une décharge en un temps plus court.

La **Figure 2.4** illustre l'impact de différents régimes sur la capacité obtenue après la décharge d'une cathode au LFP. Plus une décharge est faite rapidement, moins les ions lithium ont le temps de s'insérer dans la matière active. Il en résulte ainsi une baisse de capacité. Ce comportement est observable pour n'importe quelle matière active, pas seulement pour le LFP.²⁻

5

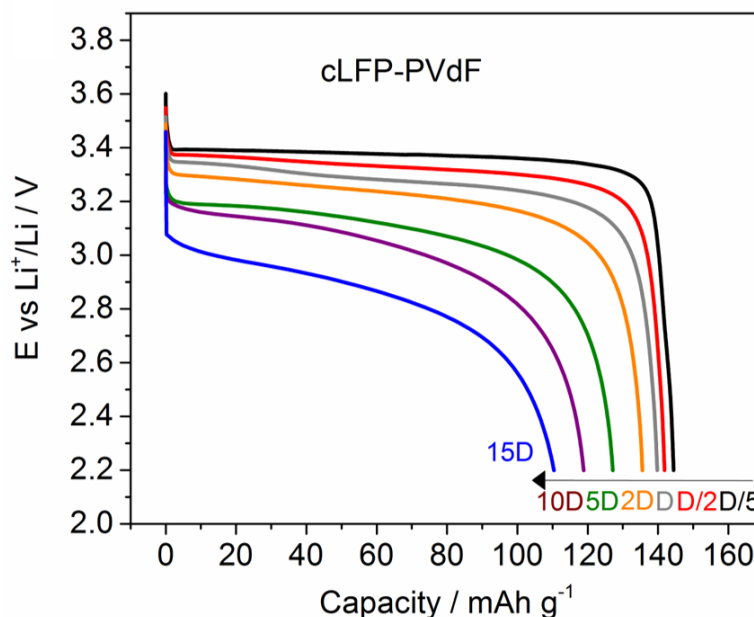


Figure 2.4. Réponse en capacité d'une cathode au LFP (représentative de tous matériaux de cathode) lorsque différents régimes de décharge lui sont imposés. Image tirée de la publication présentée au chapitre 4.⁶

2.3.3 Cyclage et puissance

Deux techniques ont été utilisées pour tester les performances des piles utilisant les électrodes à base de HNBR.

Le premier test est un test de cyclage galvanostatique qui a pour but d'étudier la durée de vie de la batterie. Dans ce cas, un régime fixe est choisi pour la charge et pour la décharge puis on impose à la batterie de répéter de nombreuses fois (souvent des centaines de fois) ce cycle de charge/décharge. Un courant positif constant est donc imposé pendant la charge alors

qu'un courant négatif constant est appliqué pour la décharge. La **Figure 2.5** est un exemple de test de cyclage. Dans ce cas, une charge et une décharge, avec un régime de 1C, sont appliquées à la pile bouton. Le courant de charge I et le courant de décharge $-I$ sont donc égaux mais de signe opposé. Après une charge ou une décharge, nous avons choisi de laisser la pile relaxer (pas de courant appliqué) avant d'entamer le prochain demi-cycle.

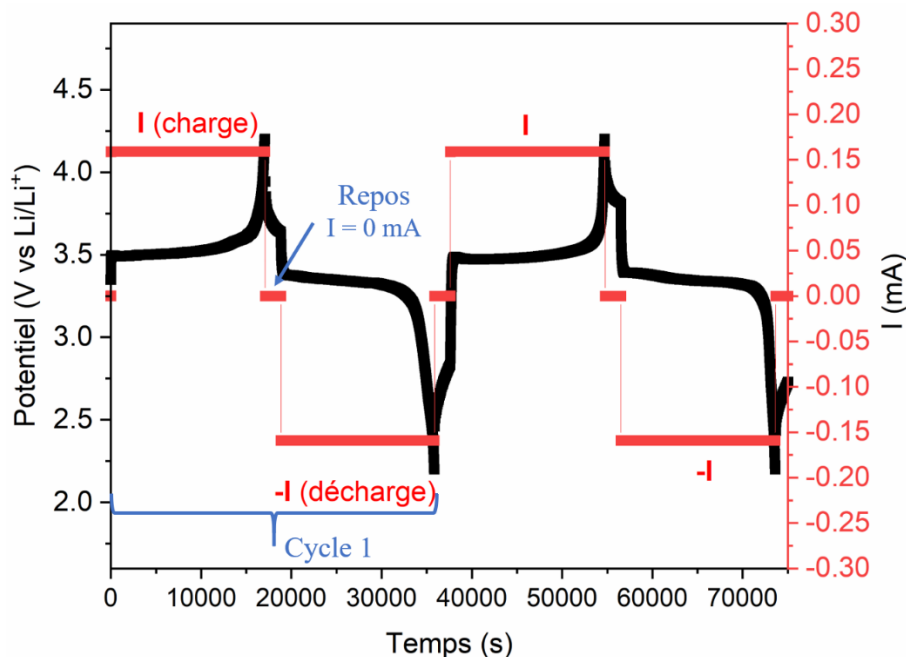


Figure 2.5. Test de cyclage avec une charge et une décharge constante au régime C/5 (courant constant imposé pendant 5 h). Entre chaque charge et décharge, aucun courant n'est appliqué pendant 15 minutes pour laisser la pile relaxée avant la prochaine perturbation.

Le deuxième test est un test de puissance dont le but est d'observer la réponse de la pile lorsque différents régimes lui sont imposés. Dans ce cas, le régime de charge est constant, car en pratique il est imposé par le courant délivré lors de la recharge d'une batterie. Ce qui est variable est le régime de décharge de la pile puisqu'elle dépend de l'utilisation. Pendant les différentes charges, le courant imposé est constant et sera le même au cours du temps. Pour la décharge, le courant est aussi constant sur une décharge, mais il varie d'une décharge à l'autre. La **Figure 2.6** montre la variation du potentiel et du courant au cours d'un test de puissance. En pratique, comme le courant de charge est constant, ici $I = 0,2$ mA, c'est le résultat sur la décharge

qui est analysée. Dans cet exemple, la première décharge de la batterie se fait au régime D/5. Un courant de -0,2 mA est appliqué pendant 5 h. La deuxième décharge se fait au régime D/2 avec un courant de -0,5 mA pendant 2 h et ainsi de suite pour les différents régimes de décharge choisis. La **Figure 2.4** est un exemple de l'évolution de la capacité avec des courants de décharge différents.

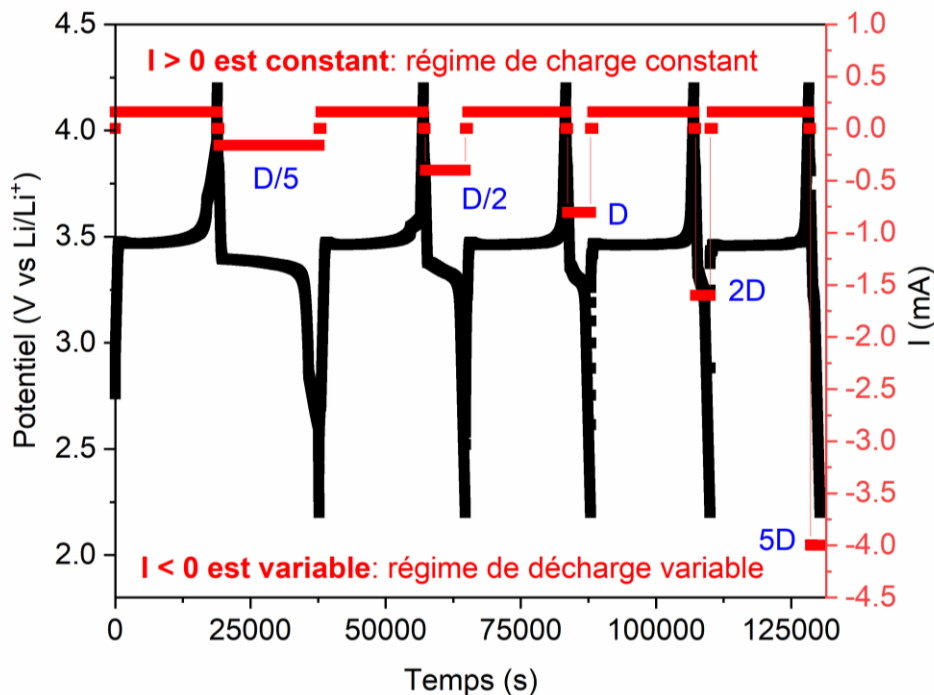


Figure 2.6. Test de puissance avec une charge constante au régime C/5. La décharge est variable selon les cycles. De gauche à droite la décharge est successivement au régime D/5, D/2, D, 2 D et 5 D. Pour satisfaire ces différents régimes, le courant de décharge appliqué ($I < 0$) est variable.

Dans les chapitres 4, 5 et 6, un potentiostat BCS de Bio-Logic Science Instruments a été utilisé pour réaliser les tests de puissance ainsi que le cyclage.

2.4 PFG-RMN (Pulse Field-Gradient NMR)

La RMN repose sur l'application d'un champ magnétique qui va impacter le spin de noyaux bien spécifiques. Dans cette thèse, les noyaux à l'étude sont le ${}^7\text{Li}$ et le ${}^{19}\text{F}$ afin de pouvoir analyser les ions Li^+ et TFSI^- qui constituent le sel LiTFSI (**Figure 2.7**). En particulier, la RMN à gradient de champs pulsés, PFG-RMN (*Pulse Field Gradient*) est la méthode utilisée pour déterminer les coefficients d'auto-diffusion ainsi que les temps de relaxation longitudinaux T_1 des deux noyaux étudiés. C'est une méthode non destructive car elle consiste simplement à perturber le moment magnétique (phase et/ou direction) du noyau des espèces qui diffusent pour obtenir un signal détectable.

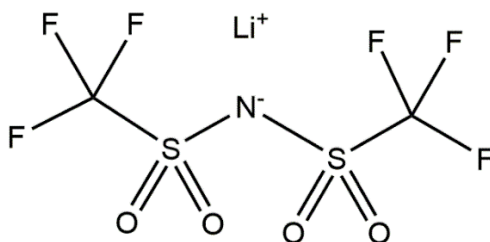


Figure 2.7. Structure du sel de lithium bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (LiTFSI)

Dans le Chapitre 6, les expériences de PFG-NMR ont été réalisées avec un appareil Bruker Avance III 400 ayant un champ magnétique de 9.4 T. Les caractéristiques spécifiques seront directement détaillées dans le Chapitre 6.

2.4.1 Coefficient de diffusion

Avec la méthode PFG-RMN, les coefficients déterminés sont les coefficients d'auto-diffusion. Ils sont caractéristiques du mouvement Brownien des noyaux étudiés et ne sont pas reliés à un gradient de concentration.⁷ Les coefficients de diffusion sont calculés à l'aide de l'équation de Stejskal-Tanner⁸:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-4 \pi^2 \delta^2 g^2 \gamma^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right] \quad (\text{Équation 2.2})$$

où I and I_0 sont les intensités du signal avec et sans l'application d'un gradient, δ est la durée du gradient, g est la force du gradient appliqué, γ est le ratio gyromagnétique (1.7 MHz G⁻¹ pour ⁷Li et 4.0 MHz G⁻¹ pour ¹⁹F), Δ est le temps de diffusion et D est le coefficient d'auto-diffusion que nous cherchons à déterminer.

Le principe de cette technique repose sur la perturbation du système par radiofréquences (RF). Dans le cas des travaux présentés, une séquence appelée écho stimulé est imposée au système pour obtenir les coefficients de diffusion. Cette séquence consiste à l'application de trois impulsions de RF à 90° les unes des autres et est représentée à la **Figure 2.8**.⁹ Le but de la première impulsion est d'orienter le spin dans le plan (xy). Cette impulsion pousse le système de spins hors de son état d'équilibre et un déphasage apparaît. Après un temps t , une impulsion de gradient G , avec la force g et pendant un temps δ , est appliquée au système. Cette impulsion induit un déphasage des spins entre eux. Après un temps t_1 , un autre déphasage de 90° est appliqué au système pour mémoriser l'angle de phase selon l'axe z et supprimer l'effet de la relaxation transverse sur le déphasage. Ainsi, l'angle de déphasage est uniquement lié au phénomène de diffusion. Après un temps t_2 , un troisième déphasage de 90° est appliqué pour replacer le système de spin dans le plan (xy) où il peut être détecté, car les signaux RMN ne sont pas détectables selon l'axe z . Le système est cette fois-ci de signe opposé par rapport au premier déphasage. Après un temps Δ depuis la première impulsion de gradient G ($\Delta = t_1 + t_2 + t$), la même impulsion G , avec la force g et pendant un temps δ , est de nouveau appliquée au système. En l'absence de diffusion, cette deuxième impulsion annule la première. Mais si un phénomène d'auto-diffusion est présent, l'intensité du signal est différente et ne s'annule pas et permet l'obtention d'une intensité de signal non nulle. En appliquant plusieurs impulsions de gradient G (8 dans notre cas) il est ainsi possible de déterminer le coefficient d'auto-diffusion D grâce à l'**Équation 2.2**.

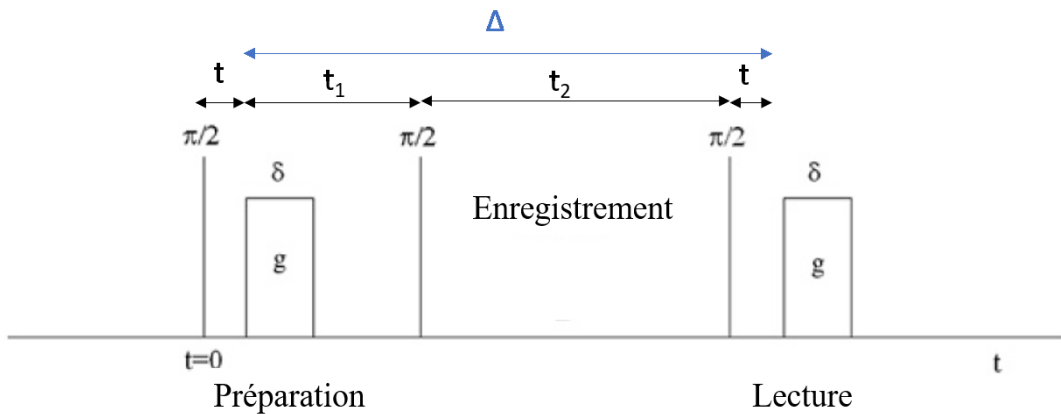


Figure 2.8. Séquence d’impulsions de la méthode d’écho stimulé utilisée pour la diffusion du ${}^7\text{Li}$ et ${}^{19}\text{F}$ dans le HNBR. Image adaptée de la référence 10.¹⁰

Cette méthode a été utilisée au Chapitre 6 pour déterminer la mobilité des ions lithium et TFSI⁻ présent dans un film de HNBR.

2.4.2 Temps de relaxation longitudinal (T_1)

Le temps de relaxation longitudinal T_1 est aussi appelé temps de relaxation spin-réseau. Il permet d’obtenir des informations sur l’environnement local du noyau étudié. Le principe de cette technique repose aussi sur la perturbation de l’équilibre thermodynamique par radiofréquence. T_1 correspond au temps qu’il faut au spin pour revenir à son état thermodynamiquement stable.

Le spin étant orienté parallèlement ou antiparallèlement au moment magnétique il se trouve selon l’axe z . L’équation utilisée pour déterminer T_1 est la suivante :

$$M_z(t) = M_z(0) \left[1 - k \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (\text{Équation 2.3})$$

où M_z représente la magnétisation du noyau, k le facteur d’inversion, τ le délai laissé au système pour relaxer et T_1 le temps de relaxation longitudinale.

Dans les travaux présentés, la perturbation du spin a été réalisée par une technique d'inversion-récupération. Une pulsation inverse consiste à appliquer une RF à la fréquence de résonance du noyau étudié afin d'imposer un déphasage au spin de 180° . Après cette impulsion, le système relaxe pendant un temps τ . Éventuellement, ce temps τ correspond au temps qu'il faut au système pour revenir à sa magnétisation initiale $M_z(0)$ caractéristique de l'équilibre thermique. Le dernier pulse à 90° permet d'orienter le spin dans le plan (xy) pour être détecté. Ce pulse est uniquement un pulse de « lecture » et n'affecte pas le spin. Ces différentes étapes sont schématisées à la **Figure 2.9**. Pour déterminer le temps de relaxation T_1 du ^7Li ou du ^{19}F , un gradient de temps τ est appliqué au système menant à différents $M_z(t)$. Par l'**Équation 2.3**, le T_1 d'un système peut alors être déterminé.

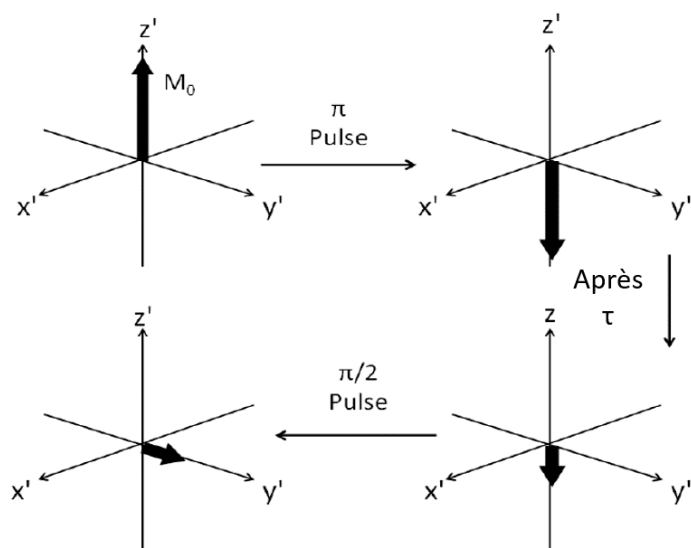


Figure 2.9. Schéma de la séquence d'inversion-récupération appliquée pour déterminer T_1 par PFG-RMN. Image adaptée de la référence 11.¹¹

2.5 Spectroscopie électrochimique d'impédance

Dans un cas de résistance idéale, la loi d'Ohm permet de relier la tension et le courant selon :

$$R = \frac{E}{I} \quad (\text{Équation 2.4})$$

Cependant, pour les systèmes tels que les électrolytes gels polymères, leur analyse devient plus complexe car ce ne sont pas des systèmes idéaux. Pour se faire, la spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) est utilisée. Elle repose sur le traitement d'un signal complexe, l'impédance Z , duquel on peut déterminer la résistance et la conductance du système. Dans notre cas, l'EIS est utilisée au Chapitre 6 dans le but de déterminer la conductivité d'électrolytes gels polymères formés avec le HNBR. La conductivité, σ , est reliée à la résistance grâce à l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (\text{Équation 2.5})$$

où S est la surface du film HNBR et l son épaisseur.

Le principe de l'EIS repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à une tension nominale fixe. L'analyse est basée sur l'amplitude et le déphasage du courant de réponse. Cette réponse en courant est analysée sur une large gamme de fréquences pour étudier des phénomènes qui se passent à différentes vitesses. Dans notre cas, la tension nominale est de 0 V, la perturbation de 100 mV et la gamme de fréquences est comprise entre 5×10^{-2} Hz et 3.5×10^7 Hz. Cette zone de fréquences est choisie car elle correspond aux fréquences qui impactent les espèces ioniques, donc dans notre cas, les ions lithium et leurs contre-ions TFSI⁻ (**Figure 2.10**).

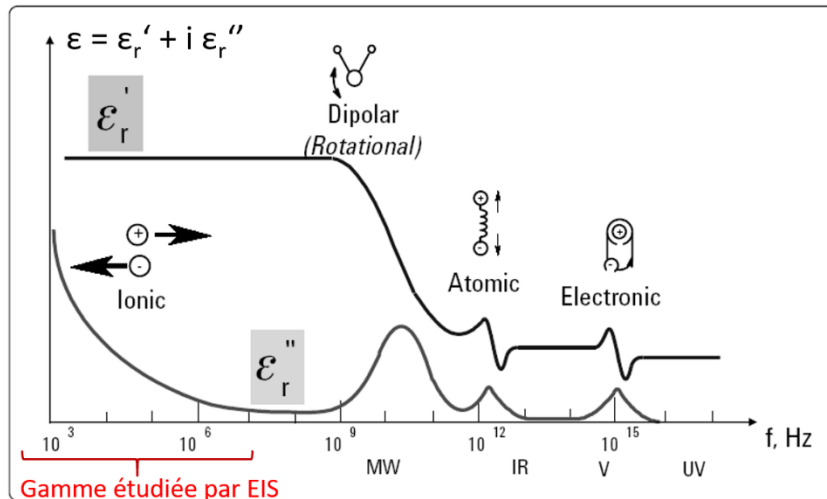


Figure 2.10. Réponses fréquentielles des constantes diélectriques réelle ϵ' et complexe ϵ'' .
Image adaptée de la Référence 12.¹²

Pour la mesure d'impédance, le film de HNBR imprégné d'électrolyte est coincé entre deux disques en acier inoxydable pour éviter toute contribution autre que celle du film. La **Figure 2.11** représente un exemple de diagramme de Nyquist obtenu pour un film de HNBR imprégné d'électrolyte. L'axe des ordonnées représente la partie imaginaire de l'impédance ($-\text{Im}(Z)$) alors que l'axe des abscisses représente la partie réelle de l'impédance ($\text{Re}(Z)$). Après un balayage de fréquences, le signal obtenu est constitué de plusieurs points, chacun représentant l'impédance à une fréquence donnée. Ces différents points forment un demi-cercle aux hautes fréquences puis une droite aux plus faibles fréquences. Le demi-cercle est associé aux phénomènes qui ont lieu dans le film de polymère (cinétique). Lorsque le demi-cercle coupe l'axe des abscisses, on peut déterminer la résistance R du système et donc en déduire la conductivité σ du système grâce à l'**Équation 2.5**. Aux plus basses fréquences, une droite est obtenue. Lorsque celle-ci a une pente de 45° elle est appelée impédance de Warburg et est associée à la diffusion des espèces ioniques. Dans l'exemple de la **Figure 2.11**, la pente est supérieure à 45° montrant que dans notre système, une autre composante que la diffusion est présente. Il s'agit d'une contribution capacitive que nous supposons être liée à un problème de contact du film avec l'interface des disques en acier inoxydable.

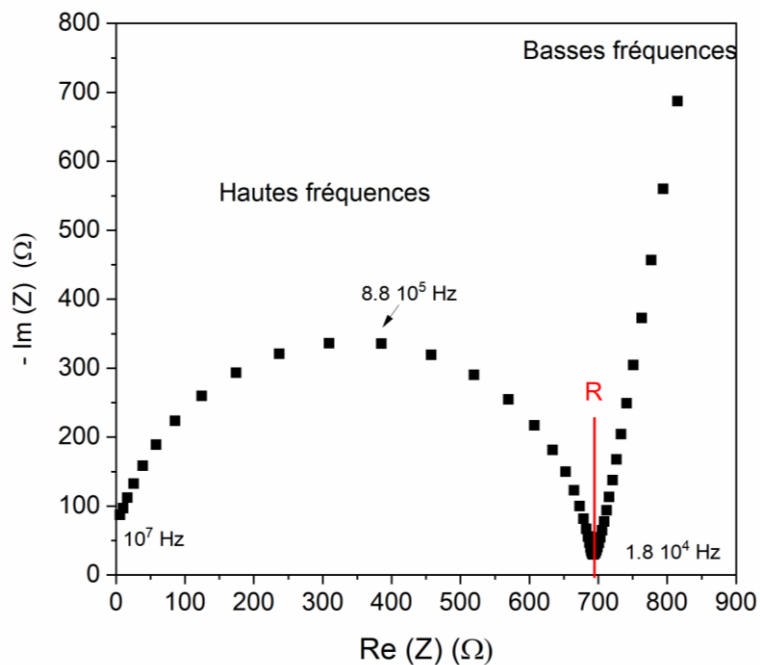


Figure 2.11. Diagramme de Nyquist d'un film de HNBR imprégné d'électrolyte (PC + 2 M LiTFSI) obtenu à 30 °C.

2.6 Références

1. Spinning around with spinels - Lithium titanate. <https://crystallography365.wordpress.com/2014/01/31/spinning-around-with-spinels-lithium-titanate/> (consulté le 08-10-2019).
2. Lee, J.-T.; Chu, Y.-J.; Peng, X.-W.; Wang, F.-M.; Yang, C.-R.; Li, C.-C., A novel and efficient water-based composite binder for LiCoO₂ cathodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2007**, 173 (2), 985-989.
3. Guo, J.; Sun, A.; Wang, C., A porous silicon-carbon anode with high overall capacity on carbon fiber current collector. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12 (7), 981-984.
4. Gao, X.-W.; Wang, J.-Z.; Chou, S.-L.; Liu, H.-K., Synthesis and electrochemical performance of LiV₃O₈/Polyaniline as cathode material for the lithium battery. *J. Power Sources* **2012**, 220, 47-53.

5. Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G., Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (11), 3004-3010.
6. Verdier, N.; El Khakani, S.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; Rochefort, D., Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes. *J. Power Sources* **2019**, 440, 227111.
7. Price, W. S., Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory. *Concepts Magn. Reson., Part A: Bridging Educ. Res.* **1997**, 9 (5), 299-336.
8. Stejskal, E., Use of spin echoes in a pulsed magnetic-field gradient to study anisotropic, restricted diffusion and flow. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43 (10), 3597-3603.
9. Tanner, J. E., Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52 (5), 2523-2526.
10. Sørland, G. H., *Pulsed Field Gradient—NMR Sequences*. In *Dynamic Pulsed-Field-Gradient NMR*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2014**; pp 1-35.
11. Richardson, P. M., *NMR studies of ionic mobility in PVDF based polymer gel electrolytes*. University of Leeds: **2013**.
12. Ward, A., *Dielectric materials for advanced applications*. Researchgate (Online): **2016**.

Chapitre 3 : Cross-linker free thermally-induced cross-linking of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR)

Nina Verdier ^a, David Lepage ^a, Arnaud Prébé ^b, David Aymé-Perrot ^c, Mickael Dollé ^a and
Dominic Rochefort ^a

^a*Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succursale Centre-Ville, Montréal,
H3T1J4 (Canada)*

^b*Hutchinson, 3600 boulevard du Tricentenaire, Montréal, Québec, H1B 5M8 (Canada)*

^c*Total, 2 Place Jean Millier – La Défense 6, Paris, 92078 (France)*

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article et publié le 24 Août 2018 : Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, 56, 1825–1833

3.1 Mise en contexte

Le HNBR a été utilisé dans le nouveau procédé sans solvant développé par Hutchinson. Il a été choisi car il est connu pour être compatible avec le procédé du mélangeur interne. De plus, il est stable jusqu'à 180 °C et est stable chimiquement face à divers solvants, ce qui en fait un bon candidat pour l'application dans les batteries. Le procédé de fabrication des électrodes requiert une étape de chauffage à hautes températures, sous air et pendant une longue durée. Cependant, aucune donnée dans la littérature n'a été reportée sur l'exposition du HNBR à de telles conditions. C'est donc dans cet objectif que l'article reporté dans ce chapitre 3 a été écrit.

Dans cet article, l'impact des conditions (température, temps et atmosphère) du traitement thermique sur le HNBR est étudié. Une emphase est portée sur la structure chimique du HNBR ainsi que ses propriétés mécaniques. Nous reportons qu'avec un traitement thermique

à 240 °C appliqué au polymère pendant 1 h 30 sous air, le HNBR réticule impliquant un renforcement mécanique. Les tests de tractions ainsi que de DSC montrent que les fonctions nitriles, ainsi que les insaturations restantes de la chaîne alkyl, participent à la réaction. Ceci permet de mieux comprendre le HNBR et à terme de mieux choisir la composition du polymère utilisé dans le procédé de fabrication des électrodes. Mais aussi, cette étude peut être utilisée pour tout domaine d'application du HNBR car il nécessite toujours d'être réticulé (normalement par vulcanisation ou avec des peroxydes). Cette nouvelle voie pour réticuler le HNBR peut permettre son utilisation dans des domaines sensibles au soufre ou aux peroxydes et ainsi élargir l'application du HNBR.

Les expériences, ainsi que leur analyse, présentées dans cet article ont toutes été réalisées par moi-même. J'ai aussi contribué à cet article en l'écrivant. Les autres auteurs, David Lepage (assistant de recherche), Arnaud Prébé (partenaire industriel), David Aymé-Perrot (partenaire industriel), Mickael Dollé (co-directeur de thèse) et Dominic Rochefort (directeur de thèse), ont contribué à cet article par le biais de nombreuses discussions scientifiques sur l'analyse des résultats et ont aussi participé aux étapes de corrections de celui-ci.

3.2 Abstract

HNBRs are hydrogenated copolymers of acrylonitrile and butadiene, which are often used in composites or polymer blends. These copolymers are usually cured with peroxides or vulcanized with sulfur to reinforce their mechanical resistance and improve their chemical stability. However, using such cross-linking reagents can be problematic for high value systems where residual H_2O_2 or S can be detrimental for the application. To address this limitation, we studied the thermally-induced cross-linking of HNBR at high temperature (240 °C) with oxygen.

To understand the impact of conditions (temperature, time and atmosphere) on the chemical structure and the mechanical properties of HNBR, different thermal treatments were investigated. We show that HNBR forms a ladder structure during treatment in the presence of O_2 which result in a reinforcement of the elastomer. Tensile tests and DSC show both alkene and nitrile moieties are involved in the reaction, leading to a mechanical resistance comparable

to a HNBR cross-linked with peroxides or sulfur. These findings will help achieving a better control on the cross-linking to provide HNBRs with desired properties.

Keywords: Cross-linking, heat treatment, HNBR, reinforcement, tensile test.

3.3 Introduction

Hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) (**Figure 3.1**) is obtained from the partial hydrogenation of Nitrile Butadiene Rubber (NBR) allowing an improved resistance compared to NBR. HNBR is a polymer mainly used in the automotive and oil extraction industry as materials for seals and hoses.¹⁻³ These applications of HNBR have specific requirements that are not entirely fulfilled by the different structures available. For example, HNBR should be resistant to high mechanical stresses, to chemicals like solvents, sour gases or corrosion inhibitors and remain stable at high temperatures. Many approaches were investigated to mechanically reinforce HNBR by the addition of fillers⁴⁻⁷ like multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)⁸.

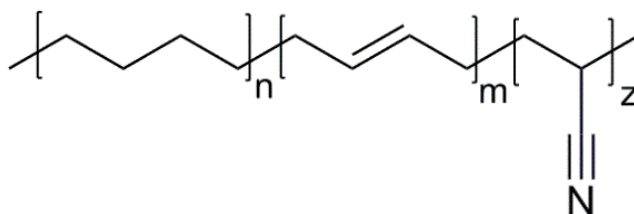


Figure 3.1. Structure of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR) where n is the number of hydrogenated butadiene units, m the butadiene monomer units and z the acrylonitrile units.

It is also possible to make polymer blends to retain the elastic properties of HNBR while reinforcing it with another polymer like polyamide.⁹⁻¹² Finally, the cross-linking of HNBR by using agents like peroxide¹³ or sulfur¹⁴ is widely reported as a mean to reinforce its mechanical properties and resistance to chemicals. These cross-linking reactions happen at elevated temperatures and have the advantage of being very rapid. However, as peroxide and sulfur react

with the butadiene units, the use of cross-linking agent is limited to HNBR having at least 3% to 5% of residual double bonds.¹⁵ As fewer allyl groups are present in HNBR than in NBR, it is necessary to increase the amount of curing agents by 50 to 100% to achieve proper cross-linking of HNBR.¹⁶⁻¹⁸ In addition, the use of classical cross-linking agents can be prohibited for high value systems, like conductive materials, where residual cross-linking agent may cause unwanted reactions. For example, it was observed by XRD and TEM that the vulcanization modifies the dispersion of HNBR/organoclay nanocomposites leading to a partial deintercalation of particles.¹⁹ Also, the type and the concentration of cross-linker was found to influence the repartition of clay in epoxy/clay nanocomposite leading to intercalated or exfoliated particles.^{20,21} Moreover, composite fillers like carbon nanotubes (CNT) have been shown to react with peroxides.²² It was shown that composite of oxidized CNT/epoxy had an electric conductivity an order of magnitude lower than the one of pristine CNT/epoxy composite.²³

To circumvent these limitations, other approaches have been studied. The irradiation of HNBR with γ -rays^{24,25} can be done at ambient temperature and is independent of the butadiene content. Nevertheless, it requires high energy and additives like epoxy resin. On the other hand, fewer butadiene content favors thermal resistance which is up to 160 °C for HNBR. Above this temperature range little is known regarding HNBR behavior as most studies investigated the effect of temperature below 200 °C for composites, blends or cured HNBR. For example, Balasooriya *et al.*⁵ investigated the mechanical behavior of HNBR/Carbon black composites after thermal treatment from 100 °C to 170 °C, for 24 h to 168 h. This temperature range was also studied for HNBR blends^{26,27} where it was concluded that long time exposure weakens HNBR and leads to chains scission. Several papers also focused on the impact of pre-cured HNBR/MWCNT composites.^{8,28,29} Peroxides were used as curing agent providing short thermal treatment (8 to 20 min) at temperatures as low as 45 °C²⁸ or higher (170-175 °C).^{8,29} As a result, authors observed an increase in hardness of HNBR as well as an increase in the degradation temperature. Only few papers focused on the thermal treatment of pure HNBR. To the best of our knowledge, only Chaudry *et al.*³⁰ and Bhattacharjee *et al.*³¹ investigated HNBR response to heat exposure. The latter focused on low temperatures (75 °C to 150 °C) under air and observed an oxidation of HNBR, suggesting a cross-linking reaction via the nitrile functions. Chaudry *et*

al. studied this reaction at higher temperatures (190 °C, 250 °C and 260 °C) and on various HNBR compositions. They heated specimens for 10 min in an internal mixer in the presence of peroxide to promote cross-linking. Through rheology measurements, they showed the existence of a co-dependence of thermal and mechanical treatments on the degradation of the polymer at 250 °C. The chain scission and cross-linking reactions that occurred involved the alkene moiety from butadiene units. Nevertheless, as cross-linking agent was required it remains uncertain whether the cross-linking was caused by the thermal treatment alone or by a combination of cross-linking agent and temperature.

According to the literature, we can conclude that post-treated HNBR behavior is strongly related to the temperature and time parameters used for the aging reaction. Moreover, the role played by each functional group in the HNBR on cross-linking reaction is still unclear.

In this paper, we propose a study of HNBR cross-linking reaction without the use of any cross-linking agent or additive, which has never been done before. The reaction proposed here goes through a thermal treatment at high temperature under air. Temperatures above 200 °C were then applied for this thermally-induced cross-linking reaction of HNBR to deliberately favor reactions involving acrylonitrile groups. As pointed out above, this range of temperature remains poorly studied with HNBR. The impact of the temperature and atmosphere used for the treatment on the chemical structure and mechanical properties of HNBR was investigated. After having determined the nature of the chemical modification on HNBR during treatment, we compared its impact on HNBRs having different acrylonitrile and butadiene contents to obtain a deeper understanding of the cross-linking reaction mechanism.

3.4 Experimental

3.4.1 Materials

Two sets of HNBRs were purchased from Zeon Chemicals LP. One set has a constant acrylonitrile content (%ACN) and variable butadiene content (%C=C), while the second has different acrylonitrile content for a fixed butadiene content. Six different HNBR compositions were therefore used in this study and are listed in **Table 3.1**.

Table 3.1. Compositions of the different HNBRs studied (data from Zeon)

Sample	%ACN	%C=C	Brand Name
B0.3	36	0.3	Zetpol 2000L
B3	36	3	Zetpol 2010L
B5-N36	36	5	Zetpol 2020L
B13	36	13	Zetpol 2030L
N17	17	5	Zetpol 4310
N50	50	5	Zetpol 0020

3.4.2. Sample preparation

To obtain homogenous samples, films of HNBR were produced by dissolving the as-received polymers in N-Methyl-2-Pyrrolidone (Sigma-Aldrich, anhydrous 99.5%). Films were formed by pouring the solution in aluminum pans and evaporating the solvent by heating at around 60 °C for several days. The thickness of the films obtained varied from 250 to 500 μm .

3.4.3 Characterization and testing

3.4.3.a Mechanical analysis

Tensile tests were performed on 1x3 cm pristine HNBR films with a cross-head speed of 50 mm min⁻¹ on a 3365 Dual Column from Instron. The experiment was repeated on samples thermally treated at 200 (T1), 220 (T2) and 240 °C (T3) for 90 min under air, under N₂ (T4) and 240 °C for 3 h under air (T5). The same test was also performed of HNBRs having various butadiene and acrylonitrile contents. The thickness varied between 300 and 500 μm .

3.4.3.b Chemical function analysis

Pristine HNBR films as well as heat-treated HNBRs were analyzed by Attenuated Total Reflectance Infrared spectroscopy (ATR-FTIR) with an Alpha-P from TA Instrument. The spectra were recorded between 400 and 4000 cm^{-1} by averaging the signal over of 16 scans.

3.4.3.c Swelling test

The cross-linking density of thermally-treated HNBR samples was determined by the equilibrium swelling method. Samples were dried under vacuum at 60 °C for two hours, weighed (w_{initial}) and then immersed in a large excess of solvent (toluene), at ambient temperature. They swelled in toluene until reaching equilibrium swelling, which was obtained in three days. Swollen samples were weighted (w_{swollen}) after the excess of solvent was wiped away. Finally, the swollen films were dried under air at ambient temperature and to ensure no solvent remained, dried under vacuum at 60 °C for an hour, and weighted again (w_{dry}). The molecular mass between two cross-linked units (M_c) and the cross-linking density (ν) were then calculated from the Flory-Rehner equation. The average density of each sample was determined from five measurements. The swelling test was made on T1, T2, T3, T5 and T6 to investigate the impact of temperature and time.

3.4.3.d Thermal analysis

To evaluate the glass transition temperature (T_g) of the studied polymers, samples underwent a temperature program between -50 to 50 °C at 5 °C min^{-1} , under inert gas (N_2) using a DSC 1 STARe from Mettler Toledo. Before starting the experiment, samples were equilibrated at -50 °C for 5 min.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Thermal treatment conditions

The behavior of HNBR treated under different temperatures and atmospheres was first studied with a single HNBR composition consisting of 36 %ACN and 3 %C=C. The different thermal treatments applied are summarized in **Table 3.2**.

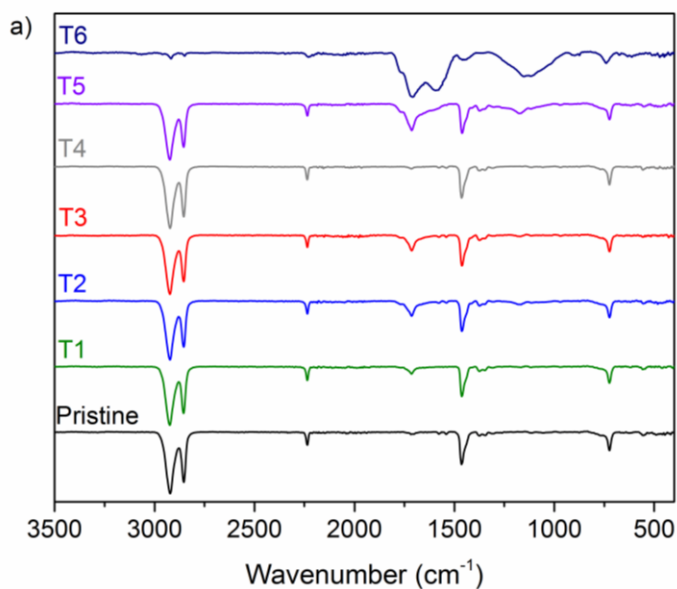
Temperatures between 200 °C and 240 °C were chosen regarding the literature. A possible reaction via the nitrile functions of HNBR was suggested by Bhattacharjee *et al.*³¹ and Balasooriya *et al.*⁵ For a polymer only composed of acrylonitrile units, polyacrylonitrile (PAN), it is well known from the literature on that the nitrile functions react under high temperatures. Such a thermal treatment leads to a cross-linked structure of PAN.³²⁻³⁶ As the latter is known to react between 200 and 300 °C³⁷, temperatures in this study were chosen accordingly to evaluate the reaction of nitrile moieties from HNBR. The HNBR films heated at 200 °C, 220 °C and 240 °C under air are respectively labeled T1, T2 and T3. To understand the impact of O₂, a treatment was also carried out under nitrogen (T4). Finally, extensive treatments under air for extended period of time of 3 h (T5) and 24 h (T6) were done to understand the impact of time and highlight chemical changes to the structure.

Table 3.2. Thermal treatment conditions for B3 (36 %ACN, 3 %C=C)

Samples	Temperature (°C)	Duration (h)	Atmosphere
T1	200	1.5	Air
T2	220	1.5	Air
T3	240	1.5	Air
T4	240	1.5	N ₂
T5	240	3	Air
T6	240	24	Air

To determine changes in chemical functions occurring during the thermal treatment, all these samples were analyzed by ATR-FTIR (**Figure 3.2**; **Table 3.2** for detailed treatments). For comparison purposes, pristine HNBR was also characterized. All major peaks were assigned using known mode of vibration for common functions: nitrile peak at 2231 cm⁻¹ and C-H bonds appearing at 2923 cm⁻¹ (asymmetrical stretch), 2854 cm⁻¹ (symmetrical stretch) and 1465 cm⁻¹ (bend). As shown in **Figure 3.2a** the spectra corresponding to T4 is similar to pristine HNBR, showing no reaction occurred in absence of O₂ as its chemical structure did not seem to be

modified. After thermal treatment under air (T1, T2, T3, T5 and T6), the peak at 1714 cm^{-1} characteristic of the C=O stretching mode was observed. The oxidation of HNBR has been observed by several authors^{26,31} when ageing has been carried out under air at lower temperature (around $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) and for several hours. It is supposed that O_2 generates carbonyl functions which can initiate the cross-linking reaction seen for HNBR36 and also oxidizes C=C bond from butadiene units. The intensity of the oxidation peak was temperature and time dependent (**Figure 3.2b and c**). Regarding the oxidation of the acrylonitrile units, this phenomenon was observed in PAN by Shimada *et al.*³⁴ They found the C=O vibrations at 1725 cm^{-1} and 1660 cm^{-1} for PAN and observed an increase of these peaks when PAN was heated at $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ under air. This chemical modification was attributed to the formation of a ladder structure which involves acrylonitrile groups in a ring-closing reaction.^{36,38}



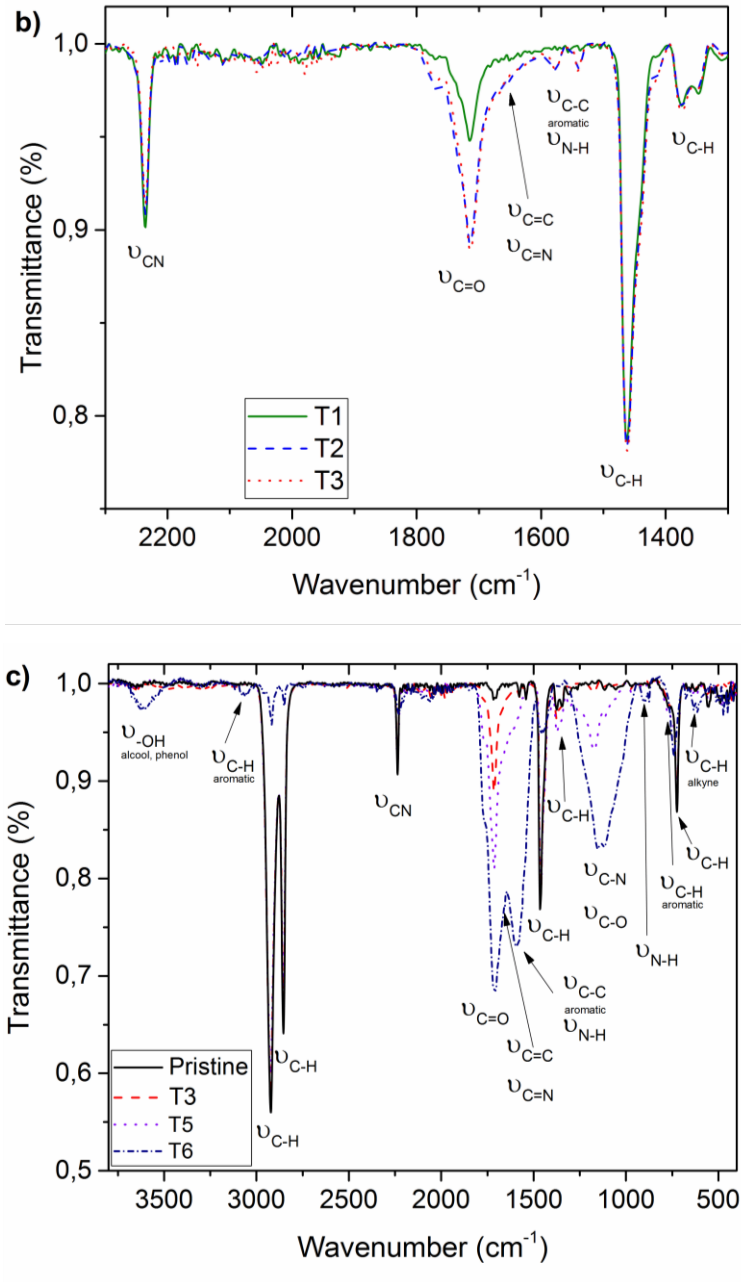


Figure 3.2. IR spectra of a) Pristine HNBR and HNBRs treated at 200 °C, 220 °C and 240 °C for 90 min under air (T1, T2 and T3 respectively), at 240 °C under nitrogen (T4) at 240 °C for 3 h (T5) and 24 h under air (T6); b) T1, T2 and T3 to compare the influence of temperature during thermal treatment; and c) Pristine HNBR and HNBRs treated at 240 °C for 90 min (T3), 3 h (T5) and 24 h (T6) to evaluate the impact of time.

Due to the presence of high amounts of acrylonitrile in HNBR, it is possible that a similar reaction occurs (**Figure 3.3a**). The ladder structure is characterized by the appearance of three bands when HNBR was oxidized: 1578 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} band assigned to C-C bonds in aromatic ring and C-N vibrations while the peak at 1655 cm^{-1} corresponded to C=C and C=N stretching modes. Moreover, when increasing the temperature, the intensity for the C=N band (2231 cm^{-1}) decreased which is in agreement with the formation of a ladder structure. Finally, the impact of time needed for HNBR to react was investigated by heating HNBR for 3 h and 24 h (**Figure 3.2c**). The C=O band intensity at 1714 cm^{-1} drastically increased when time used for thermal treatment was raised. The ladder structure seemed more present in sample T6 as bands characteristic of aromatics appeared (3017 cm^{-1} and 739 cm^{-1} for C-H and C-C bonds with a band at 1585 cm^{-1}) coupled with a diminution of alkane bands at 2923 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} and 1450-1458 cm^{-1} . HNBR was also treated for 24 h at 200 °C and 220 °C to highlight the kinetic effect of temperature (**Figure S3.1** and **Table S3.1**). Also, T6 was analyzed by CP-MAS NMR ^{13}C to investigate the structure after a long thermal treatment (**Figure S3.4**). Based on these results, we concluded that the thermal treatment under air resulted in chemical changes in HNBR that are similar to those reported for PAN. These modifications to the chemical structure of HNBR are likely a result of cross-linking by neighboring acrylonitrile functions as proposed in **Figure 3.3b**.³⁹ To understand the effect of temperature and time on mechanical properties of HNBR, tensile tests were made on T1, T2, T3, T4 and T5 samples while, DSC and swelling tests were performed to determine the extent of cross-linking.

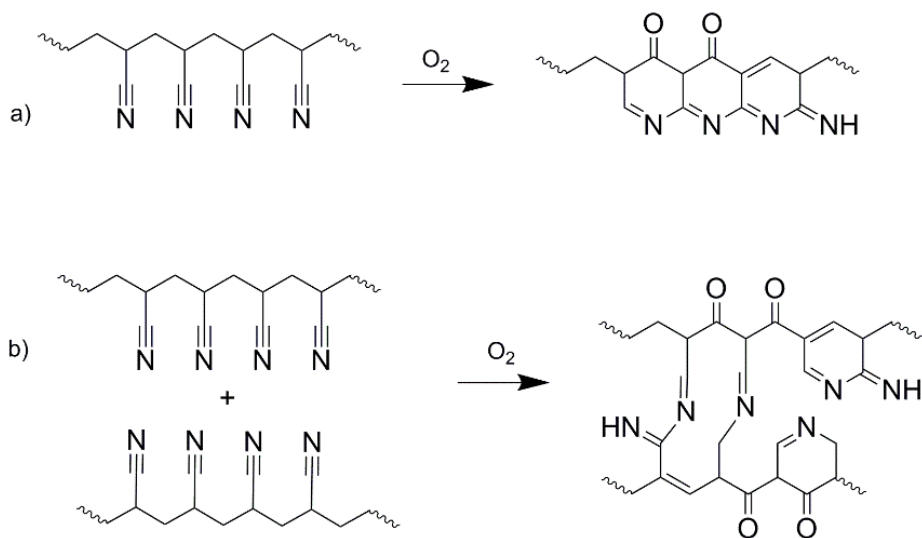


Figure 3.3. Possible reactions of acrylonitrile functional groups in HNBR after thermal treatment at 240 °C a) ring-closing reaction (intra); and b) cross-linking reaction (inter).

3.5.2 Mechanical properties

Cross-linking reactions have a direct effect on tensile properties by creating three-dimensional networks by linking polymeric chains. To investigate the impact of thermal treatment on mechanical properties, the tensile stress-strain curves were obtained for the T1, T2, T3, T4, T5 and pristine HNBR (**Figure 3.4**). Pristine HNBR and T4 had an elongation at break similar considering the experimental error. Pristine HNBR broke with an elongation of 990% while it was of 830% for T4. These mechanical results are within the error and confirm that no modification occurred in absence of O₂.

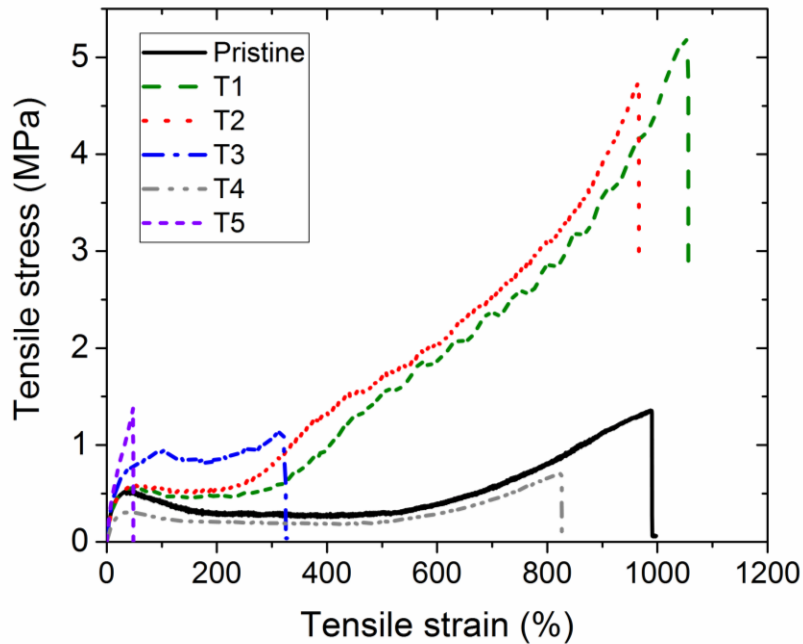


Figure 3.4. Tensile test for pristine HNBR (black), HNBR treated with T1 (green), T2 (red), T3 (blue), T4 (grey) and T5 (purple). The HNBR used has 36 %ACN (B3).

The elongation at break for pristine HNBR, T1 and T2 were similar with values of 990%, 1050% and 970%, respectively. The initial elasticity of the polymer was maintained after the treatment and the polymer was minimally cross-linked which corresponded to the lower degree of oxidation reported above. On the other hand, tensile stress values to obtain these breaking points were considerably different. The stress applied on samples to achieve such an elongation is of *ca.* 5 MPa for T1 and T2, which was almost four times greater than that of pristine HNBR. Moreover, T1 and T2 showed a sharp tensile stress increase before rupture. Starting at around a tensile strain of 300% both T1 and T2 started to form cracks under deformation showing they were more brittle than the pristine one. This phenomenon resulted in a slow breakage with a hardening of the remaining parts seen in **Figure 3.4**. T3 showed a different response. The tensile stress remained low before rupture which was similar to pristine HNBR, but the elongation at break was significantly reduced, to a value of 340%. As a comparison, the elongation at break found for T3 was similar to the one (320%) found by Severe *et al.*²⁷ for a sample of HNBR vulcanized with sulfur. Thermally-treated HNBR show similar mechanical properties than currently used HNBR, showing it is suitable for the usual applications. Another way to interpret

the tensile test was by comparing the strength at 200 % of elongation (**Table 3.3**). T4 and pristine HNBR have a similar tensile stress, at 200 % elongation. This value is lower than the tensile stresses observed for T1, T2 and T3. T1 and T2 were in the same range of tensile stress with respectively values of 0.46 and 0.54 MPa at 200% elongation. However, at this elongation the tensile stress of T3 increased (0.84 MPa) which indicated the presence of cross-linking. Similar effect was found by Konstantinos *et al.* who observed an increase of the tensile stress at 200% elongation when adding silicates bearing octadecylamine which was used to help the vulcanization process.⁴⁰ We therefore concluded that the heat treatment under air at 240 °C for 1 h 30 resulted in a cross-linking of HNBR and in a reinforcement of its mechanical properties. The significantly lower value for the elongation at break for sample T3 suggested that the cross-linking involved the acrylonitrile functions that are known to react at 240 °C.³⁴ Finally, efforts were made to analyze the sample T6 but after the thermal treatment the sample became extremely brittle, losing all elastic properties. Therefore 1 h 30 was selected as the time used for thermal treatment to obtain samples that could still be deformable and for further characterization.

Table 3.3. Tensile stress at an elongation of 200% for pristine HNBR, T1, T2, T3, T4 and T5. These tests were made on B3.

Samples	Tensile stress (MPa) at 200% elongation
Pristine	0.30 ± 0.02
T1	0.52 ± 0.02
T2	0.44 ± 0.03
T3	0.78 ± 0.10
T4	0.25 ± 0.05
T5	-

3.5.3 Cross-linking of HNBR

The evolution of T_g due to cross-linking was analyzed by DSC.⁴¹ **Figure 3.5** shows DSC curves of pristine HNBR and T3 samples.

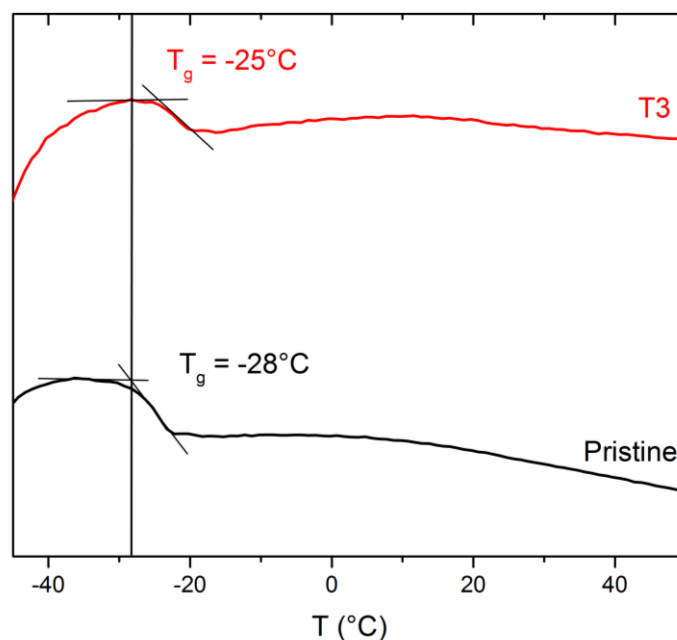


Figure 3.5. DSC of pristine HNBR (black), HNBR previously treated at 240 °C for 90 min under air (red). Curves are shifted in the y-axis for comparison and the exothermic is upward. The vertical black line is used to show the shift of T_g observed after thermal treatment. The line is at -28 °C (T_g of pristine HNBR).

The analysis was repeated three times on different samples and no significant difference from the curves of **Figure 3.5** was observed. The glass transition values were determined by taking the onset temperature of the transition. A glass transition of -28 °C was found for pristine HNBR and of -25 °C for T3, suggesting that the thermal treatment effectively led to a cross-linking reaction of HNBR. Over the triplicates, the mean ΔT_g was of 2.8 °C with a standard deviation of 0.9. Since the amplitude of T_g variation was small, although above the uncertainty, swelling test using toluene as solvent were carried out to confirm the cross-linking by measuring the density value (ν). The Flory-Rehner equation⁴² was used for the determination of the molecular weight between two cross-linked units (M_c):

$$M_C = -2\rho V_0 \frac{V_R^{1/3} - 1/2V_R}{\ln(1-V_R) + V_R + \chi V_R} \quad (\text{Equation 3.1})$$

where V_0 is the molar volume of toluene ($106.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), ρ the density of HNBR (0.95 g cm^{-3}), V_R the volume fraction of HNBR in the swollen material:

$$V_R = \frac{w_0/\rho}{w_0/\rho + (w_{swollen} - w_{dry})/\rho_{sol}} \quad (\text{Equation 3.2})$$

where ρ_{sol} is the density of toluene (0.87 g cm^{-3}). χ the solvent-polymer interaction parameter calculated with the following equation⁴³:

$$\chi = \frac{V_0}{RT} (\delta_S - \delta_P)^2 + 0.34 \quad (\text{Equation 3.3})$$

where δ_S is the solubility parameter of toluene ($18.2 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$), δ_P is the solubility parameter of HNBR ($19.2 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$)⁴⁴ and the constant 0.34 correspond to the polymer lattice constant. The cross-linking density (ν) of HNBR was calculated by the following equation:

$$\nu = \frac{\rho}{2M_c} \quad (\text{Equation 3.4})$$

where ρ is the density of HNBR (0.95 g mol^{-1}). Swelling tests were repeated five times on 14 mm diameter discs (mass around 70 mg) of HNBR thermally treated with T1, T2, T3, T5 and T6. HNBR heated with T3 swelled into toluene and the mean M_c was found to be of 2673 g.mol^{-1} and the cross-linking density of 180 mol m^{-3} . With an increase of the time of thermal treatment from 1 h 30 to 3 h, the swelling test on T5 showed an increase of the cross-linking density. The mean M_c is 1930 g mol^{-1} and the cross-linking density is 250 mol m^{-3} . T1 ($\nu = 150 \text{ mol m}^{-3}$) and T2 ($\nu = 160 \text{ mol m}^{-3}$) were also analyzed to understand the impact of temperature. From the values listed in **Table 3.4** it is seen that the cross-linking density increases from T1 to T3 showing a kinetics effect of temperature. For further comparison, the cross-linking densities of HNBR found by several authors are also listed in **Table 3.4**. The most commonly reported technique relied on the use of peroxide which leads to highly cross-linked HNBRs as obtained by Likozar *et al.*²⁸ with a cross-linking density in the order of magnitude 10^3 . However, the efficiency of this technique varies as it can be seen with the results of Kager-Kocsis *et al.*⁴⁵ and Sheng *et al.*⁴⁶ who obtained a cross-linking density of 10^2 whereas the one from Mamedov *et al.*²⁵ was an order of magnitude lower. The use of peroxide is often preferred over sulfur because

the latter gives lower cross-linking density when the butadiene content is low.⁴⁶ It can be noted that the composition of the composites, as well as the quantity of peroxide were different which can also have an impact on the percentage of HNBR cross-linking. Another approach studied is the use of radiation which also needs several additives to achieve an efficient cross-linking. The cross-linking density obtained by either γ -rays or thermal radiation²⁵ leads to lower density values of cross-linking that we obtained with a thermal treatment of 1 h 30 at 240 °C (T3). Increasing treatment time to 3 h (T5) yielded to a cross-linking density of HNBR comparable to the one obtained with the curing aid mixture peroxide/sulfur (10/0.75) found by Sheng *et al.*⁴⁶ As mentioned above, a further increase in time (24 h) at 240 °C caused a deterioration of the polymer film which were not usable for determination of the cross-linking density. While can be controlled by the duration and the temperature of the thermal treatment, the involvement of nitriles and alkenes functional groups on this reaction should be defined.

Table 3.4. Comparison of HNBR cross-linking density obtained with the use of peroxides, radiation or thermal treatment (this work).

Reference	HNBR composition	Cross-linking density (mol.m ⁻³)	Type of crosslinking	Sample composition
Kager-Kocsis et al. ⁴⁵	21%ACN	5.5 10 ²	Peroxides	HNBR (100 phr) Peroxide (7.5 phr) Additives (7 phr)
Likozar et al. ²⁸	21%ACN	1.2 10 ³	Peroxides	Composite: HNBR (100 phr) MWCNT (30 phr) Peroxide (15phr)
	34%ACN	1.5 10 ³		
	36%ACN, 5%C=C	1.9 10 ³		
	39%ACN	1.8 10 ³		
Mamedov et al. ²⁵	22%ACN, 3%C=C	2.1 10 ¹	Peroxides	HNBR (100 phr) Peroxide (5 phr) Epoxy resin (6 phr) ^a Sulfur (0.2 phr) ^b Additives (13 phr)
		1.3 10 ¹	γ Radiation (500 kGy)	
		3.2 10 ¹	Thermal radiation (500 kGy)	
Sheng et al. ⁴⁶	39%ACN, 0.9%C=C	4.1 10 ²	(Peroxide : sulfur) (10 : 0)	HNBR (100 phr) Peroxide (10 phr) Sulfur (variable) Curing aid (5 phr)
		3.9 10 ²	(10 : 0.25)	
		2.3 10 ²	(10 : 0.75)	
This work	36%ACN, 3%C=C	(1.5 ± 0.03) 10 ² (1.6 ± 0.06) 10 ² (1.8 ± 0.15) 10 ² (2.5 ± 0.14) 10 ²	Thermal treatment 200 °C/1 h 30 (T1) 220 °C/1 h 30 (T2) 240 °C/1 h 30 (T3) 240 °C/3 h (T5)	HNBR (100 phr)

^a Only for radiation and thermal radiation, ^b Only for thermal radiation

3.5.4 Effect of HNBR composition

The effect of each monomer on the cross-linking reaction was studied as a mean to improve our control on the reticulation and on the properties of cross-linked HNBR. To do so, several HNBRs with various butadiene or acrylonitrile contents were studied. HNBRs with butadiene equivalent proportion ranging from 0.3 to 13% and acrylonitrile proportions of 17, 36 and 50% were studied (**Table 3.1** for detailed compositions).

The impact of nitrile functions on the cross-linking reaction was firstly investigated by DSC. **Figure 3.6** shows the average glass transition difference before and after the thermal treatment of N17, B5-N36 and N50. Each HNBR, regardless of its composition, showed a glass transition temperature increase after the thermal treatment and it can be noticed that the magnitude of ΔT_g value varied quite linearly with the content of acrylonitrile. To confirm the effect of nitrile groups on the reaction and on the T_g , DSC was used to characterize pure polyacrylonitrile (100 %ACN) polymer and a film of the polymer treated at 240 °C for 1.5 h under air. An increase of T_g by 21 °C was observed for the thermally treated sample, confirming that the structural changes in PAN, meaning the formation of a ladder structure, has a significant effect on the T_g and that nitrile groups are also similarly involved in HNBR cross-linking. The smaller increase of ΔT_g of HNBR compared to PAN can be explained by the lower proportion of ACN in the former, leading to a lower extent of cross-linking.

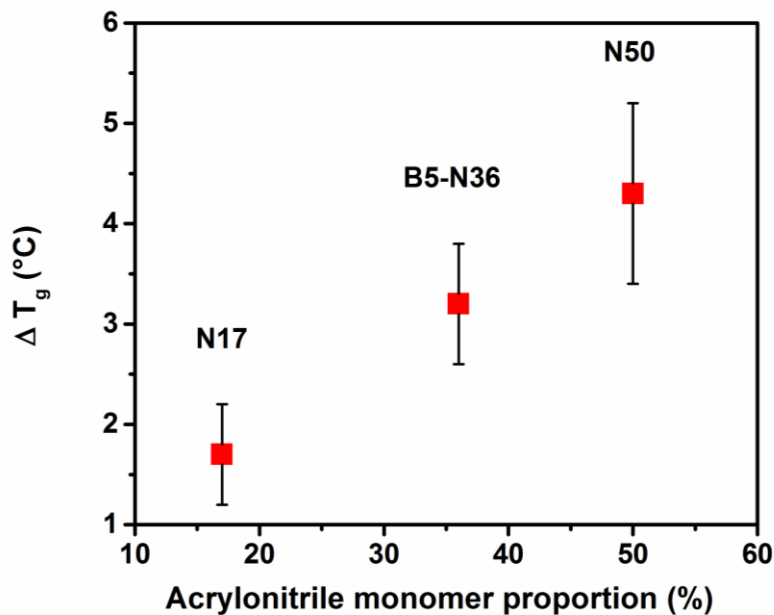


Figure 3.6. Variation of T_g between pristine and thermally treated HNBRs ($\Delta T_g = T_g$ pristine HNBR – T_g treated HNBR), using a 1.5 h treatment at 240 °C under air. The brackets represent the standard deviation calculated over three DSC measurements for each sample.

To correlate the chemical composition with mechanical properties of post-treated HNBR, tensile tests were done on polymers with different compositions (**Figure 3.7**). N17, B5-N36 and N50 were compared based on the acrylonitrile content (**Figure 3.7a**). The percentage of elongation for untreated HNBRs decreases when the acrylonitrile content is higher. The sample with the lowest %ACN (N17) did not break during the experiment which was carried out to 1700% of elongation (cut-off). The butadiene content on the other hand had almost no effect on the resistance to stretching as samples with alkene moieties ranging from 0.3 to 13% all broke at a very similar elongation (**Figure 3.7b**). After thermal treatment, all HNBRs became less elastic, breaking at lower elongation than the untreated samples. There are no clear trends between the HNBR composition and the elongation at break after thermal treatment. However, the tensile stress values of HNBRs measured at 200% elongation are more revealing (**Table 3.4**). After thermal treatment, the tensile stress increases with ACN content in HNBR. N50 becomes more rigid than N17 and B5-N36, having a tensile stress of 1.79 MPa. This value is

three times higher than the tensile stress of B5-N36, indicating the involvement of acrylonitrile units in the cross-linking reaction.

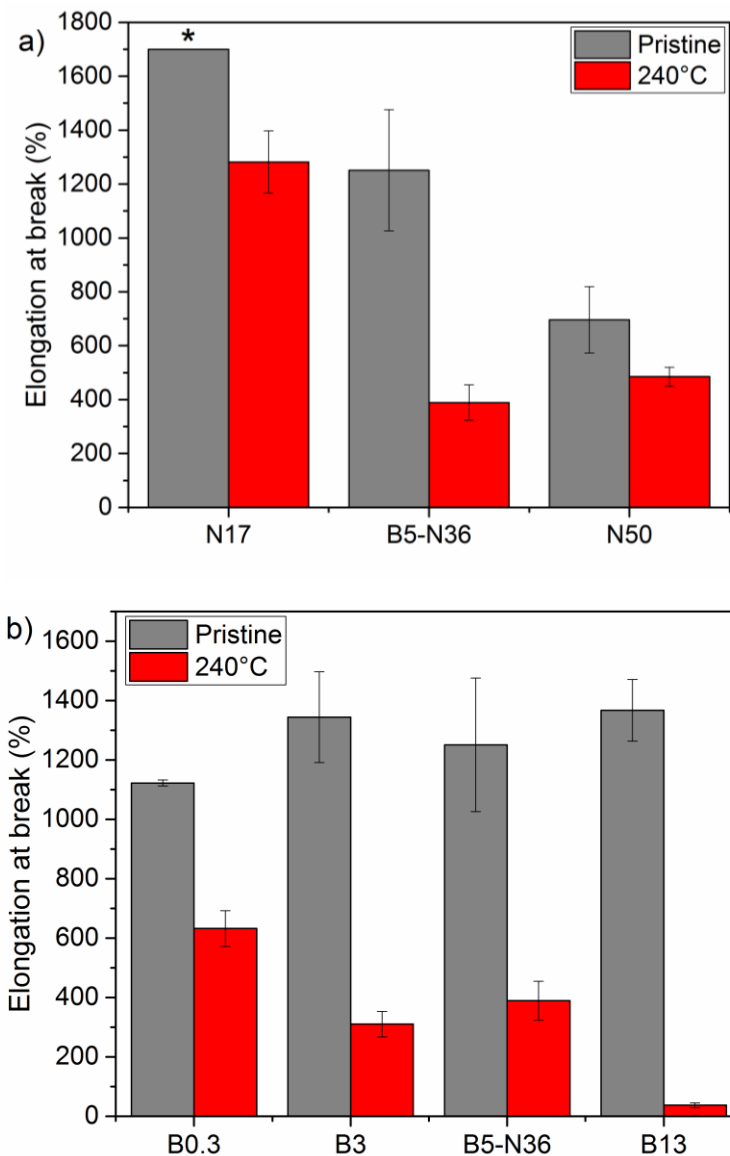


Figure 3.7. Elongation at break of pristine and heated treated HNBRs a) with variable ACN content (C=C = 5%): N17, B5-N36 and N50 (*N17 did not break in the limit sets for the experiment being 1700%); and b) variable butadiene content (ACN = 36%): B0.3, B3, B5-N36 and B13.

Thermally-treated HNBRs with different butadiene proportions showed a decrease in elongation at break with an increased butadiene content. However, values of tensile stress at 200% elongation were all identical within the error, knowing around 0.25 MPa (**Table 3.5**). B13, the sample with the highest butadiene content showed no elastic properties. The thermal treatment affected the elasticity of HNBRs but not its rigidity. From our observations it can be concluded that such treatment is efficient only for HNBRs with lower butadiene contents, which is exactly where conventional cross-linking using H₂O₂ or S fails as mentioned in the introduction. To have a better understanding of the origin of this observation, thermally-treated samples B0.3, B3, B5-N36 and B13 were analyzed by ATR-FTIR (**Figure 3.8**).

Table 3.5. Average tensile stress at 200% elongation and the standard deviation of HNBRs before and after thermal treatment under air at 240°C for 90 min.

Sample	Tensile stress (MPa) at 200% elongation	Tensile stress (MPa) at 200% elongation
	Pristine HNBR	Treated HNBR
B0.3	0.29 ± 0.08	0.61 ± 0.04
B3	0.26 ± 0.05	0.78 ± 0.10
B5-N36	0.25 ± 0.05	0.61 ± 0.17
B13	0.24 ± 0.07	-
N17	0.33 ± 0.04	0.35 ± 0.05
N50	0.44 ± 0.05	1.79 ± 0.30

These spectra show that each HNBR is oxidized (C=O band at 1714 cm⁻¹) after thermal treatment at 240 °C. With 0.3, 3 and 5% of butadiene monomer, the intensity of the oxidation peak was similar. However, an increase was noticed for 13% of alkene moiety which could have been expected as double bonds are known to be easily oxidized with O₂ from the atmosphere. By comparing ATR-FTIR spectra and the tensile test results, it appeared that the presence of unsaturated units enhanced oxidation via the C=C bonds, which led to chain scissions, resulting in weak deformation resistance as observed for sample B13. Chaudry *et al.* observed the same

phenomenon on HNBR as they showed a diminution of viscosity and M_w of HNBR and concluded that degradation took place through chain scissions.^{30,47} Regarding the HNBR composition study, it has been proved that thermal cross-linking involves nitrile functions, like in polyacrylonitrile. Moreover, a limit of this technique was highlighted when high butadiene content is present in HNBR. Instead of mainly reinforcing the polymer through cross-linking, chain scission is in competition. This results in poor mechanical properties. For these reasons, HNBR cross-linking via thermal treatment is best suited for high acrylonitrile and low C=C moieties contents.

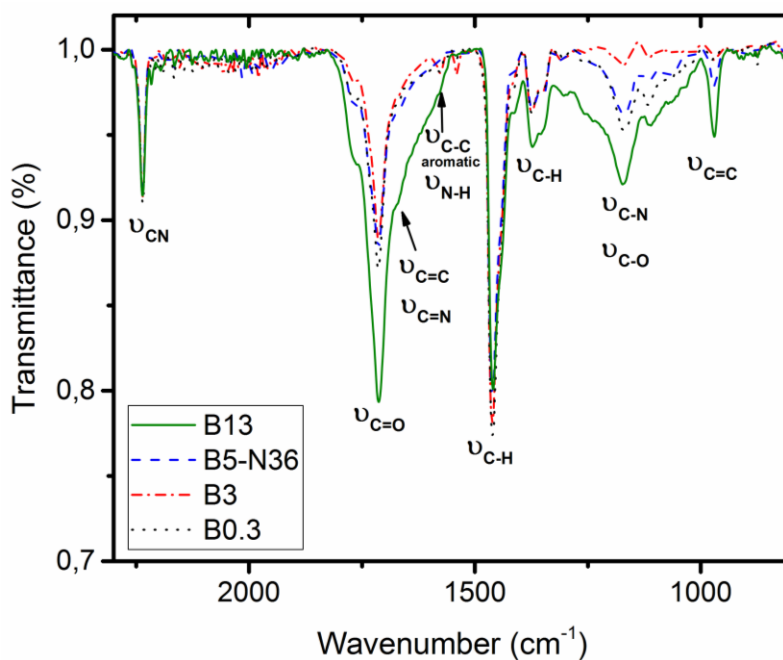


Figure 3.8. IR spectra after thermal treatment at 240 °C / 90 min of HNBRs having 0.3% (black), 3% (red), 5% (blue) and 13% (green) butadiene content. Each HNBR has 36 %ACN.

3.6 Conclusions

In this study, we showed that HNBR can be cross-linked with thermal treatment using O_2 without any cross-linking agent like sulfur or peroxide. The reaction involves mainly the ACN functions which are believed to participate in a ring closing reaction similar to that observed in pure acrylonitrile polymer (PAN). With this cross-linked HNBR, we showed that it

was possible to maintain good mechanical properties comparable to HNBR reinforced with carbon nanotubes.²⁸ In clear contrast with conventional peroxide curing or sulfur vulcanization, the thermal treatment is more effective on HNBR with low butadiene content. The thermally-induced reactions with O₂ occurring at 240 °C for periods between 1.5 and 3 hours can therefore be considered as a complementary technique to HNBR cross-linking. Moreover, this approach allows the use of HNBR in applications that could be too sensitive to residual curative agents.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of this research through the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics & Industry and Total (NSERC Collaborative Research and Development Grant #RDCPJ468656-14).

3.7 References

1. Leibbrandt, F., The Status of HNBR in the West European Automotive Industry. *SAE Transactions* **1989**, 98, 252-265.
2. R., M. J. In The Performance of NHBR and Low Temperature HNBR in Various Automotive Parts, Proceedings of the SAE International Conference, Nov 1; SAE Technical Paper 940595: **1994**.
3. R., M. J.; J., M. S. In Application of Innovative HNBR Elastomers in Automotive Air Conditioning Systems Which Use Refrigerant R-134a, Proceedings of the SAE International Conference, Mar 1; SAE Technical Paper 942428: **1994**.
4. Herrmann, W.; Uhl, C.; Heinrich, G.; Jehnichen, D., Analysis of HNBR-Montmorillonite nanocomposites. *Polym. Bull.* **2006**, 57 (3), 395-405.
5. Balasooriya, W.; Schritteser, B.; Karunakaran, S.; Schlögl, S.; Pinter, G.; Schwarz, T.; Kadar, Z., Influence of Thermo-Oxidative Ageing of HNBR in Oil Field Applications. *Macromol. Symp.* **2017**, 373 (1), 1600093.
6. Akulichev, A. G.; Alcock, B.; Tiwari, A.; Echtermeyer, A. T., Thermomechanical properties of zirconium tungstate/hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) composites for low-temperature applications. *J. Mater. Sci.* 2016, 51 (24), 10714-10726.

7. Choudhury, A.; Bhowmick, A. K.; Ong, C., Effect of different nanoparticles on thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116 (3), 1428-1441.
8. Psarras, G.; Sofos, G.; Vradis, A.; Anastassopoulos, D.; Georga, S.; Krontiras, C.; Karger-Kocsis, J., HNBR and its MWCNT reinforced nanocomposites: crystalline morphology and electrical response. *Eur. Polym. J.* **2014**, 54, 190-199.
9. Giurginca, M.; Zaharescu, T., Thermal and radiation behaviour of HNBR and CSPE blends. *Polymer* **2000**, 41 (20), 7583-7587.
10. Siengchin, S.; Karger-Kocsis, J., Structure, mechanical, and fracture properties of nanoreinforced and HNBR-toughened polyamide-6. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123 (2), 897-902.
11. Manoj, N.; De, S.; De, P., Thermally Induced Crosslinking in Blends of Poly (Vinyl Chloride) and Hydrogenated Acrylonitrile—Butadiene Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1993**, 66 (4), 550-558.
12. Hussein, I. A.; Chaudhry, R. A.; Abu Sharkh, B. F., Study of the miscibility and mechanical properties of NBR/HNBR blends. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44 (12), 2346-2352.
13. Gatos, K. G.; Százdi, L.; Pukánszky, B.; Karger-Kocsis, J., Controlling the deintercalation in hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organo-montmorillonite nanocomposites by curing with peroxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26 (11), 915-919.
14. Kim, W.; Kim, M.; Chang, Y.-W.; Shin, J.-E.; Bae, J.-W., Fatigue crack growth behavior of NR and HNBR based vulcanizates with potential application to track pad for heavy weight vehicles. *Macromol. Res.* **2003**, 11 (2), 73-79.
15. Choudhury, A.; Bhowmick, A. K.; Ong, C.; Soddemann, M., Influence of molecular parameters on thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber and its nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, 50 (7), 1389-1399.
16. Yue, D.; Liu, Y.; Shen, Z.; Zhang, L., Study on preparation and properties of carbon nanotubes/rubber composites. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41 (8), 2541-2544.
17. Valentín, J.; Rodríguez, A.; Marcos-Fernández, A.; González, L., Dicumyl peroxide cross-linking of nitrile rubbers with different content in acrylonitrile. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96 (1), 1-5.

18. Lu, Y.; Liu, L.; Tian, M.; Geng, H.; Zhang, L., Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41 (3), 589-598.
19. Gatos, K. G.; Sawanis, N. S.; Apostolov, A. A.; Thomann, R.; Karger-Kocsis, J., Nanocomposite Formation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR)/Organo-Montmorillonite as a Function of the Intercalant Type. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289 (12), 1079-1086.
20. Kong, D.; Park, C. E., Real time exfoliation behavior of clay layers in epoxy– clay nanocomposites. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (2), 419-424.
21. Chin, I.-J.; Thurn-Albrecht, T.; Kim, H.-C.; Russell, T. P.; Wang, J., On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer* **2001**, 42 (13), 5947-5952.
22. Peng, Y.; Liu, H., Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (19), 6483-6488.
23. Kim, Y. J.; Shin, T. S.; Choi, H. D.; Kwon, J. H.; Chung, Y.-C.; Yoon, H. G., Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* **2005**, 43 (1), 23-30.
24. Zhao, W.; Yu, L.; Zhong, X.; Zhang, Y.; Sun, J., Radiation vulcanization of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR). *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54 (9), 1199-1205.
25. Mamedov, S. M.; Garibov, A.; Rzaeva, S.; Yadreev, F.; Sigov, O., The radiation vulcanisation of hydrogenated nitrile butadiene rubber. *Int. Polym. Sci. Tech.* **2015**, 42 (6), T7-T10.
26. Giurginca, M.; Zaharescu, T., Thermo-oxidative degradation of some polymer couples containing HNBR. *Polym. Bull.* **2003**, 49 (5), 357-362.
27. Severe, G.; L., W. J., Dynamically vulcanised blends of oil-resistant elastomers with HNBR. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 95, 2-5.
28. Likozar, B.; Major, Z., Morphology, mechanical, cross-linking, thermal, and tribological properties of nitrile and hydrogenated nitrile rubber/multi-walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: The effect of acrylonitrile content and hydrogenation. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257 (2), 565-573.
29. Chen, S.; Yu, H.; Ren, W.; Zhang, Y., Thermal degradation behavior of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR)/clay nanocomposite and HNBR/clay/carbon nanotubes nanocomposites. *Thermochim. Acta* **2009**, 491 (1), 103-108.

30. Chaudhry, R.; Hussein, I.; Amin, M.; Abu Sharkh, B., Influence of molecular parameters and processing conditions on degradation of hydrogenated nitrile butadiene rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97 (4), 1432-1441.
31. Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B., Degradation of hydrogenated nitrile rubber. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, 31 (1), 71-87.
32. Yusof, N.; Ismail, A., Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 93, 1-13.
33. Ouyang, Q.; Cheng, L.; Wang, H.; Li, K., Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (8), 1415-1421.
34. Shimada, I.; Takahagi, T.; Fukuhara, M.; Morita, K.; Ishitani, A., FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, 24 (8), 1989-1995.
35. Cipriani, E.; Zanetti, M.; Bracco, P.; Brunella, V.; Luda, M.; Costa, L., Crosslinking and carbonization processes in PAN films and nanofibers. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 123, 178-188.
36. Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92 (8), 1421-1432.
37. Johnson, J.; Potter, W.; Rose, P.; Scott, G., Stabilisation of polyacrylonitrile by oxidative transformation. *Br. Polym. J.* **1972**, 4 (6), 527-540.
38. Wang, Y.; Xu, L.; Wang, M.; Pang, W.; Ge, X., Structural Identification of Polyacrylonitrile during Thermal Treatment by Selective ¹³C Labeling and Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **2014**, 47 (12), 3901-3908.
39. Wu, M.; Wang, Q.; Li, K.; Wu, Y.; Liu, H., Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97 (8), 1511-1519.
40. Gatos, K. G.; Karger-Kocsis, J., Effect of the aspect ratio of silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicate nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43 (4), 1097-1104.

41. Yuan, X.; Shen, F.; Wu, G.; Wu, C., Effects of acrylonitrile content on the coordination crosslinking reaction between acrylonitrile–butadiene rubber and copper sulfate. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, 459 (1-2), 82-85.
42. Flory, P. J., Principles of polymer chemistry. Cornell University Press: **1953**.
43. Brandrup, J.; Grulke, E. A.; Immergut, E. H., Polymer Handbook (4th Edition). Wiley: New York: **1999**; Vol. Vol. 7.
44. Ata, S.; Mizuno, T.; Nishizawa, A.; Subramaniam, C.; Futaba, D. N.; Hata, K., Influence of matching solubility parameter of polymer matrix and CNT on electrical conductivity of CNT/rubber composite. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 7232.
45. Karger-Kocsis, J.; Felhös, D.; Xu, D., Mechanical and tribological properties of rubber blends composed of HNBR and in situ produced polyurethane. *Wear* **2010**, 268 (3), 464-472.
46. Sheng, C.; Hu, Z.; Martin, H.; Duan, Y.; Zhang, J., Effect of a small amount of sulfur on the physical and mechanical properties of peroxide-cured fully saturated HNBR compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (10), 41612.
47. Lou, W.; Zhang, W.; Liu, X.; Lou, T.; Xu, D., Effects of medium phases on the thermal degradation of hydrogenated nitrile rubber O-rings under compression. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135 (7), 45864.

3.8 Supporting information

3.8.1 Experimental

3.8.1.a Thermal analysis

Thermo Gravimetric Analysis (TGA) with a TGA Q500 from TA Instrument was made on HNBR (from Zeon) to study its thermal stability over the thermal treatment. The program used was a ramp from 30°C to 240 °C with a rate of 10 °C / min followed by a plateau for 90 min at 240 °C. The experiment was made under dry air.

3.8.1.b CP-MAS NMR ^{13}C

Solid state NMR at the magic angle with a Bruker AVANCE 600 WB was made on HNBR samples. A 3 mm diameter rotor was homogeneously filled with the polymer and the experiment was recorded at a spinning frequency of 14 kHz.

3.8.2 Results and discussion

3.8.2.a Kinetic effect of the thermal treatment temperature

The three temperatures studied, knowing 200, 220 and 240 °C (T6), were applied on HNBR for 24 h to maximize the reaction. **Figure S3.1** shows the IR spectra of (HNBR 36 % ACN) after the three thermal treatments. Peaks are assigned in **Table S3.1**.

One major difference between the three thermal treatments can be observed with peaks at 2925 and 2855 cm^{-1} representative of C-H bonds in the backbone chain of HNBR (**Figure S3.1a**). The intensity of these two peaks decreases when temperature is higher, to become almost inexistent on HNBR treated at 240 °C for 24 h. The oxidation of HNBR is characterized with peaks in the wavenumber region between 1700 and 1800 cm^{-1} . The transmittance of the peaks is more important at 240 °C than at lower temperature which shows a clear kinetic effect of the temperature during thermal treatment. Moreover, the nitrile functions are more impacted when thermal treatment is made under 240 °C (**Figure S3.1b**), agreeing with cross-linking reaction. With a treatment at 200 and 220 °C nitrile functions are represented with a single peak at 2236 cm^{-1} whereas after the thermal treatment at 240 °C three peaks can be assigned to the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond. This can be attributed to a different environment of the nitrile functions.

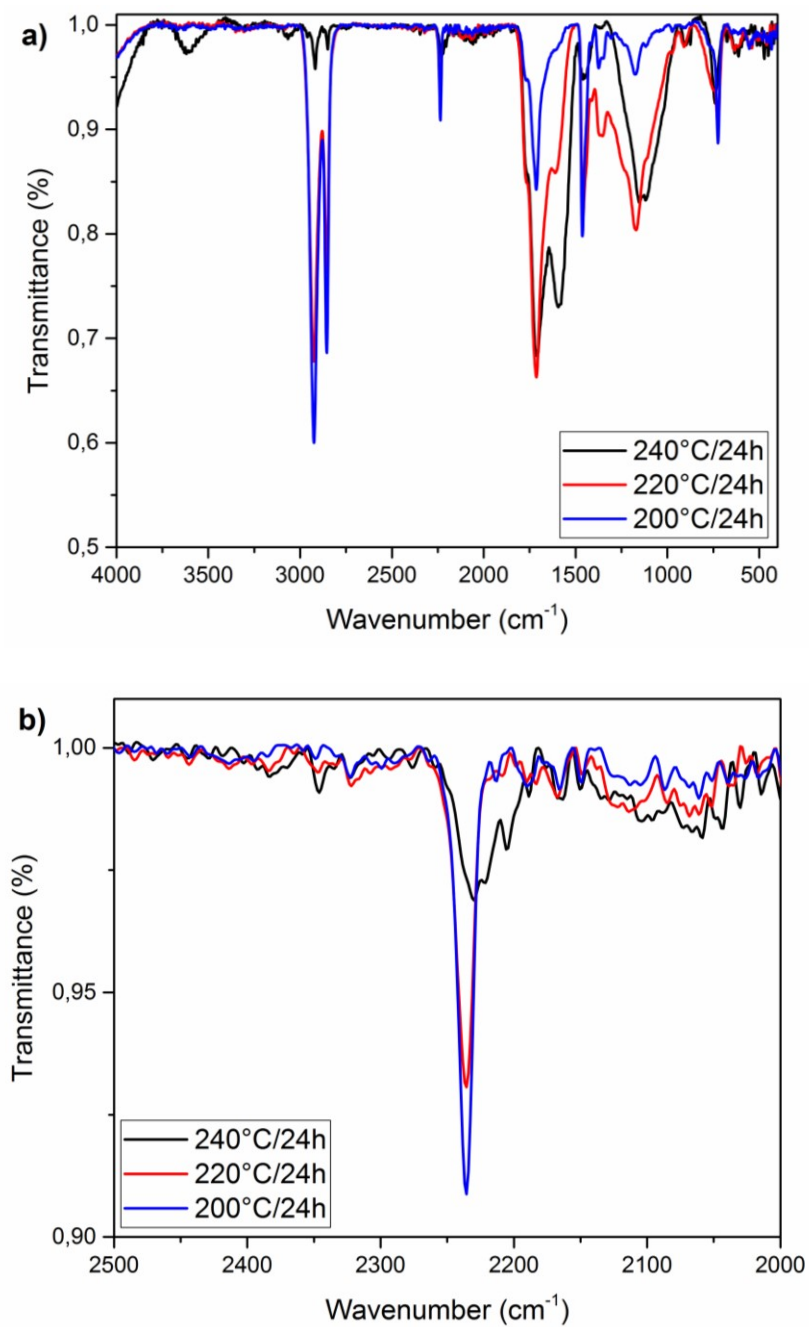


Figure S3.1. IR spectra of HNBR (36 %ACN) after 24 h at 200 °C (blue), 220 °C (red) and 240 °C (black): a) between 400 and 4000 cm⁻¹; and b) between 2000 and 2500 cm⁻¹ to focus on the peak assigned to nitrile functions.

Table S3.1. Assignment of IR peaks from Figure S3.1.

$\nu_{200^\circ\text{C}/24\text{h}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{220^\circ\text{C}/24\text{h}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{240^\circ\text{C}/24\text{h}} (\text{cm}^{-1})$	Bond
-	-	3617	-OH stretch
-	-	3017	C-H aromatic
2925	2925	2925	C-H asym stretch
2855	2855	2855	C-H sym stretch
2236	2236	2230	C\equivN
-	-	2221	C\equivN
-	-	2205	C\equivN
1770	1766	1766	C=O
1713	1713	1713	C=O
1590 (shoulder)	1607	1655	C-C aromatic
-	-	1585	C-C aromatic
1462	1459	1458-1450	C-H bend
1412	1410	-	
1373	1370	-	C-H rock
1347	1353	-	
1280-1073	1326-985	1329-941	C-N / C-O
973	974	-	=C-H
-	940-877	930-881	N-H
-	-	739	C-H aromatic
723	723	728	C-H rock

3.8.2.b Impact of the film thickness on mechanical properties

We investigated closely the impact of the film thickness to ensure that the tensile test results are valid. We made four samples with various thicknesses: 0.31, 0.34, 0.38 mm and 0.23 mm to show the response of a sample with an important thickness variation. **Figure S3.2** reports the result of these tensile tests and shows the variation implied by the thickness of the sample. The tensile stress at 200% elongation and at rupture as well as the tensile strain at rupture are reported in **Table S3.2**.

HNBR films with a thickness of 0.23 mm (blue) and 0.31 mm (black) had very different elongation at break, being 810% and 990% respectively. Such a variation was also observed between films with a thickness of 0.31 mm (black) and 0.34 mm (red). The latter had an elongation at break of 1170%. However, samples with very different thicknesses, 0.23 mm (blue) and 0.38 mm (green), had similar elongations at break, being of 820% and 810%, respectively. For this reason, it is thought that the variations observed for the elongation at break are within the experimental error. The impact of the thickness is not clear. In addition, we decided to analyze tensile test results by comparing the tensile stress when the tensile strain is of 200% (**Table S3.2**). The average tensile stress obtained is of 0.32 MPa with a standard deviation of 0.04 MPa. This result shows the tensile stress at 200% elongation is a reliable value that is only slightly impacted by the thickness of the sample. For this reason, we believe mechanical stress/strain results can be used to compare our samples. The values obtained for the sample with a thickness of 0.23 mm were not considered in the discussion of the article as we tried to minimize the thickness variation between samples.

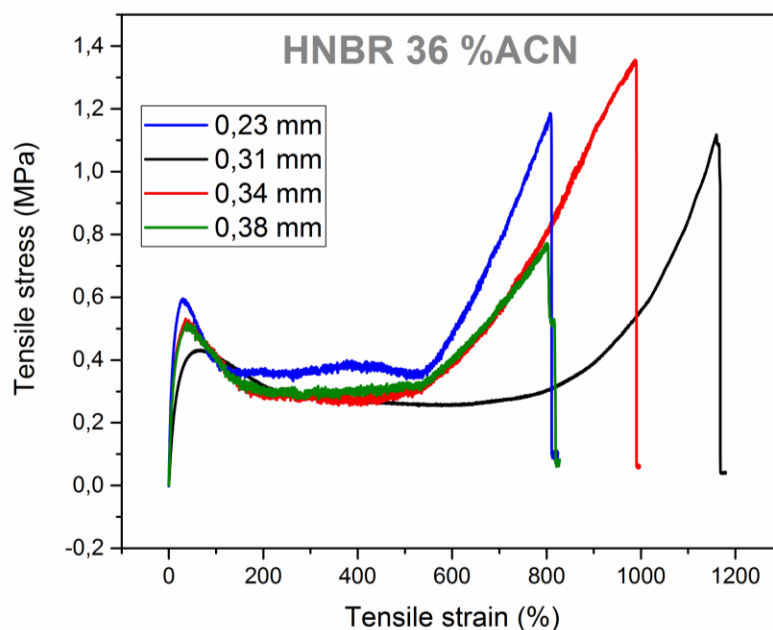


Figure S3.2. Tensile test on pristine HNBR (36 %ACN) films with the same length (3 cm) and width (1 cm) and thickness of 0.23 mm (blue), 0.31 mm (black), 0.34mm (red) and 0.38 mm (green). It shows the impact of thickness samples is not the main parameter regarding standard deviation.

Table S3.2. Tensile stress at 200% elongation, tensile stress at rupture and tensile strain at rupture for pristine HNBR film with various thickness.

Sample	Tensile stress (Mpa) at 200% elongation	Tensile stress (Mpa) at rupture	Tensile strain (%) at rupture
0.31 mm	0.32	1167	1.01
0.34 mm	0.28	990	1.33
0.23 mm	0.37	810	1.17
0.38 mm	0.31	802	0.77
Average ± standard deviation	0.32 ± 0.04	942 ± 173	1.07 ± 0.24

3.8.2.c Thermal stability of HNBR

TGA (**Figure S3.3**) was made on HNBR to test the stability during a thermal treatment at 240 °C during 90 min. The procedure was the following: 1) stabilization at 30 °C, 2) a heating ramp of 10 °C min⁻¹ from 30 to 240 °C and 3) a plateau for 90 min at 240 °C. The HNBR film was made by solvent evaporation. During the heating ramp, a weight loss of 1% is observed which is due to remaining solvent trapped in the film. Once the plateau is reached, no significant weight loss is seen, showing no degradation of the sample. In other words, the weight of HNBR is stable when a thermal treatment at 240 °C for 90 min is applied to it.

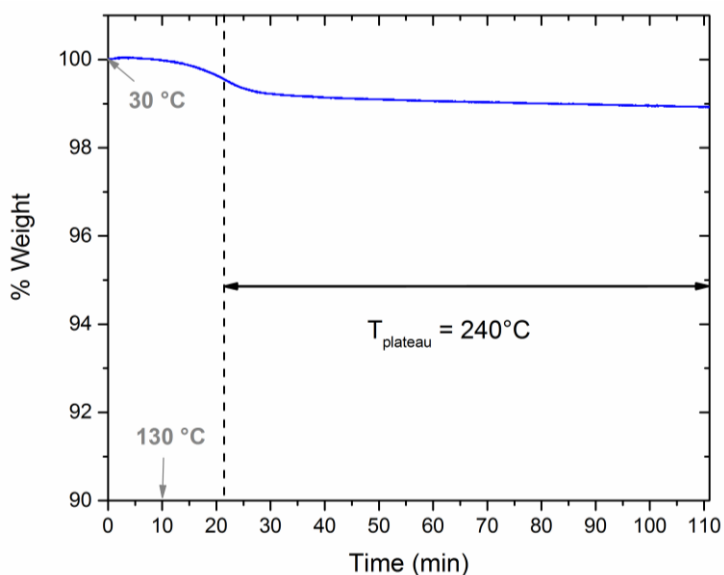


Figure S3.3. TGA of HNBR 36 %ACN. The procedure was: 1) stabilization at 30 °C; 2) ramp of 10 °C min⁻¹ from 30 °C to 240 °C; and 3) plateau at 240 °C for 90 min.

3.8.2.d Comparison between Pristine HNBR and HNBR treated at 240 °C for 24 h (T6) from CP-MAS NMR ¹³C

To confirm the cross-linked structure, we analyzed T6 with NMR ¹³C. Once thermally treated, HNBR becomes insoluble in most solvents. For this reason, CP-MAS NMR ¹³C was used to characterize the chemical structure changes implied by the thermal treatment. Pristine HNBR and T6 were analysed and results are shown in Figure S4. The nitrile functions can be observed at 122 ppm for Pristine HNBR and T6 (**Figure S3.4a**). The shape of the peak is larger

for T6 showing $C\equiv N$ functions were impacted by the thermal treatment. The presence of nitrile confirms the IR analysis and that the cross-linking reaction is not complete after 24 h. Peaks assigned to the aliphatic carbons (27 - 33 ppm) are also enlarged after thermal treatment (**Figure S3.4b**). These enlargements can be related to a more rigid structure of HNBR after thermal treatment which was already seen by the brittleness of the sample. Regarding the cross-linking densities obtained by swelling tests (**Table 3.3**), it remains difficult to properly identify the structural modifications on HNBR with NMR.

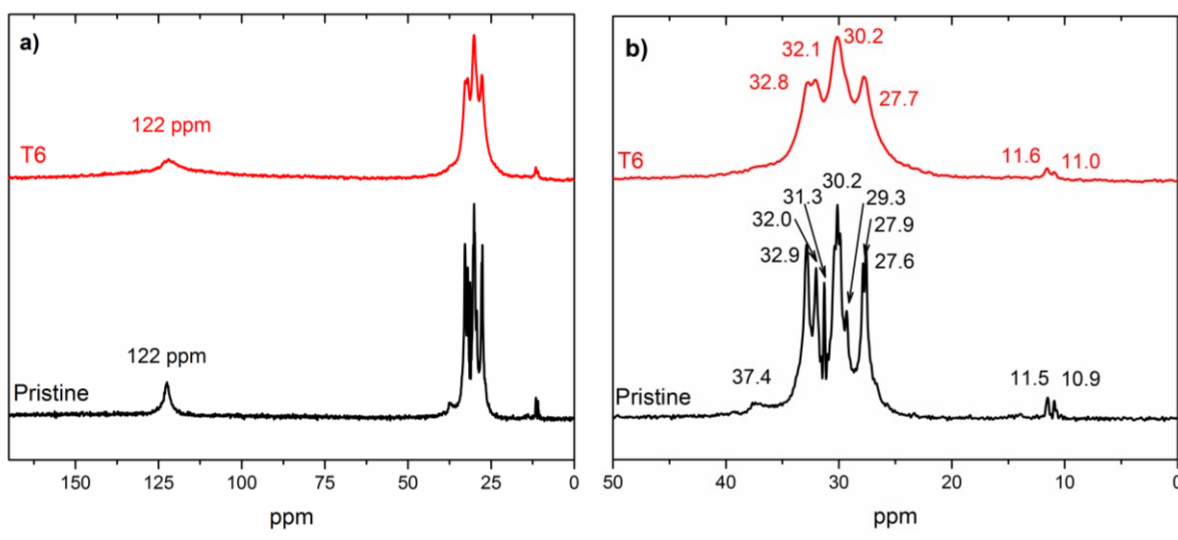


Figure S3.4. CP-MAS ^{13}C NMR of Pristine HNBR (black) and T6 (red): a) full spectra with a chemical shift at 122 ppm representative of $C\equiv N$ bond; and b) zoom between 0 and 50 ppm showing the aliphatic carbons.

Chapitre 4 : Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes

Nina Verdier ^a, Soumia El Khakani ^a, David Lepage ^a, Arnaud Prébé ^b, David Aymé-Perrot ^c,
Mickaël Dollé ^a and Dominic Rochefort ^a

^a *Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succursale Centre-Ville, Montréal, QC H3T 1J4 (Canada)*

^b *Hutchinson, 3600 boulevard du Tricentenaire, Montréal, QC, H1B 5M8 (Canada)*

^c *Prospective lab, Total SA, Paris La Défense, 92069 (France)*

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article et publié le 15 Novembre 2019 : Journal of Power Sources, Volume 440, 227111

4.1. Mise en contexte

Le HNBR n'a jamais été utilisé dans un système électrochimique or avec le procédé sans solvant développé par Hutchinson, nous souhaitons l'utiliser comme liant des électrodes. Pour se faire, il est d'abord nécessaire d'étudier la stabilité électrochimique de ce polymère ainsi que son comportement dans une batterie. Les travaux présentés au chapitre précédent ont montré que lorsque le HNBR est traité thermiquement à 240 °C pendant 90 minutes, il réticule, le rendant ainsi plus stable face à de nombreux solvants et améliorant ses propriétés mécaniques.

Face à ce constat et considérant que lors de son utilisation avec le procédé de fabrication des électrodes sans solvant le HNBR, présent dans l'électrode, subira un traitement thermique, le HNBR est réticulé. Pour ce faire, une fois l'électrode faite par le procédé en voie humide, l'électrode au complet subit le traitement thermique à 240 °C pendant 90 minutes.

Dans ce chapitre, le HNBR réticulé est utilisé comme liant d'électrodes pour batterie Li-ion. Ces électrodes sont formulées avec le procédé par voie humide dans le but de comparer les performances électrochimiques, en puissance et en cyclage, de telles électrodes avec celles faites avec du PVdF.

Ma contribution à cet article repose sur la réalisation de toutes les expériences présentées dans les sections suivantes, l'analyse des résultats obtenus ainsi que l'écriture de l'article. Soumia El Khakani, David Lepage, Arnaud Prébé, David Aymé-Perrot, Mickael Dollé et Dominic Rochefort, ont contribué à cet article par le biais de nombreuses discussions scientifiques sur l'analyse des résultats et ont aussi participé aux étapes de corrections de celui-ci.

4.2 Abstract

A commercial elastomer, Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR), is used as a binder for Li-ion battery positive and negative electrodes. As the polymer has never been used before as a binder, the aim of this study is to investigate the chemical stability of HNBR with regard to the electrolyte, to show its electrochemical stability, and to demonstrate the application of these elastomers in Li-ion battery electrodes. To ensure insolubility in the electrolyte, HNBR is previously crosslinked and tensile tests are used on these films to evaluate their mechanical properties. The electrochemical stability of this polymer is analysed and validated by cyclic voltammetry. Power and cycling performances of crosslinked HNBR-based electrodes are compared to conventional ones using poly(vinylidene fluoride) (PVdF). It is found that crosslinked HNBR is electrochemically stable in the potential windows studied, i.e. 1 – 2.2 V and 2.2 – 4.2 V. When used in positive and negative electrodes, crosslinked HNBR full-cell retains a capacity of 128 mAh g⁻¹ after 200 cycles, compared to 117 mAh g⁻¹ for conventional PVdF cells. This makes HNBR a good candidate as a binder for Li-ion batteries.

Keywords: Binder; elastomer; Li-ion battery; crosslinked polymer; electrochemistry

4.3 Introduction

In lithium-ion batteries, binders only represent a low weight percentage in the electrode and do not participate directly to energy storage reactions. Rather, they impact the electrochemical performances of lithium-ion battery electrodes.^{1,2} The key parameters for binders include their adhesion to the current collector, electrode cohesion, mechanical strength (i.e. good resistance), elasticity to allow the electrode to bend, and last but not least, electrochemical stability.

In commercial batteries, poly(vinylidene fluoride) (PVdF) is a commonly-used binder since its physico-chemical features allow to respond pretty well to all of these requirements. This polymer was initially chosen for its chemical and electrochemical stability, it also displays a satisfactory adhesion to the current collectors. Currently, environmental and cost issues have been raised around PVdF. Efforts are being under way to replace this binder due to possible defluorination over cycling as well as improve the electrode's mechanical properties.³

Researchers have studied various potential polymers as binder replacement in Li-ion batteries. These include carboxymethyl cellulose (CMC)⁴⁻⁸, poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)^{9,10}, poly(ethylene glycol) (PEG)¹¹, poly(acrylic acid) (PAA)^{2, 12-14}, and poly(vinyl alcohol) (PVA).¹⁵ Polymers with highly polar groups, like carboxy groups¹⁶, are of interest because they can form strong interactions through hydrogen bonding or dipole-dipole interactions with the electrolyte, which can improve ionic conductivity through the electrode.¹⁷

One of the most attracting functions in binders is nitrile. As a result, polyacrylonitrile (PAN) was investigated.¹⁸⁻²⁰ PAN is a semi-crystalline polymer with a glass transition temperature (T_g) above the ambient temperature; this makes it hard and stiff, resulting in brittle electrodes. Various groups have investigated ways to improve its mechanical properties. There has been interest in reducing the T_g of PAN to render it more flexible at ambient temperature. For these reasons, Zhang *et al.* studied the copolymer made with only a small amount of methyl methacrylate (MA) (AN/MA = 96/4), poly(acrylonitrile-methyl methacrylate).²¹ For their part, Lee *et al.* investigated a composite of PAN with poly(butyl-acrylate) (PBA). The latter work showed that the capacity loss at 3 C is more important compared to PAN itself, demonstrating these systems' limitations in case of high power applications.²²

Elastomers are another interesting polymer type for battery applications due to their ability to handle electrode deformation, stretching and bending, without breaking. Elastomers are also of great interest to allow alternative electrode processing by allowing good mixing properties and shaping of the blend^{23,24} and they were found to increase the cycling performances of lithium-ion batteries.^{25, 26} Styrene-butadiene rubber (SBR) has attracted the most attention so far.²⁷⁻³⁰ Nitrile-butadiene rubber (NBR) was also studied.⁴ However, due to the C-C double bonds in its backbone, SBR and NBR can be oxidized at high potentials.³¹

Other elastomers, such as hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) are known to be more chemically stable.³² HNBR, which also contains acrylonitrile units is a copolymer of acrylonitrile and hydrogenated butadiene (**Figure 4.1**). It has the advantage of having only a few unsaturated bonds (5% in this case), which prevent its oxidation at high potentials, and highly polarized functions with nitriles. Moreover, it is fluorine-free and can provide good flexibility to the electrode. Recently, this elastomer attracted attention for polymer electrolyte applications.³³ However, the electrochemical behavior of this class of elastomers is still under investigation and they have never been used as a binder yet.

Therefore, the objective of this work is to study the chemical stability of HNBR with regard to the electrolyte, show its electrochemical stability, and prove the usability of these elastomers in Li-ion battery electrodes. As we are notably targeting high-power applications, we tested the binder on electrodes with LiFePO_4 (LFP) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) which are active materials common for high C-rate use with a proven high cycle life.³⁴

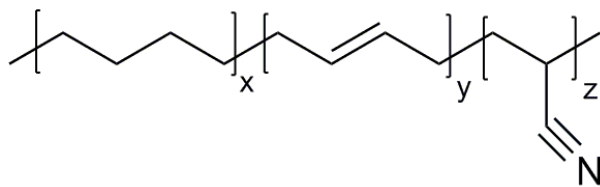


Figure 4.1. Structure of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR). In this study, $x = 59\%$, $y = 5\%$ and $z = 36\%$.

4.4 Experimental section

4.4.1 Materials

Positive and negative electrodes were made using two different binders: HNBR 2020L from Zetpol (36% ACN and 5% residual C=C), $M_w = 150\,000\text{ g mol}^{-1}$ and PVdF from Sigma-Aldrich as a reference. They were dissolved in anhydrous 99.5% N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) (Sigma-Aldrich). The active materials used are P2 grade carbon coated LiFePO_4 (cLFP) for the positive electrode, and T2 grade $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) for the negative electrode, both supplied by Johnson Matthey. Two types of conductive carbons were added to the electrode formulation: C-ENERGY™ SUPER C65 carbon black (CB) and Pyrograf-III carbon nanofibers (CNFs), both from Timcal. The electrolyte used to prepare the coin cells is a mixture of EC/DEC 1/2 v with 1M LiPF_6 from Soulbrain.

4.4.2 Electrodes fabrication

All electrodes were composed of 77.5 wt % active material, 5 wt % binder, 15 wt % CB and 2.5 wt % CNFs. This formulation was chosen in order to have sufficient electrical conductivity.³⁵ The solvent used for both binders is NMP and its content was adjusted to have similar apparent viscosity for each slurry. The slurries were mechanically mixed for four hours and then cast with the doctor-blade method on a carbon-coated aluminum current collector from ARMOR. The HNBR-based electrodes were heat-treated in a furnace under air at 240 °C for 90 min to crosslink HNBR. The porosity of the different electrodes was between 40 and 50 %v, and the thickness was between 25 μm and 30 μm for the cLFP and LTO electrodes, respectively.

4.4.3 Physical and morphological characterization

Tensile tests were carried out on 1 x 3 cm crosslinked HNBR and PVdF films (thickness *ca.* 500 μm) with a cross-head speed of 50 mm min^{-1} on an Instron 3365 Dual Column. The morphology of the electrodes was observed through scanning electron microscopy (SEM) on an Oxford Instrument JEOL JSM-7600TFE. Top views were taken with a x10,000 and x20,000 zoom for each electrode. To test the adhesion, peel test was carried out on 2.5 x 8 cm electrodes. They were taped to a microscope glass of the same dimensions. A 6.5 N tape from 3M was

placed on the electrode. The 3M tape was then removed by a 180° peel made on an Instron 3365 Dual Column. The cross-head speed was 10 mm min⁻¹. The experiment was repeated on at least three samples of each electrode.

4.4.4 Electrochemical stability

Cyclic voltammetry was performed to evaluate the electrochemical stability of crosslinked HNBR using a three-electrode setup inside the glovebox (argon-filled) using a Faradic cage. Li metal was used as the reference and platinum as the counter electrode. For the working electrode, a thin film (a few microns) of HNBR or PVdF was cast on glassy carbon. The PVdF electrode was used as-is, while the as-prepared HNBR electrode was heated at 240 °C for 90 min and then tested. A SP-150 potentiostat from Bio-Logic Science Instruments was used for this testing. The high potential window, between 2.2 and 4.2 V was tested to assess the cathode's electrochemical stability. The low potential zone, between 2.2 and 1 V, was scanned to determine the anode's electrochemical stability. The scanning rate was 0.1 mV s⁻¹.

4.4.5 Power testing and cycling performance

Coin cells were used to test the electrodes' power and cycling performances. They were assembled in an argon-filled glovebox. A potentiostat (BCS) from Bio-Logic Science Instruments was used to test the coin cells. Power testing was carried out on the half-cell using Li metal (Alfa Aesar) as the counter and reference electrodes. At least three tests were run for each electrode.

PVdF and crosslinked HNBR-based electrodes were compared. Similar active material loadings, regarding cLFP and LTO electrodes respectively, were used. Loadings and cycling conditions for the half-cell testing are summarized in **Table 4.1**. Cycling performances were tested on full cells using LTO as the negative and cLFP as the positive electrode, both made with the same binder. The loading ratio was of 1.20 for PVdF-based full cell and 1.18 for HNBR-based full cell (excess of LTO), which corresponds respectively to a theoretical capacity ratio at C of 1.27 and 1.24. They were cycled between 1 and 2.4 V. The cycling started with a first cycle

at 0.2 C / 0.2 D, and then changed to C/D for 200 cycles. Four full cells of HNBR-based and PVdF electrodes were tested.

Table 4.1. Loadings and cycling conditions for HNBR and PVdF-based positive and negative electrodes (half-cell power testing).

	Loading of HNBR-based electrodes (crosslinked)	Loading of PVdF-based electrodes	Cycling conditions
cLFP	$3.2 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$	$3.2 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$	2.2 - 4.2 V C-rate: 0.2 C (constant) D-rate: 0.2 D, 0.5 D, D, 2 D, 5 D, 10 D, 15 D
LTO	$3.6 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$	$3.5 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$	1.0 - 2.2 V C-rate: 0.2 C, 0.5 C, C, 2 C, 5 C, 10 C, 15 C D-rate: 0.2 D (constant)

4.5 Results and discussion

4.5.1 Mechanical properties

With the growing desire to manufacture flexible batteries for deformable devices³⁶, it is important that the binder allows the deformability of electrodes, which is why an elastomer was selected. The polymer must however be insoluble in the battery electrolyte to maintain the electrode integrity and prevent losses of active materials and disconnection of the electronic percolation network. It was observed that HNBR is actually soluble in the electrolyte but crosslinking the polymer is an established way to ensure its insolubility. This approach was used in the past for several polymers like PAN¹⁹, PAA copolymers^{37, 38}, and SBR³⁹ for silicon or graphite electrodes. It resulted in better cycling performances than with non-crosslinked

polymer binders. HNBR is usually crosslinked by vulcanization or with peroxides. However, both of these crosslinkers can be electrochemically active and interfere during lithium insertion and de-insertion. To circumvent this limitation, we previously found a thermal way to crosslink HNBR, with the benefit of not introducing sulphur or peroxides.⁴⁰ In this study, we focused on the impact of thermal treatment crosslinking reaction and established the structure modifications involved. HNBR is thermally stable up to 500 °C (**Figure S4.1a**) and during crosslinking thermal reaction (**Figure S4.1b**). Once it is crosslinked, its glass transition is of -28 °C (**Figure S4.2**). Thermal crosslinking was used here on all samples (pure HNBR films and composite electrodes).

Tensile tests were carried out on crosslinked HNBR, as well as on PVdF films, to test mechanical deformation (**Figure 4.2**). HNBR can handle a much higher reversible deformation than PVdF, which reaches non-reversible deformation at an elongation of only 10%. Additionally, HNBR is easily deformable (up to 400%) under tensile stress lower than 2 MPa, whereas PVdF undergoes breakage at 18 MPa after a steep increase in the tensile stress. Using an elastomer as a binder is therefore interesting with regard to electrode deformability.

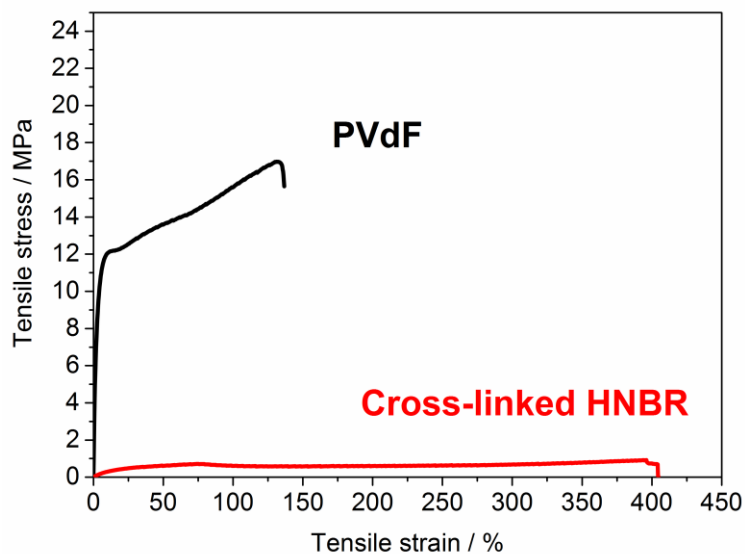


Figure 4.2. Tensile test on PVdF (black) and crosslinked HNBR (red) films at a cross-head speed of 10 mm min⁻¹.

4.5.2 Electrochemical stability

Since a binder's role is to link particles together without interfering with the electrochemical processes, it must be electrochemically stable. To evaluate this aspect, cyclic voltammetry was performed on HNBR at a low scanning rate (i.e. 0.1 mV s^{-1}), so as to be comparable with battery conditions. To mimic the potentials imposed on the positive and negative electrodes in half-cell testing, two potential ranges, i.e. $1.0 - 2.2 \text{ V}$ and $2.2 - 4.2 \text{ V}$, were selected for this experiment.

Glassy carbon (GC) was used as the support for polymer thin films, as it is known to be electrochemically inactive in the studied electrochemical windows. Moreover, to avoid oxidation reactions from any electrode component, the test was conducted on the polymer on its own. As HNBR needs to be thermally crosslinked, a polymer solution was first cast on GC and then the as-prepared film was heat-treated to trigger the crosslinking reaction. To ensure the thermal treatment had no impact on GC's electrochemical stability, a pristine GC was treated at $240 \text{ }^\circ\text{C}$ for 90 min and tested with cyclic voltammetry. As a reference, cyclic voltammograms were recorded for PVdF film as well.

Figure 4.3 shows the first five cycles obtained for PVdF, crosslinked HNBR and heated GC in the low potential window, whereas **Figure 4.4** shows these results in the high potential range. It should be noted that each measurement began with a sudden increase in current density. We believe this was caused by the electrode's solvent wettability as it was only visible at the beginning of the experiment.

While scanning in the lower potential range (**Figure 4.3**), featureless curves were obtained, showing no reaction takes place on PVdF nor on crosslinked HNBR-coated glassy carbon electrodes. Both were electrochemically stable between 1 and 2.2 V. For the higher potential range (**Figure 4.4**), the same conclusion can be drawn, as no oxidation or reduction peaks were seen. **Figures 3d** and **4d** illustrate a comparison between the two binders and pristine GC. PVdF's electrochemical response is similar to that of GC. This phenomenon can be attributed to the lack of homogeneity of the coating. Moreover, the current increase's during the first cycle takes more time for PVdF than HNBR (**Figure 4.3a**). It is believed to be due to wettability problems of PVdF. On the contrary, the intensity response obtained for HNBR was

extremely flat, which may be related to its homogenous coating property on the GC electrode surface. These results show that, like PVdF, crosslinked HNBR is electrochemically stable in the windows of potential interest.

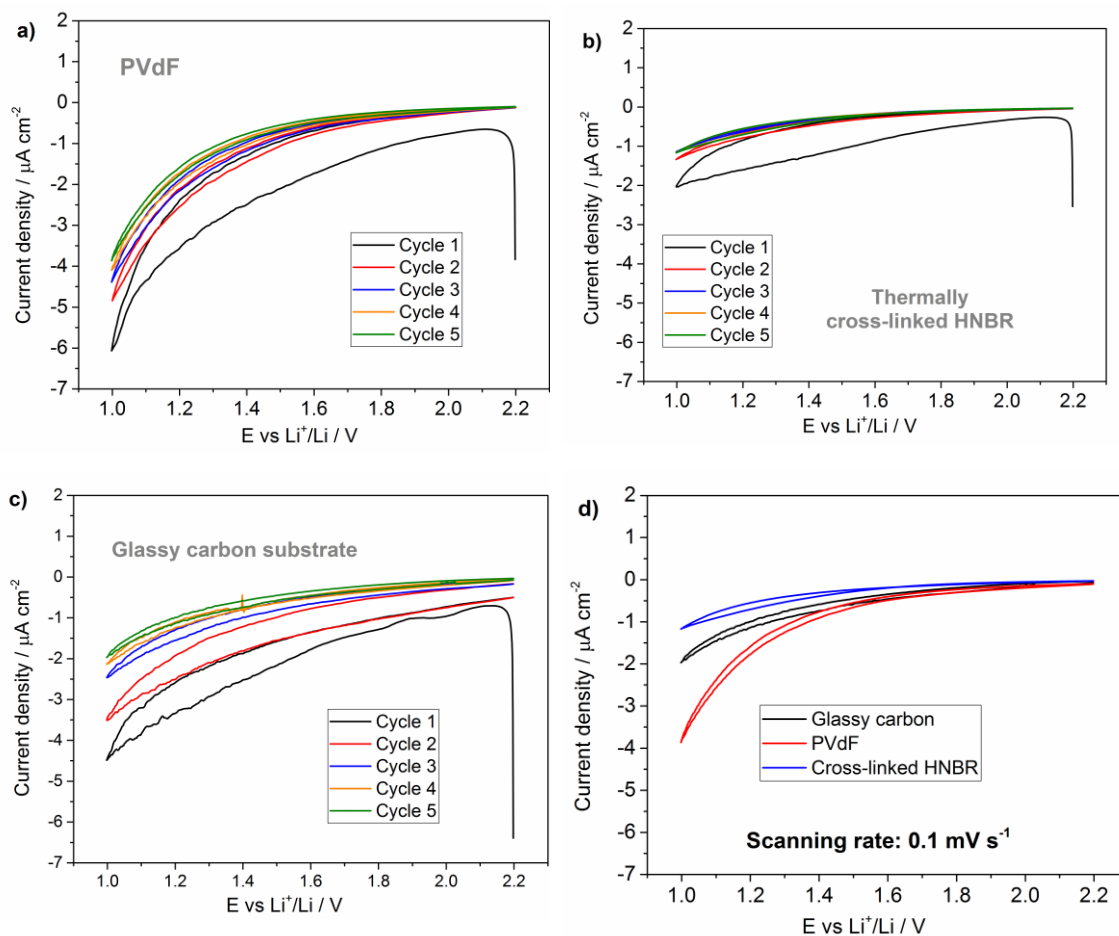


Figure 4.3. Cyclic voltammograms between 1.0 and 2.2 V of a) PVdF; b) thermally crosslinked HNBR; c) glassy carbon electrode heat-treated at 240 °C for 90 min; and d) superposition of the fifth cycle of PVdF, crosslinked HNBR and thermally-treated glassy carbon. The scan moved from 2.2 V to 1 V (and reversed) and the scanning rate was 0.1 mV s^{-1}

1

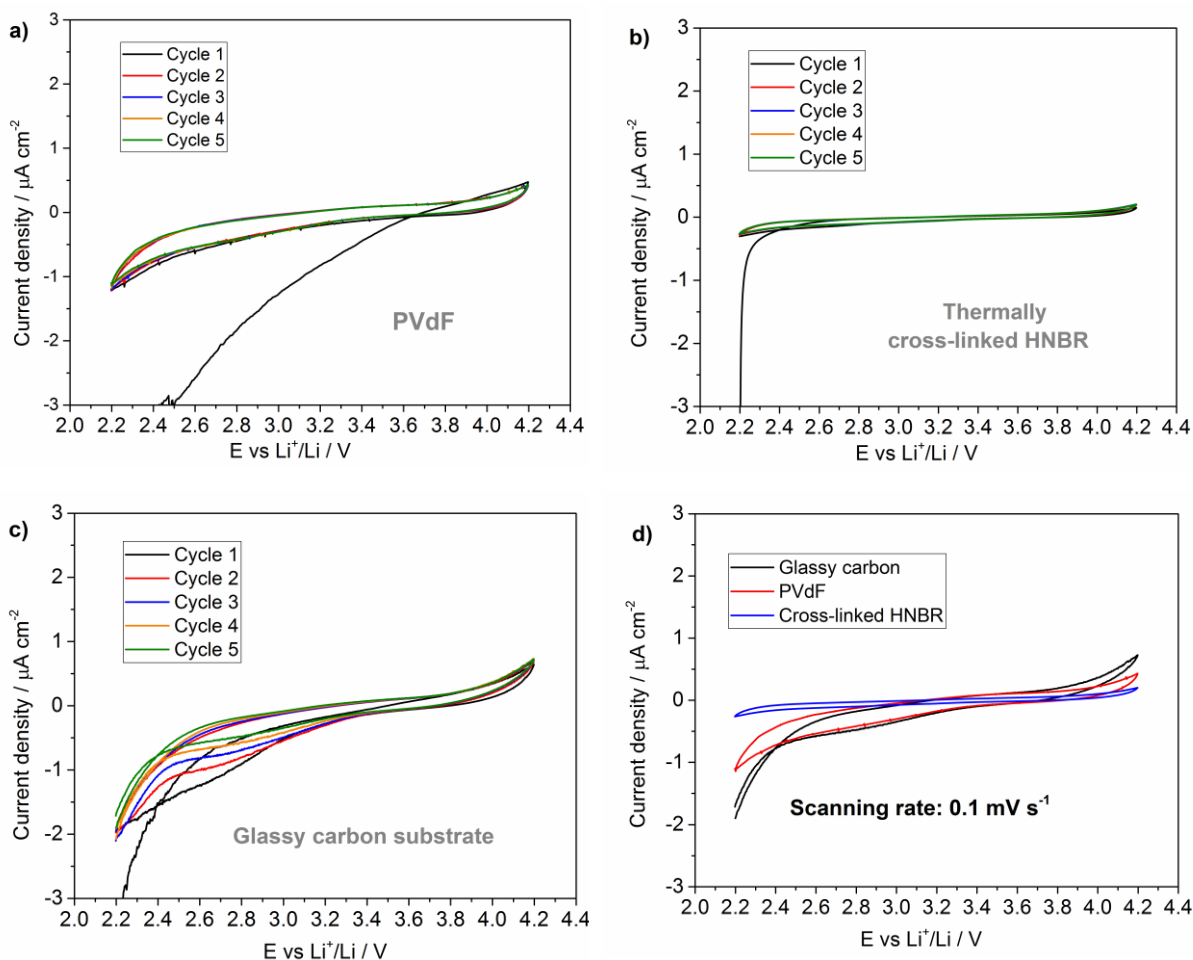


Figure 4.4. Cyclic voltammogram between 2.2 and 4.2 V of a) PVdF; b) thermally crosslinked HNBR; c) glassy carbon electrode heat-treated at 240 °C for 90 min; and d) superposition of the fifth cycle of PVdF, crosslinked HNBR and thermally-treated glassy carbon. The scan moved from 2.2 V to 4.2 V (and reversed) and the scanning rate was 0.1 mV s^{-1} .

4.5.3. Morphology

The HNBR's electrochemical stability makes it a potential candidate for binder application. The focus now shifts to the composite electrode. Observation of the surface morphology of HNBR-based positive and negative electrodes is of interest to note the dispersion of particles and verify that the binder is not aggregated in one spot. SEM top views of PVdF and crosslinked HNBR-based were taken with a x10,000 magnification (**Figure 4.5**). Positive and negative HNBR

electrodes show homogeneous dispersion of active material and conductive carbons, similar to the PVdF-based ones. Due to its manufacturing process, it is known that LTO forms aggregates⁴¹, which was observed here with PVdF and HNBR. However, based on the SEM image, aggregates are bigger with PVdF than with HNBR (**Figure 4.5b** and **4.5d**). No agglomeration of active material or conductive fillers was observed with HNBR, showing its ability to well disperse the particles. It may be, subsequently, concluded that a good binder distribution was achieved with this new HNBR binder.

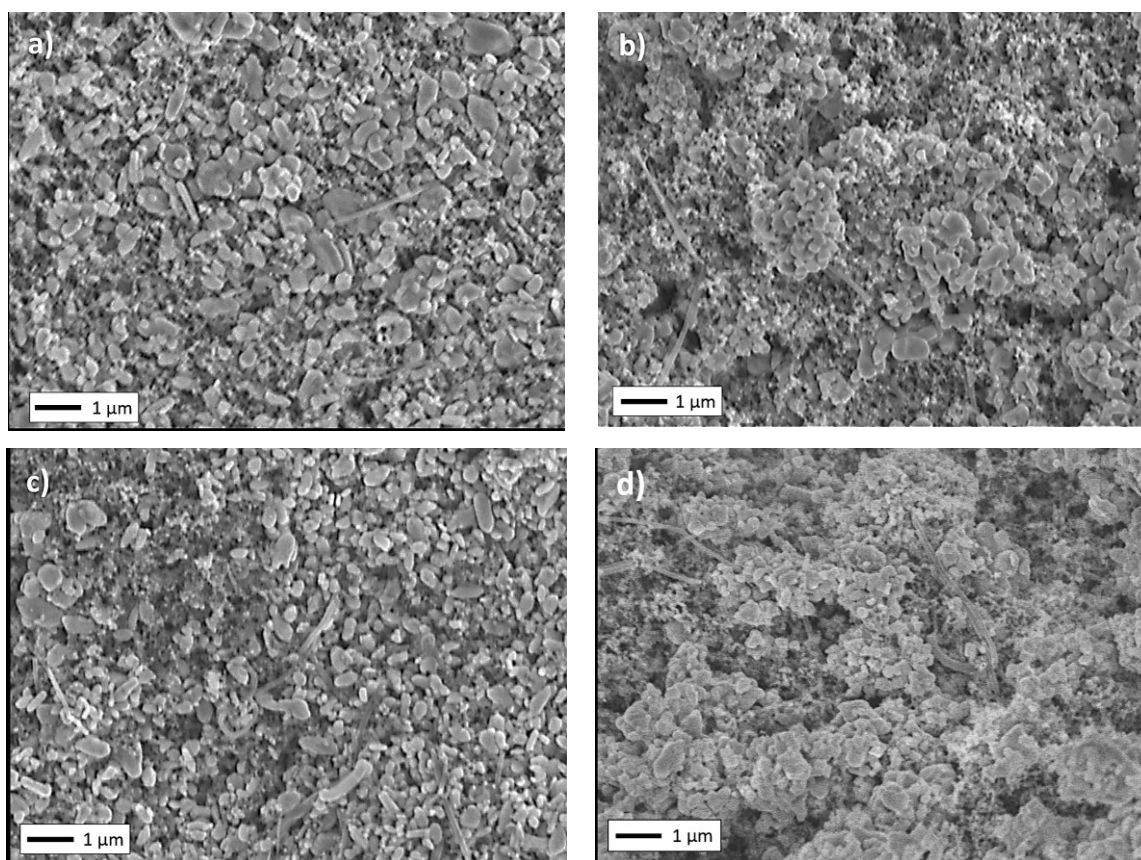


Figure 4.5. Top view electron micrographs of a) HNBR-cLFP electrode; b) HNBR-LTO electrode; c) PVdF-cLFP electrode; and d) PVdF-LTO electrode with a x10,000 magnification. The electrodes' composition was 77.5 wt % active material, 5 wt % binder, 15 wt % carbon black, and 2.5 wt % carbon nanofibers.

4.5.4. Adhesion

Good electrochemical performance of electrodes relies on electron transfer through a well-developed and strong electronic network as well as a good adhesion of the film onto the current collector. These aspects are defined by cohesion and adhesion of the composite electrode. To evaluate these two parameters, peel tests were repeated at least three times for each electrode composition.

Figure 4.6 shows the peel tests on positive and negative electrodes with HNBR as a binder, compared with PVdF electrodes, while **Table 2** indicates the average adhesion strength at the plateau with the standard deviation. The adhesion of the cLFP electrodes (**Figure 4.6a**) was higher than that of the LTO electrodes (**Figure 4.6b**), regardless of the binder. For cLFP, the adhesion strength of PVdF and crosslinked HNBR is comparable as it was within the error margin. For the positive electrode, the adhesion strength with HNBR was 1.3 N cm^{-1} compared to 0.9 N cm^{-1} for the PVdF-based electrode. Even if the adhesion strength is less significant for the negative electrodes, HNBR-based ones exhibit a strength three times higher than PVdF-based electrodes (0.6 N cm^{-1} vs. 0.2 N cm^{-1} for PVdF).

As comparison, peel tests were made by several groups to test their binders' adhesive force. PVdF-cLFP electrode was found to have an adhesion strength of 0.2 N cm^{-1} on Al collector by Zhang *et al.*⁴² This value is lower than ours, obtained on carbon coated current collectors, which proves carbon coating is benefiting to the electrode adhesion. Other groups found an adhesion strength around 0.2 N cm^{-1} for PVdF-Si⁴³ and PVdF-LMNO electrodes⁴⁴, which is comparable to our result for PVdF-LTO electrodes. Lee *et al.* found that the combination of CMC-SB latex-PAA for graphite electrode had an adhesion of 0.1 N cm^{-1} ⁴⁵ while Son *et al.* obtained an adhesion strength of 1.0 N cm^{-1} with CMC-SBR.⁴⁶ Finally, Liu *et al.* found that for Si electrodes, SBR provides an adhesion of 0.6 N cm^{-1} .²⁶ These results show how adhesion strength is dependent on electrode composition, and most likely on the current collector's surface. Given these results, HNBR in our electrodes provides better adhesion to the current collector than what is reported on the literature and our PVdF formulation as well.

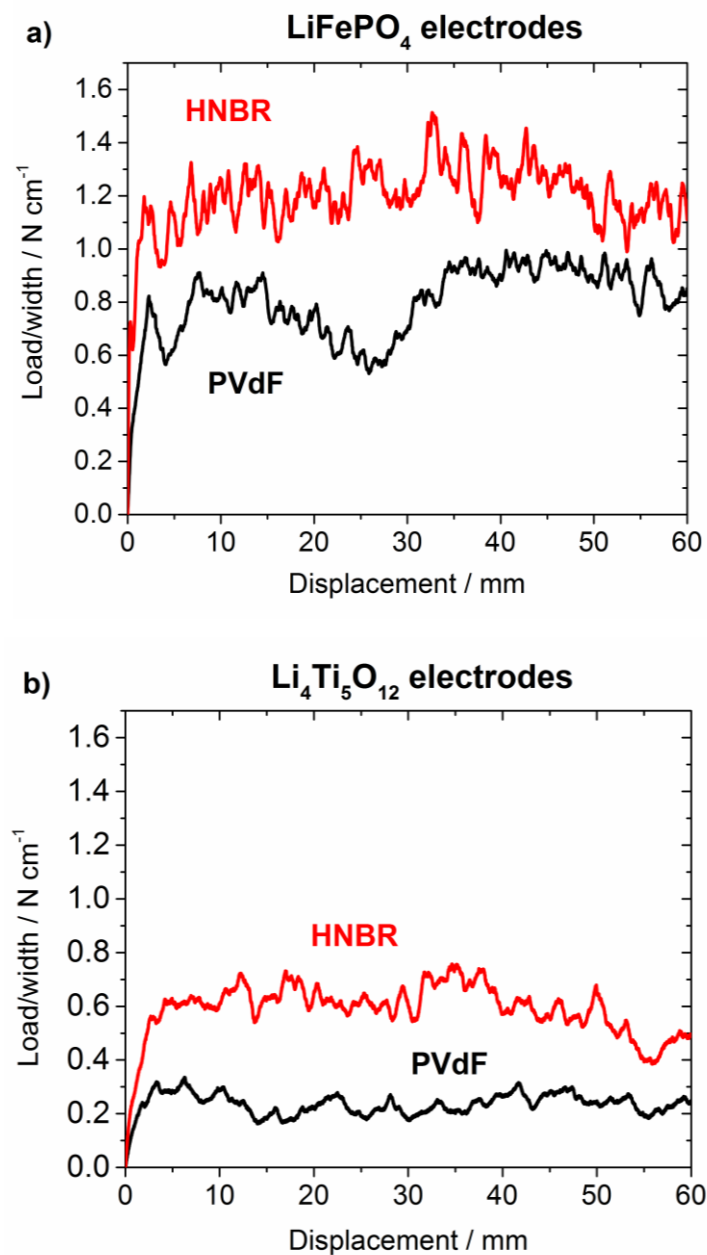


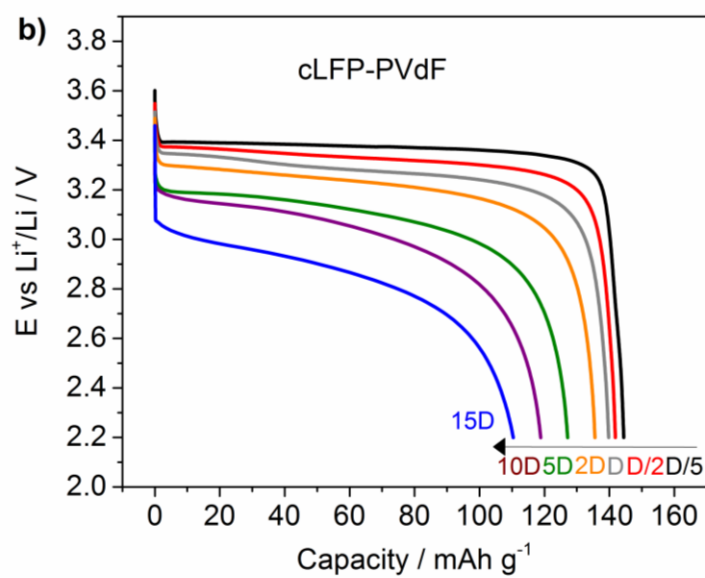
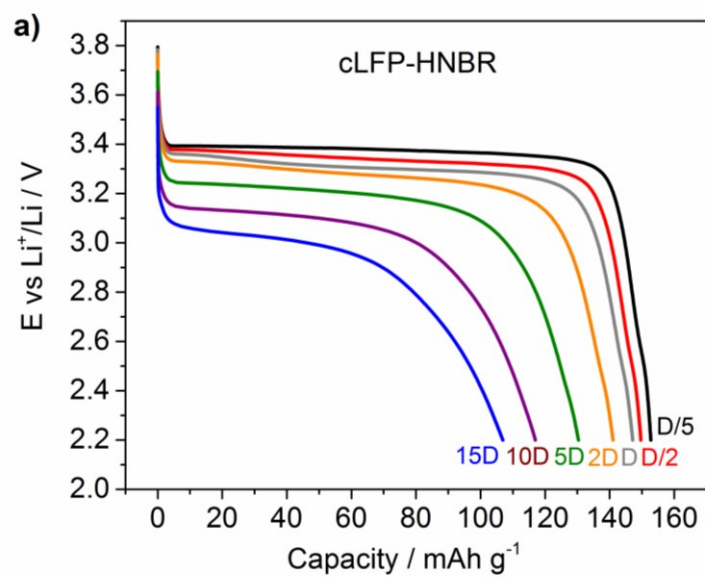
Figure 4.6. Peel tests on a) positive electrodes made with cLFP active material and PVdF (black) or crosslinked HNBR (red); and b) negative electrodes made with LTO active material and PVdF (black) or crosslinked HNBR (red).

Table 4.2. Average and standard deviation of the adhesion strength measured at the plateau over the replicates for HNBR and PVdF-based electrodes.

	Average adhesion force at the plateau (N cm ⁻¹)	
	cLFP	LTO
HNBR	1.3 ± 0.3	0.6 ± 0.1
PVdF	0.9 ± 0.3	0.2 ± 0.1

4.5.5. Electrochemical testing

This promising binder was then tested as an electrode binder for cLFP and LTO electrodes. The same tests were conducted on PVdF-based electrodes for comparison. The electrochemical performance of cLFP and LTO electrodes was tested separately, against Li metal as anode. The used charge and discharge rates for cLFP and LTO electrodes, respectively, were 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 and 15 C (or D). The voltage window was between 1 and 2.2 V for LTO electrodes and from 2.2 to 4.2 V for cLFP electrodes. With regard to the positive electrodes, at 0.2 C both HNBR and PVdF electrodes showed a plateau at 3.4 V, characteristic of cLFP (**Figures 6a** and **6b**).⁴⁷ For cLFP-HNBR electrodes, upon discharge at low rates (Figure 6a), one can observe a slight shoulder around 2.5 V. This is thought to be caused by the presence of Fe³⁺ which could come from the thermal treatment to crosslink the binder. When the C-rate increased, as expected, the voltage plateau decreased for both binders. At high discharge rates (5 D, 10 D and 15 D), cLFP-HNBR and cLFP-PVdF electrodes showed similar reversible capacities, even though higher polarisation takes place for HNBR electrodes. A capacity of 118 mAh g⁻¹ was retained at 10 C for HNBR and PVdF-based electrodes. This demonstrates that crosslinked cLFP-HNBR cathodes deliver higher capacities at low C-rates than PVdF and show comparable performances at high C-rate. At 15 D, the cLFP-PVdF electrode did not hold a voltage plateau anymore, whereas the cLFP-HNBR electrode showed one at ca. 3 V.



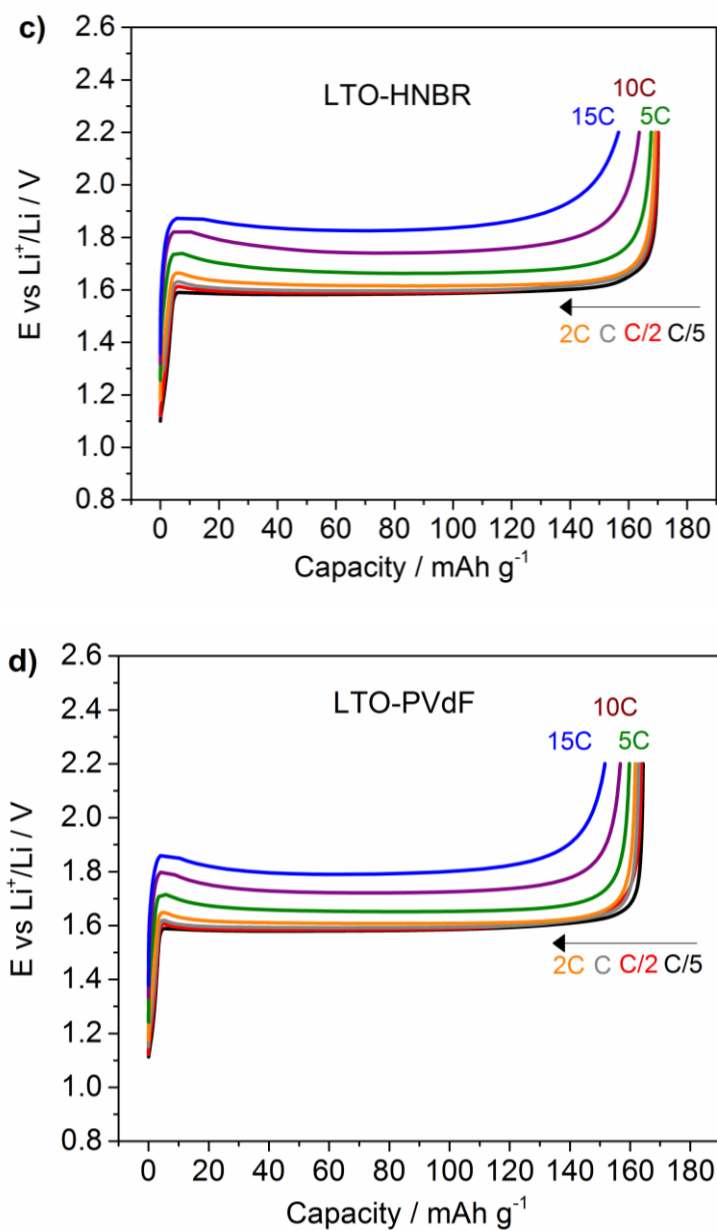


Figure 4.7. Half-cell power testing vs Li metal of a) a cLFP-HNBR electrode; b) a cLFP-PVdF electrode; c) an LTO-HNBR electrode; and d) an LTO-PVdF electrode.

For reproducibility purposes, several HNBR-based and PVdF-based electrodes were tested and the average capacities as well as the error bars are shown in **Figure 4.8**. For the positive electrodes (**Figure 4.8a**), the delivered capacity at 0.2 D is higher with the HNBR binder (153 mAh.g⁻¹) than with PVdF (144 mAh.g⁻¹), the latter being comparable with the

literature.⁴⁸ This highlights the fact that some cLFP particles are inactive in the PVdF-based electrode. This might be caused by PVdF coating the particles or perhaps the fact that some particles are inaccessible to the electrolyte. The cLFP-PVdF capacity at 1 D is 139 mAh.g⁻¹, which is also similar to other groups results.^{35,42} Higher capacities for cLFP-HNBR are observed at 0.5 D, D and 2 D with an average capacity for HNBR electrodes of 150, 147 and 141 mAh g⁻¹, respectively. The difference in capacity fading with C-rate of HNBR and PVdF positive electrodes could be related to different microstructures of the electrodes.⁴⁹

For the LTO electrodes (**Figure 4.8b**), the charge capacity at 0.2 C for HNBR and PVdF-based electrodes was similar (i.e. 172 mAh g⁻¹) and showed a voltage plateau at 1.6 V (**Figures 4.6c and 6d**). While increasing the C-rate, the accessible capacity for PVdF-based electrodes decreased. Up to 5 C, HNBR-based electrodes retained the same specific capacity while PVdF electrodes showed a non-reversible capacity of 5% at 5 C. At 15 C, HNBR electrodes had a capacity of 165 mAh g⁻¹ while the LTO-PVdF electrode's capacity was 158 mAh g⁻¹. This demonstrates that LTO anodes can reach higher capacity at each C-rate tested with HNBR as the electrode binder. This could be the result of a better dispersion of LTO particles by HNBR (**Figure 4.4b**).⁴⁹ The ability to make higher loading electrodes with HNBR was also tested by increasing its thickness. The thickness of these electrodes is around 50 μm compared to 30 μm for thin electrodes. Power testing as well as capacity plots are in Supporting Information (**Figure S4.3 and S4.4**). For cLFP electrodes, the capacity is similar to thinner electrodes up to 2 D. At high discharge rate, the capacity loss is higher, which could have been expected and is attributed to a gradient concentration of lithium through the electrode. Due to higher overpotentials, the potential drops faster to the cut-off value.⁵⁰ Nevertheless, at 5 D the cLFP electrode can still deliver *ca.* 80% of its experimental capacity. For LTO electrodes the capacity fade is less pronounced when the discharge rate increases and even at 15 D, the capacity is around 140 mAh g⁻¹. These results show promising use of HNBR for thick electrodes.

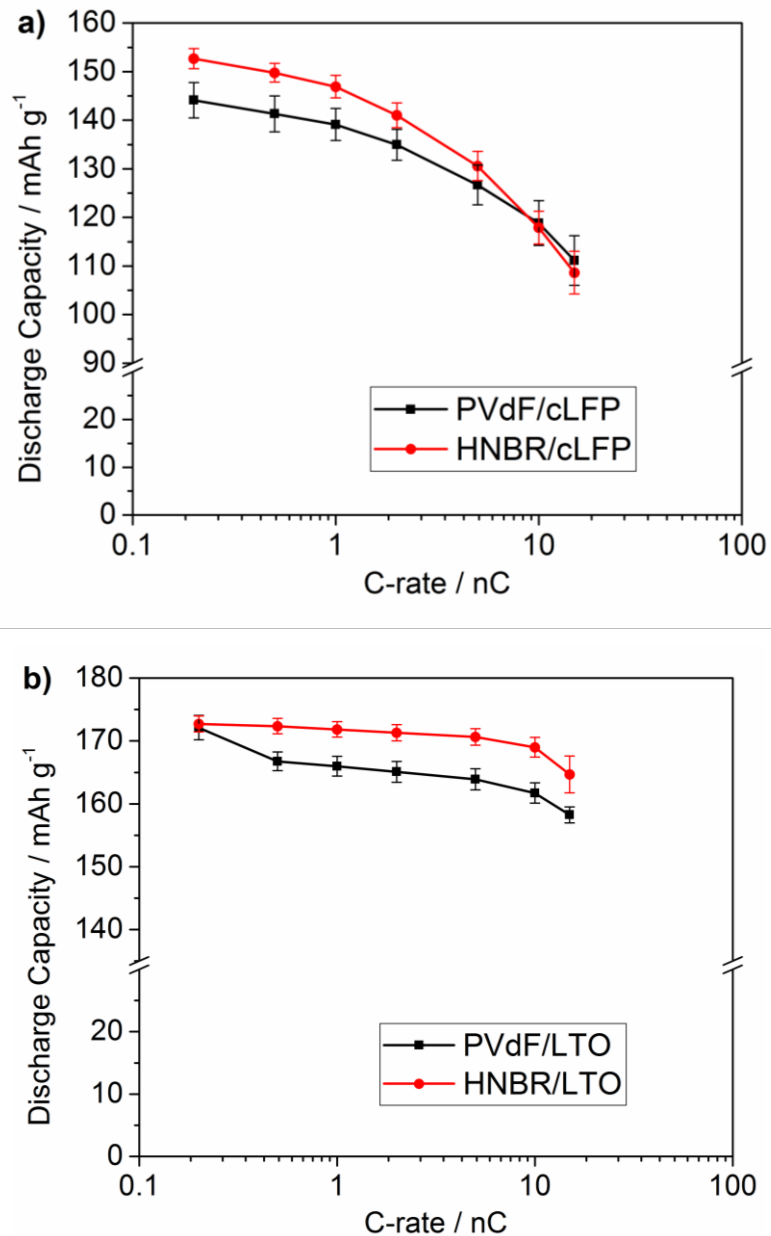


Figure 4.8. Capacity plots of crosslinked HNBR and PVdF-based a) positive electrodes; b) negative electrodes; and with error bars (vs Li metal with EC/DEC 1/2 v + 1M LiPF₆ electrolyte). A constant rate of 0.2 was used for discharging LTO electrodes and charging cLFP ones. The errors bars are the uncertainty calculated from triplicates.

To validate the versatility of HNBR as a binder, it was also used in the composition of NMC 111 electrodes. When used as a separator membrane, HNBR was shown to be stable over

5 V.³³ HNBR and PVdF-based electrodes were made for the sake of comparison, and power testing results are shown in the Supporting Information (**Figure S5** and **S6**). When compared to PVdF-based electrodes, the capacity obtained from 0.1 D to 5 D is similar. The capacity loss is then slightly more important at a discharge rate of 10 for HNBR than PVdF. We also cycled PVdF and HNBR-based NMC electrodes between 3.0 and 4.6 V at C/5 and D/5, and observed capacity fading over cycles for both binders. The phenomenon was already observed with PVdF before and is thought to be due to the cut-off voltage.^{51,52} Jung *et al.* observed a sudden increase of the slope in capacity fading of their cells cycling up to 4.6 V. We observed the same behavior after 40 cycles, while HNBR electrode capacity stabilized around 150 mAh g⁻¹. After about 70 cycles, PVdF and HNBR-based electrodes showed a capacity of 128 mAh g⁻¹ and 148 mAh g⁻¹, respectively, demonstrating its application to higher voltage cathode materials.

Galvanostatic charge/discharge cycling were carried out on crosslinked HNBR and PVdF full cells for over 200 cycles (**Figure 4.9**). The capacity of the HNBR-based full cell was 135 mAh g⁻¹ after the first cycle with a charge/discharge of C/D, while the PVdF full cell had a specific capacity of 129 mAh g⁻¹ (**Figures 4.9a** and **4.9b**). The first cycle for HNBR full cell is characterized by diffusion limitation and this effect decreased gradually over the first fifteen cycles until reaching similar response than the fiftieth cycle (shown in **Figure 4.9a**: red). Over the first 25 cycles, the capacity of the HNBR full cell remained stable, while a decrease was recorded for PVdF (**Figure 4.9b**). Such decrease is not uncommon and has also been observed on cLFP-PVdF and LTO-PVdF half cells.^{6,53} Quickly, the capacity stabilizes and the fading rate along cycling becomes identical for both polymers. Interestingly, for the HNBR cell, a coulombic efficiency of 96.1% is obtained for the first cycle followed by values above 100% (even up to 100.5%) over the first 25 to 30 cycles. The origin of these results is difficult to assess without further work, but the initial capacity loss at discharge is then recovered along cycling. It seems that an activation of the full-cell happens leading to good capacities over 200 cycles. While there appears to be differences in the capacity behavior upon the first few cycles, both polymers provide the similar capacity fade rate and efficiency at longer times and can be considered as equally efficient in developing stable cells.

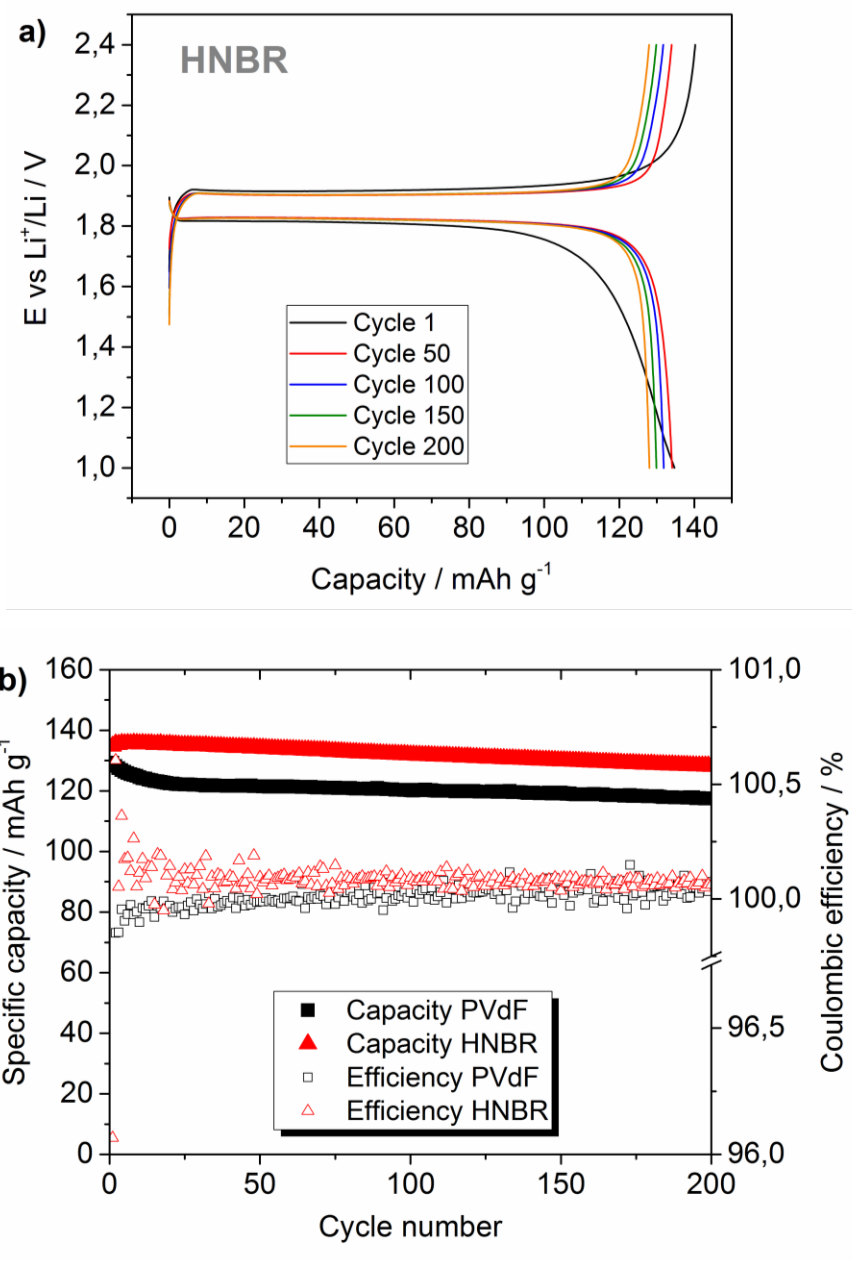


Figure 4.9. Cycling performances of a) a HNBR-based full cell; and b) discharge capacity (solid symbols) and coulombic efficiency (hollow symbols) versus cycle number of HNBR (red) and PVdF-based (black) full cells at a cycling rate of C/D.

4.6 Conclusions

This work evaluated the properties of the commercial elastomer HNBR as a binder for LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes. Because of its solubility in conventional battery electrolytes, HNBR needs to be crosslinked using a thermal treatment and becomes insoluble afterwards. The electrochemical behavior of HNBR as a stand-alone film and as a composite electrode binder is essentially similar to PVdF, the industry's standard polymer. HNBR however stands out for its mechanical and adhesion properties. HNBR films can sustain significant strain without rupturing and provide both LFP and LTO composite electrodes with higher adhesion to the current collector and a better cohesion than PVdF. Other advantages like a low cost, absence of fluorine and wide range of compositions available make HNBR a highly interesting electrode binder. Preliminary results also demonstrate that LTO/cLFP cells using HNBR do not suffer from the initial abrupt capacity decrease observed with PVdF cells over the first 25 cycles. While the reason for this behavior will have to be determined by further studies, the cell presented a specific capacity of 128 mAh g^{-1} (based on cLFP) after 200 cycles using a charge and discharge of 1 C and 1 D, showing a great potential for application in power batteries.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of this research by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics & Industry, and Total (NSERC Collaborative Research and Development Grant #RDCPJ468656-14).

4.7 References

1. Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M., Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of binder chemistry on cycling stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11 (5), A76-A80.
2. Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Han, Z.-J.; Shimomura, K.; Yui, H.; Katayama, Y.; Miura, T., Comparative study of sodium polyacrylate and poly (vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 116 (1), 1380-1389.

3. Tanaka, S.; Narutomi, T.; Suzuki, S.; Nakao, A.; Oji, H.; Yabuuchi, N., Acrylonitrile-grafted poly (vinyl alcohol) copolymer as effective binder for high-voltage spinel positive electrode. *J. Power Sources* **2017**, 358, 121-127.
4. Guerfi, A.; Kaneko, M.; Petitclerc, M.; Mori, M.; Zaghib, K., LiFePO₄ water-soluble binder electrode for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2007**, 163 (2), 1047-1052.
5. Lux, S.; Schappacher, F.; Balducci, A.; Passerini, S.; Winter, M., Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (3), A320-A325.
6. Qiu, L.; Shao, Z.; Wang, D.; Wang, W.; Wang, F.; Wang, J., Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄ (LFP) cathode using the carboxymethyl cellulose lithium (CMC-Li) as novel binder in lithium-ion battery. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 111, 588-591.
7. Jeong, S.; Böckenfeld, N.; Balducci, A.; Winter, M.; Passerini, S., Natural cellulose as binder for lithium battery electrodes. *J. Power Sources* **2012**, 199, 331-335.
8. Jäckel, N.; Dargel, V.; Shpigel, N.; Sigalov, S.; Levi, M. D.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; Presser, V., In situ multi-length scale approach to understand the mechanics of soft and rigid binder in composite lithium ion battery electrodes. *J. Power Sources* **2017**, 371, 162-166.
9. Megahed, S.; Ebner, W., Lithium-ion battery for electronic applications. *J. Power Sources* **1995**, 54 (1), 155-162.
10. Peled, E.; Menachem, C.; Bar-Tow, D.; Melman, A., Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (1), L4-L7.
11. Tran, B.; Oladeji, I. O.; Wang, Z.; Calderon, J.; Chai, G.; Atherton, D.; Zhai, L., Thick LiCoO₂/nickel foam cathode prepared by an adhesive and water-soluble PEG-based copolymer binder. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (12), A1928-A1933.
12. Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G., Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (11), 3004-3010.
13. Li, J.; Le, D.-B.; Ferguson, P.; Dahn, J., Lithium polyacrylate as a binder for tin–cobalt–carbon negative electrodes in lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 55 (8), 2991-2995.

14. Komaba, S.; Okushi, K.; Ozeki, T.; Yui, H.; Katayama, Y.; Miura, T.; Saito, T.; Groult, H., Polyacrylate modifier for graphite anode of lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 12 (5), A107-A110.
15. Lee, S.; Kim, E.-Y.; Lee, H.; Oh, E.-S., Effects of polymeric binders on electrochemical performances of spinel lithium manganese oxide cathodes in lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, 269, 418-423.
16. Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G., A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science* **2011**, 334, 75-79.
17. Appetecchi, G.; Croce, F.; Marassi, R.; Persi, L.; Romagnoli, P.; Scrosati, B., Lithium insertion into carbonaceous materials and transition metal oxides from high performance polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **1999**, 45 (1-2), 23-30.
18. Gong, L.; Nguyen, M. H. T.; Oh, E.-S., High polar polyacrylonitrile as a potential binder for negative electrodes in lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, 29, 45-47.
19. Shen, L.; Shen, L.; Wang, Z.; Chen, L., In situ thermally cross-linked polyacrylonitrile as binder for high-performance silicon as lithium ion battery anode. *ChemSusChem* **2014**, 7 (7), 1951-1956.
20. Luo, L.; Xu, Y.; Zhang, H.; Han, X.; Dong, H.; Xu, X.; Chen, C.; Zhang, Y.; Lin, J., Comprehensive understanding of high polar polyacrylonitrile as an effective binder for Li-ion battery nano-Si anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (12), 8154-8161.
21. Zhang, S.; Jow, T., Study of poly (acrylonitrile-methyl methacrylate) as binder for graphite anode and LiMn_2O_4 cathode of Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2002**, 109 (2), 422-426.
22. Lee, J.-T.; Chu, Y.-J.; Peng, X.-W.; Wang, F.-M.; Yang, C.-R.; Li, C.-C., A novel and efficient water-based composite binder for LiCoO_2 cathodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2007**, 173 (2), 985-989.
23. Voillequin, B.; Aymé-Perrot, D.; Dufour, B.; Sonntag, P. Anode for a cell of a lithium-ion battery, its manufacturing process and the battery incorporating it. **2015**.
24. Voillequin, B.; Aymé-Perrot, D.; Dufour, B.; Sonntag, P. Cathode for a Cell of a Lithium-Ion Battery, Its Manufacturing Process and the Battery Incorporating It. **2013**.

25. Chen, Z.; Christensen, L.; Dahn, J., Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5 (11), 919-923.
26. Liu, W.-R.; Yang, M.-H.; Wu, H.-C.; Chiao, S.; Wu, N.-L., Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8 (2), A100-A103.
27. Chong, J.; Xun, S.; Zheng, H.; Song, X.; Liu, G.; Ridgway, P.; Wang, J. Q.; Battaglia, V. S., A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO₄ electrodes and cells. *J. Power Sources* **2011**, 196 (18), 7707-7714.
28. Bresser, D.; Buchholz, D.; Moretti, A.; Varzi, A.; Passerini, S., Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11 (11), 3096-3127.
29. Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Veit, C.; Novák, P., Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**, 161 (1), 617-622.
30. Li, C.-C.; Wang, Y.-W., Importance of binder compositions to the dispersion and electrochemical properties of water-based LiCoO₂ cathodes. *J. Power Sources* **2013**, 227, 204-210.
31. Yabuuchi, N.; Kinoshita, Y.; Misaki, K.; Matsuyama, T.; Komaba, S., Electrochemical properties of LiCoO₂ electrodes with latex binders on high-voltage exposure. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (4), A538-A544.
32. Wrana, C.; Reinartz, K.; Winkelbach, H. R., Therban®—the high performance elastomer for the new millennium. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286 (11), 657-662.
33. Li, Z.; Zhao, Y.; Tenhaeff, W. E., 5 V Stable Nitrile-Bearing Polymer Electrolyte with Aliphatic Segment as Internal Plasticizer. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (5), 3264-3273.
34. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Charest, P.; Rodrigues, I.; Mauger, A.; Julien, C. M., Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources* **2011**, 196 (8), 3949-3954.

35. Guzmán, G.; Vazquez-Arenas, J.; Ramos-Sánchez, G.; Bautista-Ramírez, M.; González, I., Improved performance of LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries through percolation studies. *Electrochim. Acta* **2017**, 247, 451-459.
36. Chen, D.; Lou, Z.; Jiang, K.; Shen, G., Device Configurations and Future Prospects of Flexible/Stretchable Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28 (51), 1805596.
37. Koo, B.; Kim, H.; Cho, Y.; Lee, K. T.; Choi, N. S.; Cho, J., A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 124 (35), 8892-8897.
38. Choi, S.; Kwon, T.-w.; Coskun, A.; Choi, J. W., Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science* **2017**, 357 (6348), 279-283.
39. Shin, D.; Park, H.; Paik, U., Cross-linked poly (acrylic acid)-carboxymethyl cellulose and styrene-butadiene rubber as an efficient binder system and its physicochemical effects on a high energy density graphite anode for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2017**, 77, 103-106.
40. Verdier, N.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; Rochefort, D., Crosslinker free thermally induced crosslinking of hydrogenated nitrile butadiene rubber. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, 56 (16), 1825-1833.
41. Sun, X.; Radovanovic, P. V.; Cui, B., Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries. *New J. Chem.* **2015**, 39 (1), 38-63.
42. Zhang, Z.; Zeng, T.; Qu, C.; Lu, H.; Jia, M.; Lai, Y.; Li, J., Cycle performance improvement of LiFePO₄ cathode with polyacrylic acid as binder. *Electrochim. Acta* **2012**, 80, 440-444.
43. Chen, L.; Xie, X.; Xie, J.; Wang, K.; Yang, J., Binder effect on cycling performance of silicon/carbon composite anodes for lithium ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36 (10), 1099-1104.
44. Pieczonka, N. P.; Borgel, V.; Ziv, B.; Leifer, N.; Dargel, V.; Aurbach, D.; Kim, J. H.; Liu, Z.; Huang, X.; Krachkovskiy, S. A., Lithium Polyacrylate (LiPAA) as an Advanced Binder and a Passivating Agent for High-Voltage Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (23), 1501008.

45. Lee, J.-H.; Paik, U.; Hackley, V. A.; Choi, Y.-M., Effect of poly (acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**, 161 (1), 612-616.
46. Son, B.; Ryou, M.-H.; Choi, J.; Lee, T.; Yu, H. K.; Kim, J. H.; Lee, Y. M., Measurement and analysis of adhesion property of lithium-ion battery electrodes with SAICAS. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 6 (1), 526-531.
47. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (4), 1188-1194.
48. Chen, J.-M.; Hsu, C.-H.; Lin, Y.-R.; Hsiao, M.-H.; Fey, G. T.-K., High-power LiFePO₄ cathode materials with a continuous nano carbon network for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2008**, 184 (2), 498-502.
49. Mistry, A. N.; Smith, K.; Mukherjee, P. P., Secondary-phase stochastics in lithium-ion battery electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (7), 6317-6326.
50. Du, Z.; Wood, D. L.; Daniel, C.; Kalnaus, S.; Li, J., Understanding limiting factors in thick electrode performance as applied to high energy density Li-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* **2017**, 47 (3), 405-415.
51. Lin, F.; Markus, I. M.; Nordlund, D.; Weng, T.-C.; Asta, M. D.; Xin, H. L.; Doeff, M. M., Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3529.
52. Jung, R.; Metzger, M.; Maglia, F.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A., Oxygen release and its effect on the cycling stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (7), A1361-A1377.
53. Wu, Y.; Wu, H.; Luo, S.; Wang, K.; Zhao, F.; Wei, Y.; Liu, P.; Jiang, K.; Wang, J.; Fan, S., Entrapping electrode materials within ultrathin carbon nanotube network for flexible thin film lithium ion batteries. *RSC Adv.* **2014**, 4 (38), 20010-20016.

4.8 Supporting Information

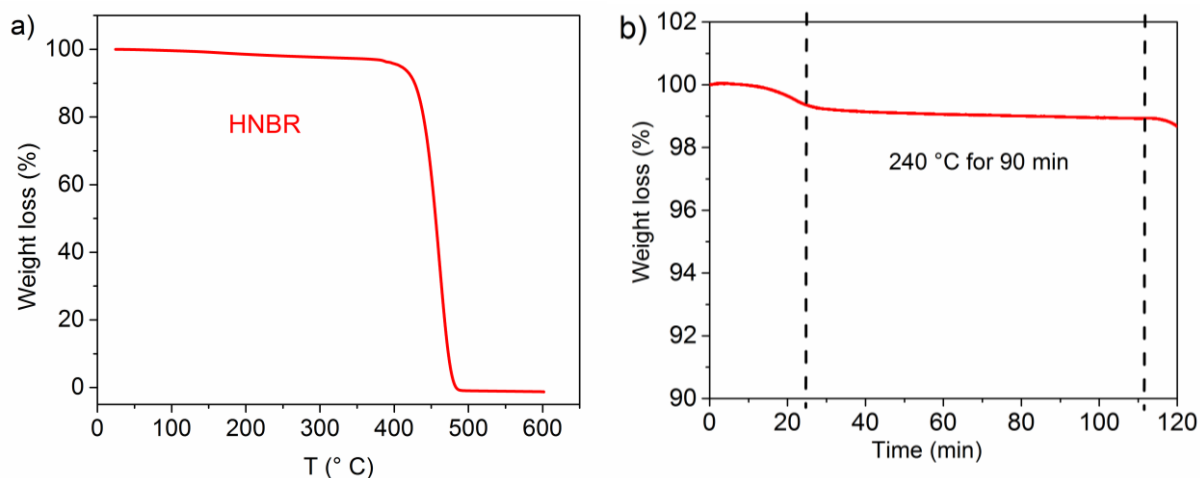


Figure S4.1. TGA of HNBR: a) Thermal response of HNBR tested from 25 °C to 600 °C. The procedure was a ramp of 10 °C min⁻¹ from 25 °C to 600 °C; and b) Thermal stability of HNBR during the thermal treatment. The procedure was a ramp of 10 °C min⁻¹ from 30 °C to 240 °C and a plateau at 240 °C for 90 min.

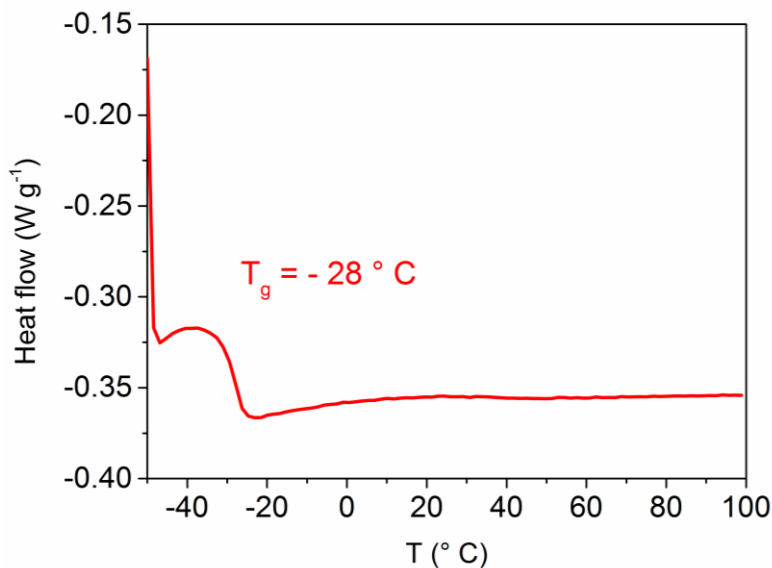


Figure S4.2. Glass transition (T_g) of crosslinked HNBR film.

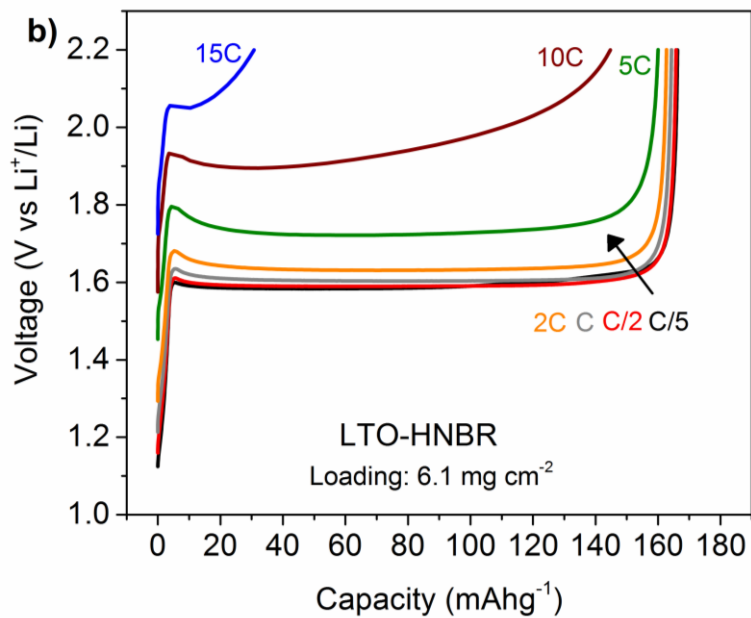
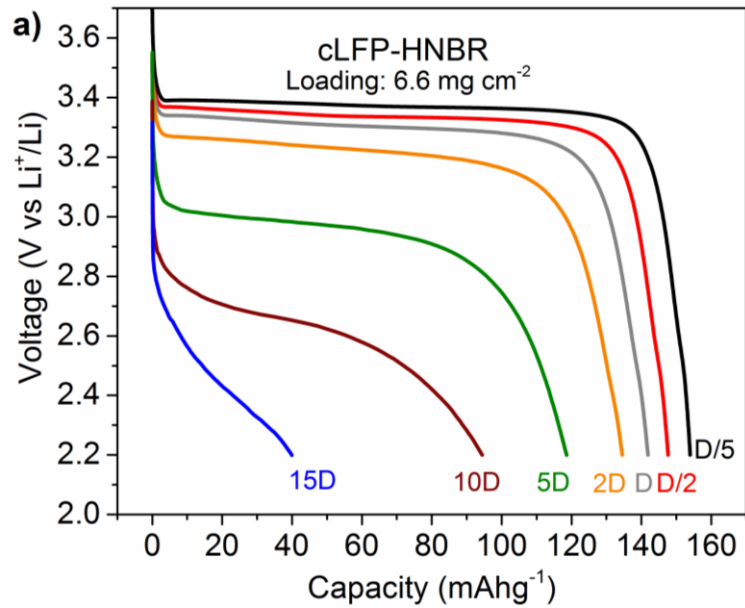


Figure S4.3. Half-cell power testing vs Li metal of a) a thick cLFP-HNBR electrode (*ca.* 50 μ m); and b) a thick LTO-HNBR electrode (*ca.* 50 μ m).

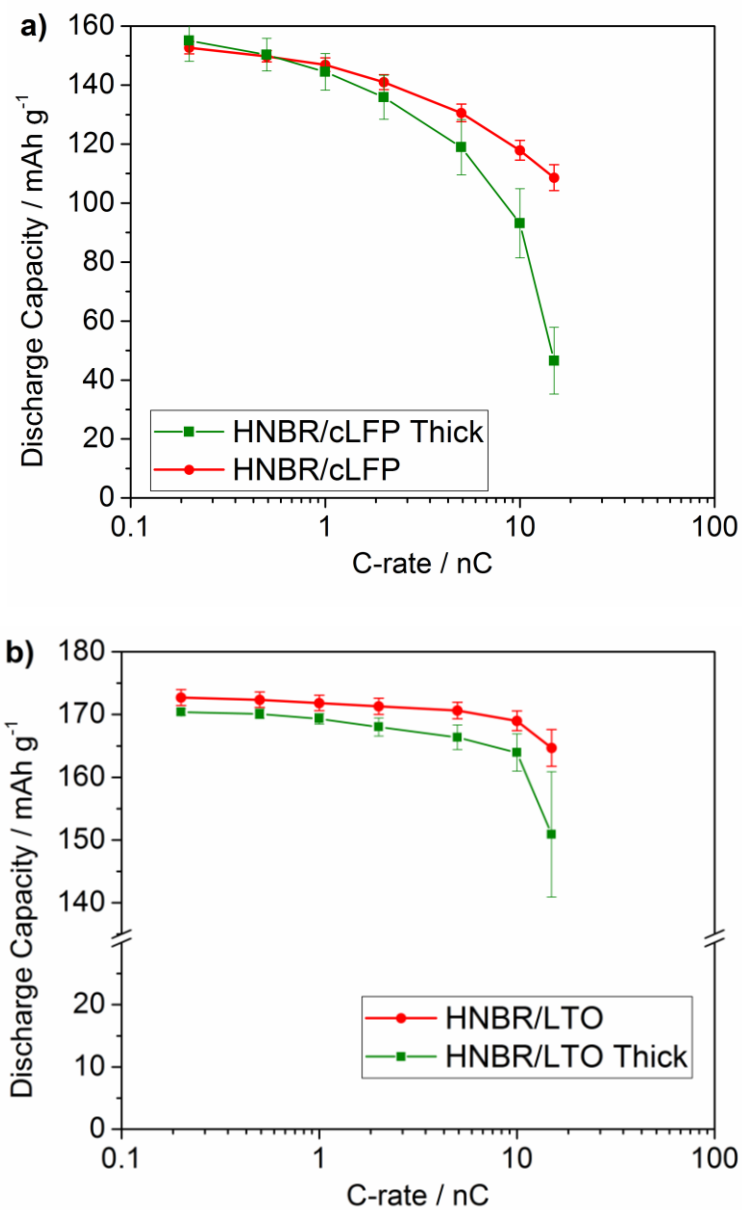


Figure S4.4. Capacity plots of crosslinked HNBR thin (presented in the article) and thicker a) positive electrodes. The loading for HNBR/cLFP thick electrode is $6.7 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$; b) negative electrodes. The loading for HNBR/cLFP thick electrode is $6.2 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$; and with error bars (vs Li metal with EC/DEC 1/2 v + 1M LiPF₆ electrolyte). A constant rate of 0.2 D was used for discharging LTO electrodes and charging cLFP ones.

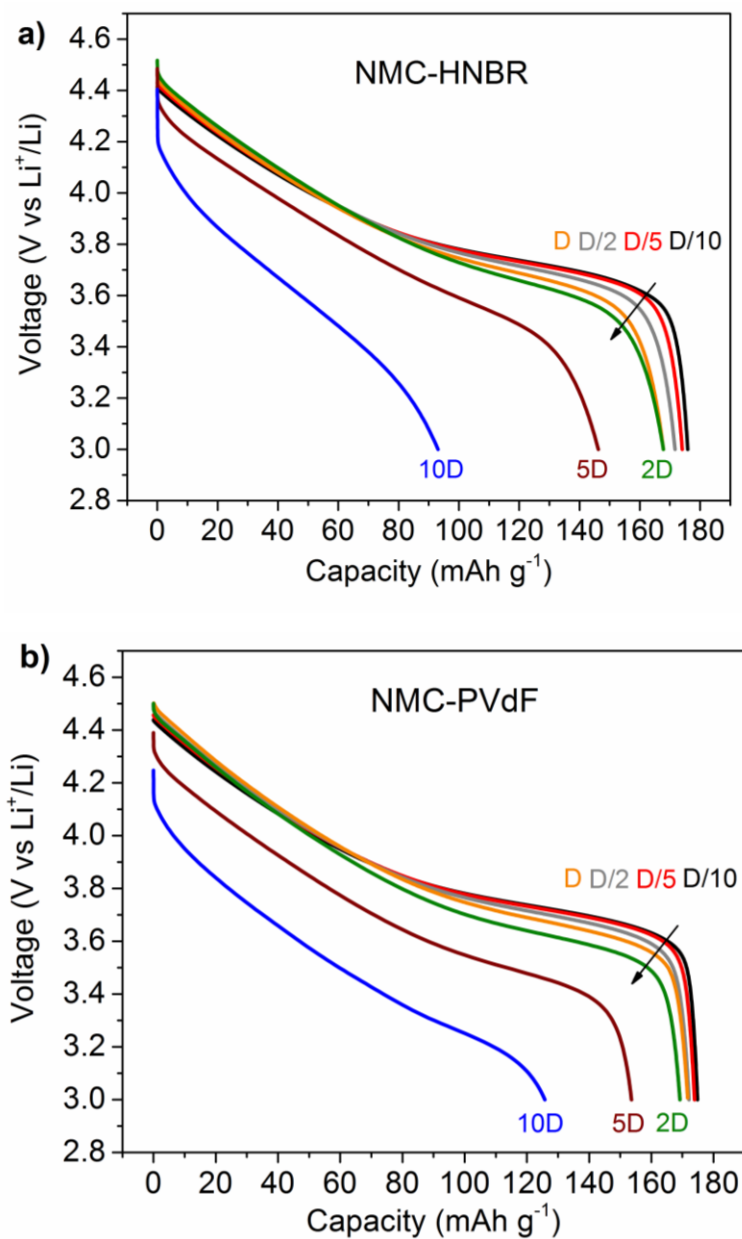


Figure S4.5. Half-cell power testing vs Li metal of a) a NMC-HNBR electrode; and b) a NMC-PVdF electrode. The cycling is between 3.0 and 4.6 V. A constant charge rate of 0.1 C is imposed while the discharge rate is varied from 0.1 D to 10 D. The formulation is 77.5% NMC 111, 15% Carbon Black, 2.5% Carbon fibers and 5% Binder, in weight.

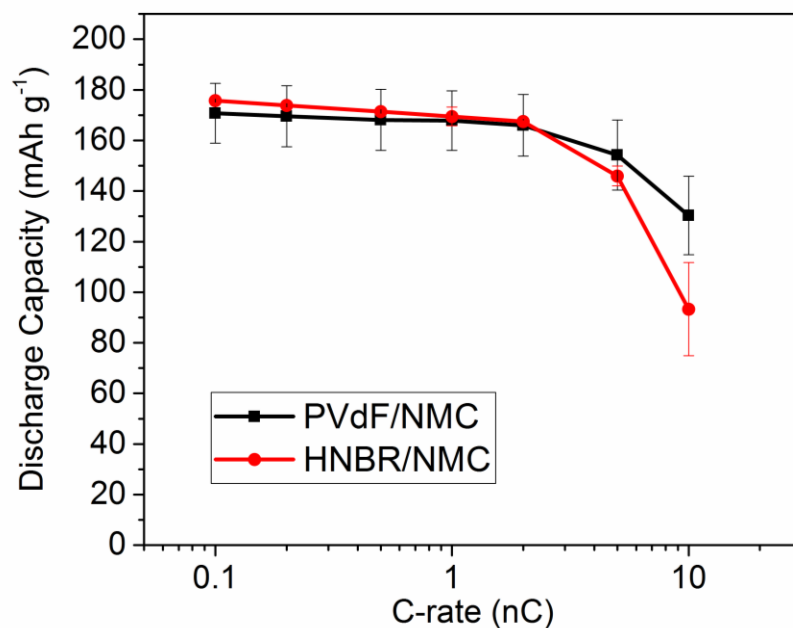


Figure S4.6. Capacity plots of NMC 111 electrodes made with crosslinked HNBR binder (red) and PVdF binder (black) with error bars (vs Li metal with EC/DEC 1/2 v + 1M LiPF₆ electrolyte). The loading for HNBR-based electrode is $6.3 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$ and for PVdF-based electrode is $6.5 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$. The formulation is 77.5 wt % NMC 111, 15 wt % Carbon Black, 2.5 wt % Carbon fibers and 5 wt % Binder.

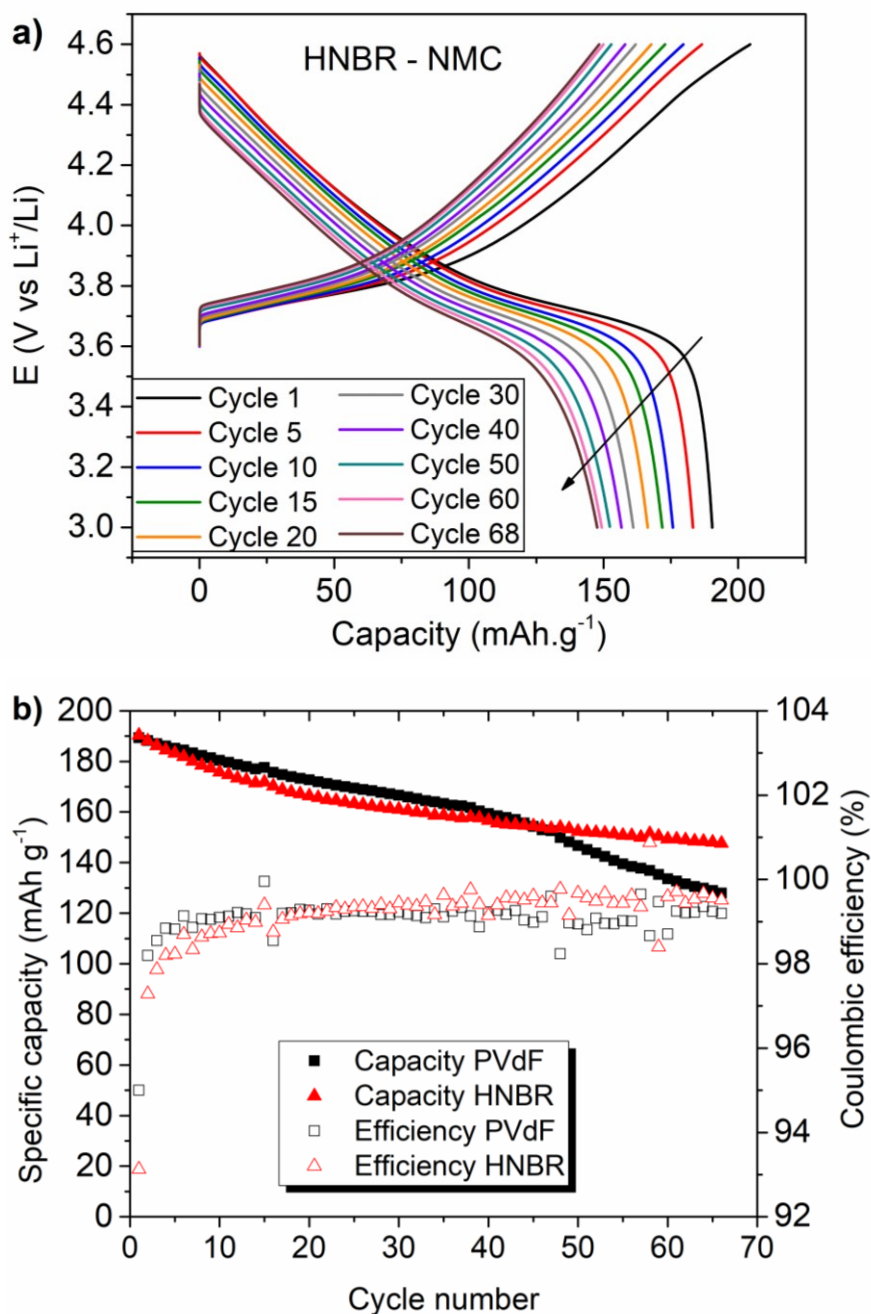


Figure S4.7. Cycling performances of a) a HNBR-based NMC 111 half-cell and b) discharge capacity (solid symbols) and coulombic efficiency (hollow symbols) versus cycle number of HNBR (red) and PVdF-based (black) NMC 111 half cells at a cycling rate of 0.2 C/ 0.2 D.

Chapitre 5 : Melt-processed electrode for lithium ion battery

Soumia El Khakani ^a, Nina Verdier ^a, David Lepage ^a, Arnaud Prébé ^b, David Aymé-Perrot ^c,
Dominic Rochefort ^a and Mickaël Dollé ^a

^a *Department of Chemistry, Université de Montréal, PO Box 6128, Downtown Stn., Montreal,
QC H3T 1J4 (Canada)*

^b *Hutchinson, 3600 du Tricentenaire Blvd., Montreal, QC, H1B 5M8 (Canada)*

^c *Prospective Lab, Total SA, Paris La Défense, 92069 (France)*

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article qui a été soumis le 29 octobre 2019 au journal *Advanced Energy Materials*.

5.1 Mise en contexte

Le HNBR est un polymère électrochimiquement stable et les électrodes positives et négatives ayant HNBR comme liant montrent une stabilité au cyclage et des performances en puissance comparable à ce qui est obtenu avec du PVdF. Avec cette donnée, nous avons ainsi pu modifier et améliorer le procédé par voie fondue de Hutchinson dans le but d'obtenir des électrodes présentant des performances électrochimiques similaires à celles faites avec le procédé par voie humide.

Cet article détaille le procédé breveté par Hutchinson et que nous avons nous-mêmes utilisé, modifié et amélioré. Ainsi, il est exposé le résultat des travaux qui ont mené à l'obtention d'électrodes, faites par voie fondue, viables pour des applications en batterie.

Ma contribution à cet article consiste en la réalisation des électrodes par le procédé par voie humide, avec Soumia El Khakani et David Lepage. Ces électrodes ont ensuite été utilisés pour réaliser tous les tests présentés dans les sections suivantes. Parmi les différentes expériences, j'ai réalisé la rhéologie, la TGA, les tests d'adhésion/cohésion des électrodes (peel-test), les analyses des électrodes par MEB et ai contribué aux tests électrochimiques. J'ai aussi participé à toutes les étapes de corrections de l'article rédigé par Soumia El Khakani.

5.2 Abstract

With the advent of electric vehicles and the growing need for storage systems, heightened GWh production for Li-ion batteries is anticipated in the coming years. Thus, it is essential to develop new, more sustainable manufacturing processes with a reduced environmental impact and lower costs. In this regard, an original roll-to-roll industrial process has been developed to manufacture composite Li-ion battery electrodes. This process consists in replacing the classical technique of dissolving the polyvinylidene fluoride (PVdF) binder in an expensive and toxic solvent (typically N-methyl pyrrolidone) by a solvent-free process.

In this study, the authors present a unique hot melt extrusion process which consists of mixing a processing polymer aid (PPA) and an elastomeric binder (HNBR) to decrease the mixture viscosity and gain precise control on porosity. The versatility of this process would make it easily adaptable to various active materials, as demonstrated on three well-known such materials (NMC, LFP and LTO). Here, the authors present each step of this unique process, from raw materials to the porous composite electrodes. The competitive electrochemical performances are assessed on half-cell configurations, and power performances are measured on LFP-LTO full cells.

Keywords: Li-ion batteries melt process, composite electrodes, rubber, solvent-free.

5.3 Introduction

Although the mass adoption of electric vehicles is clearly under way, numerous parameters must still be optimized. Of these, range and cost are two of the most important.

Battery manufacturers have made significant technological and economic improvements to increase specific energy densities up to 250 Wh.kg^{-1} at a cost as low as $\$200 \text{ per kWh.h}^{-1}$ per battery pack.¹ To reach the Department of Energy's (DoE) target of $\$125 \text{ per kWh}^{-1}$ ² while increasing the specific energy of cells, thicker electrodes, thinner separators, and lighter current collectors are required in cell stacks. In light of this, cheaper processes which provide better control over thickness are needed to manufacture such electrodes. Herein, we present an original, industrial, top-down, solvent-free process to manufacture porous composite electrodes for Li-ion batteries (LiBs) that enables this control over thickness. In fact, for almost three decades, the solvent-based wet process, a bottom-up approach to achieving the desired thickness of electrode films, has effectively monopolized this market. In this process, electrodes are created by casting formulated slurries using active materials (AMs), conductive additives, and a pre-dissolved binder in a solvent (essentially polyvinylidene difluoride (PVdF) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)). The latter is removed by drying the films through defined protocols. This approach somehow limits the range of the films' final thickness since it depends on slurry viscosity. It takes a considerable amount of solvent for this process to enable the benefits of intimate particle mixing. This allows for good particle dispersion within the polymeric matrix (especially in formulations with very low polymer content such as 5 wt.% or lower). Although use of the binder solution highlights the strength of this process, it presents concurrent economic and environmental drawbacks. These include high prices ($\$11 \text{ kg}^{-1}$ of PVdF and $\$1.25 \text{ L}^{-1}$ of NMP - bulk prices) and the energy demands of NMP evaporation (boiling point = $202 \text{ }^\circ\text{C}$); about 47% of the total energy is consumed in the electrode drying process for evaporation and recovery of NMP solvent³ (6.9% of total cell processing cost). From an environmental perspective and due to its high toxicity, NMP vapors must be recovered using costly installations and energy, which increases overall costs (5.7% of total cell processing cost).⁴⁻⁵

Alternative routes have been suggested to avoid the use of NMP while still leveraging the benefits of the liquid medium. One option is to use the most environmentally-friendly solvent: water. Various groups have investigated water-soluble binders in wet-processed electrodes.⁶ More recently, Wood et al. pointed out that in terms of total electrode manufacturing cost, there is no significant effect on the total pack cost (8-9%) of using water over NMP. The main impact of using water is seen on the electrode processing cost (two times lower) and on

capital expenditure savings.⁷ In fact, there is a notable cost reduction to be gained in solvent waste management when water is used. Despite the feasibility of this approach, problems such as the wettability of the current collectors,⁸ particle agglomeration of the composite electrode's components,⁹ and residual adsorbed water on the final electrode¹⁰ represent major challenges. To circumvent them, development of so-called dry processes was recently proposed; these include, for example, dry-spraying through high voltage electrostatic deposition, where the voltage can reach 25 kV.¹¹⁻¹⁴

On the other hand, plastic represents one of the most significant manmade productions, in terms of volume and versatility.¹⁵ It includes hot-melt polymer processes such as extrusion,¹⁶ melt injection,¹⁷ and internal mixing.¹⁸ In addition, these techniques deliver proven benefits in terms of economics, production rate and scalability. So far, their use in the manufacture of electrodes for LiBs has been hindered by the low polymer (binder) content in the electrodes, which results in a mixture with a solid content too high for melt processing.

Here, through a collaborative project with Hutchinson, we are pleased to report a successful dry process to prepare electrodes for LiBs for high power applications, through the use of a polymer processing aid (PPA).¹⁹ The quantity of polymers (binder and PPA) used is significant in ensuring a strong yet processable polymeric matrix, suitable of creating composite mixtures with high filler contents. The obtained electrodes have similar thicknesses to those used in conventional high energy cells (close to 60 μm) but still allow high power output.

5.4 Experimental section

5.4.1 Preparation of the dry processed electrodes

The non-porous electrodes consist of a polymer matrix in which the electrode components (only AM, conductive carbons and the binder) are dispersed at a volumetric ratio of 50:50 (matrix: electrode components). This corresponds to a weight ratio of about 30% of the polymer matrix in the final non-porous electrode.³⁸⁻³⁹

The binder (HNBR-Zetpol-2010 from Zeon) was first mixed with the processing aid phase (high molecular weight polypropylene carbonate (PPC QPAC®40, from Empower materials)) in an internal mixer (30 mL volume Brabender®) at $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, until a homogeneous molten polymer blend was obtained. Then, the inorganic powders used as active materials (cLiFePO₄ (cLFP) and Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) from Johnson Matthey; LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC) from Toda Kogyo Corp.) and conductive carbons ((C65 + CNFs) from Timcal®) were added gradually, with regular additions of the low molecular weight PPC (Converge 215-10), and mixed together until a homogeneous blend was obtained.

The total amount of material was calculated so that the chamber of the internal mixer was filled to 80% of its volume once all raw materials were added. The blend was recovered for further mixing using a two-roll mill (Scamex®) at temperatures between 40 and 60 °C and a gradual increase in hydraulic pressure (400 to 900 Psi). This step ensures fine mixing of the blend and, when completed, the formation of thick films (*ca.* 400 μm). The thickness of the resulting films was then attenuated using a calendaring machine (Collin® flat film line model Teachline CR72T). The thickness was gradually reduced within pressure values between 5 and 100 Psi at a generally fixed temperature (65-90 °C).

Once the desired thickness was reached, the film was then pressed against a carbon-coated aluminum current collector (c-Al, from Targray) using the same calendaring machine at 65 °C and pressures below 35 Psi. Next, film porosity was generated through the thermal decomposition of PPC under air, achieved through heat treatment of the films consisting of a gradual temperature increase to 230 °C. The complete elimination of PPC was controlled by weight measurement, until such time as no weight loss could be observed.

5.4.2 Thermogravimetric analysis

In addition, TGA analyses were performed on the porous electrode to confirm the complete removal of PPC. The final porous electrodes contained active material (AM), conductive carbon (carbon black C65 and carbon nanofibers (CNFs) at a weight ratio of 77.5:5:15:2.5 (AM: binder: C65: CNFs). The final thickness of the porous electrode was fixed

at approximately 65 μm , with an active material loading of 6.5 mg cm^{-2} for NMC, 6.8 mg cm^{-2} for cLFP and 6.5 mg cm^{-2} for LTO.

5.4.3 Scanning electron microscopy

SEM images were recorded on a JEOL JSM-7600TFE from Oxford Instruments.

5.4.4 Rheology

A steady shear flow measurement was used to evaluate the deformability of the blends. The experiment was performed on cLFP, LTO and NMC electrodes using a Discovery HR-3 rheometer from TA Instruments. A parallel plate geometry (20 mm diameter) was used over a shear rate window ranging from 0.1 to 100 s^{-1} . The thickness of the samples was approximately 780 microns. The experiment was conducted at 90 $^{\circ}\text{C}$ for cLFP and LTO electrodes and at 80 $^{\circ}\text{C}$ for NMC. Specimens were placed between the plates before heating. Once the set temperature was reached, the films were allowed to equilibrate for five minutes prior to the start of the experiment.

5.4.5 Battery testing

The porous composite electrodes recovered after the heat treatment step were assembled in CR2032 coin cells (Pred Materials) inside an argon-filled glovebox (Lab Master Mbraun) for electrochemical testing. Half-cells were assembled using metallic lithium (Alfa Aesar) as reference and counter electrodes facing cLFP, LTO and NMC, respectively, as working electrodes. The two electrodes were separated by a Celgard 2400 disk and immersed in 1M LiPF₆ in ethylene carbonate/diethyl carbonate EC/DEC 1:2 (v/v) (PuriEl, Soulbrain) as electrolyte. Full cells were assembled in the same conditions using LTO and cLFP dry-processed electrodes.

The electrochemical evaluation of the coin cells was carried out using an Arbin Battery Tester (BT-2000) at 30 $^{\circ}\text{C}$. The electrochemical windows used for Li/cLFP, Li/LTO, Li/NMC and LTO/cLFP were respectively 4.2 - 2.5 V, 2.4 - 1.0 V, 4.6 - 3.0 V and 2.5 - 1.0 V vs. Li⁺/Li. The extended cycling of full cells was carried out using a Biologic-VMP2. These cells were

charged by undergoing a constant voltage of 2.4 V vs. Li⁺/Li until the cells reached the equivalent capacity of a galvanostatic charge performed at C/5. Afterwards, the cells were simply discharged using a galvanostatic mode at C/2.

5.5 Results and discussion

Figure 5.1a shows the main steps involved in the dry process. It consists of mixing the powders (AMs + conductive additives), the binder, and a PPA (polypropylene carbonate (PPC) in this study) to create a homogeneous blend similar to modeling paste. In this study, PPC was chosen for its low cost, non-toxicity and biodegradability.²⁰ Subsequently, the blend undergoes successive lamination rounds to reduce its thickness to the desired one. The film is then plated onto a suitable current collector and treated thermally to remove the PPC, creating the porosity required to wet the electrode with the liquid electrolyte. Under air, the PPC decomposes thermally into carbon dioxide, propylene carbonate, and water, depending on thermal conditions;²¹ the first two may be recovered to re-synthesize PPC to be used in the process.²² Since this thermal PPA activation occurs after the shaping of the electrode, roll-to-roll processing is possible.

The mixing step is achieved in an internal mixer where all the materials are added and compounded at 90 °C until a homogenous blend is obtained. Here, hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) was a candidate of choice for the remaining binder, once its electrochemical and mechanical properties were shown to be suitable for battery applications.²³ In fact, this rubber offers a low softening temperature, low cost and chemical stability against solvents, as well as providing the electrode with good mechanical strength. PPC has also been shown to disperse HNBR well.²⁴

Two different PPC molecular weights were used in this study; namely, low weight (LPPC) and high weight (HPPC). The amount of PPC is dictated by the desired final porosity of the electrode, since it is a sacrificial phase which only serves to facilitate mixing of the composite electrode components, and will be removed later in the process. This highlights the process' versatility in controlling the porosity of the electrode films.

The viscosity of the blend plays an important role in achieving a homogeneous paste. For the same polymeric matrix, using different fillers (AMs + conductive additives) and/or ratios may result in different viscosities. In some cases, high viscosity can make mixing difficult, if not impossible. Fortunately, this parameter can be adjusted by increasing the processing temperature and/or shear forces. The ability to adjust the process has been proven by the successful preparation of electrodes using three different AMs: carbon-coated LiFePO₄ (c-LFP),²⁵⁻²⁶ LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC)²⁷ and Li₄Ti₅O₁₂ (LTO).²⁸ More specifically, the chosen AMs have different particle sizes, surfaces, chemistries and reactivities.

The three AMs cover a wide range of particle sizes. The olivine-type cLFP particles range from D50 500 nm to 900 nm and are made of primary particles, with diameters ranging from 250 to 400 nm.^{29, 30} As for the oxide materials, they consist of large agglomerates (based on D50) with about 10 μm made from primary particles between 400 and 800 nm for NMC,³¹ and 13 μm with primary particles smaller than 300 nm for LTO. Viscoelastic behavior is needed in all three AMs in order to laminate the blends into a film that can be applied to the current collector.

Rheology studies can provide insight on the feasibility of the step while defining the range of shear forces to apply to the blend. **Figure 5.1b** displays flow curves for blends made with the three studied active materials. The three mixtures exhibit similar non-Newtonian behavior with a shear-thinning (pseudoplastic) signature, where their viscosity decreases when high shear forces are applied.

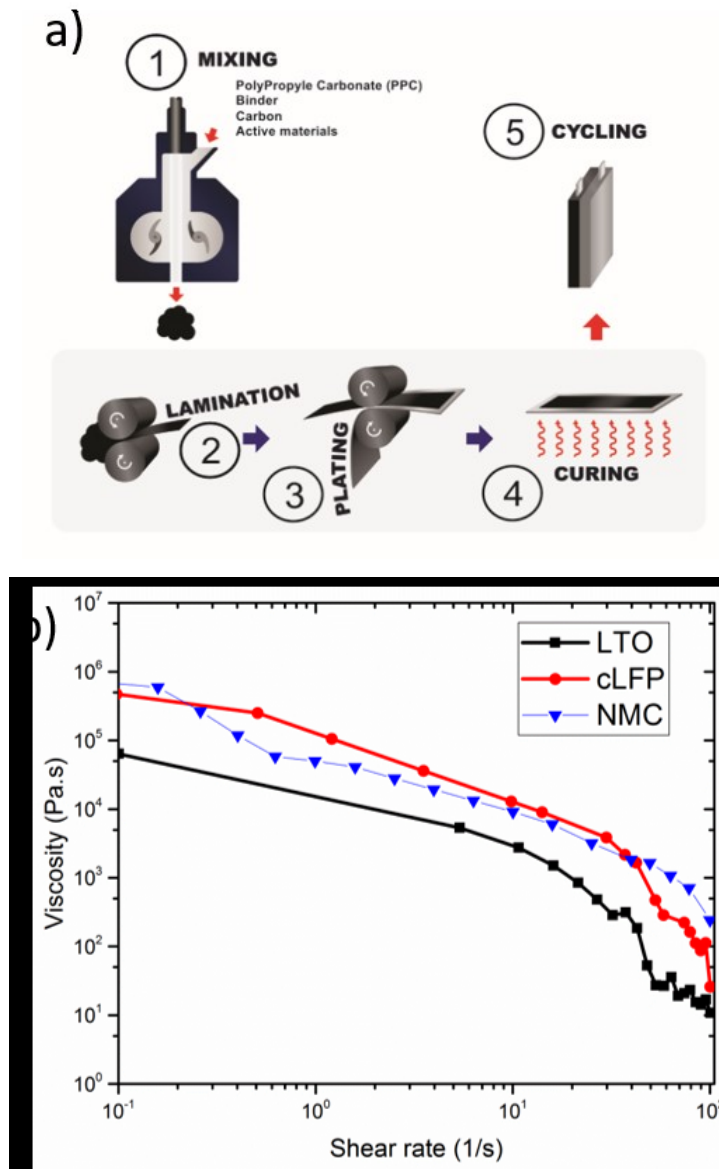


Figure 5.1. a) Schematic of the dry process steps; and b) flow curves (rheograms) at 90 °C of blends prepared using LTO (black squares), cLFP (full red circles) and NMC (blue triangles) at 80 °C.

Although the AMs have different morphologies and are used in a weight ratio (77.5 wt.%), the blend's viscoelastic behavior appears to be governed by the polymeric matrix. Nevertheless, the decreased viscosity on the full range of shear rate for the blend containing LTO seems significant compared to those containing cLFP and NMC. This could imply changes

in the polymer weight distribution of this specific polymer. This seems to be confirmed by thermogravimetric analysis (TGA) data of the three blends under air (**Figure S5.1**). In this figure, one can see similar curve shapes for both cLFP and NMC with a shift in temperature of about 25 °C, involving two decomposition steps. The first weight loss step, at about 180 °C for cLFP and 205 °C for NMC, may be attributed to LPPC decomposition, whereas the second step of weight loss corresponds to HPPC degradation.

On the other hand, LTO exhibits different behavior. We can see weight loss at a lower temperature (<100 °C) which could be either lower molecular weight compounds or even propylene carbonate that would have been produced through chain scission or back biting during the compounding process.²¹ This would be consistent with rheological measurements where lower molecular weight polymers or propylene carbonate would have a plasticizing effect on the blend. Although the same processing conditions were used for all three AMs, this would indicate that decomposition might change due to the known catalytic effect of titanium, along with the smaller (nanometric) particle size.³² Additionally, PPC is known to decompose at variable temperatures depending on the polymer blend.³³ With regard to the differences in weight, due to variations in AM density and since the polymeric matrix was mixed with the powders based on volumetric ratios of 50:50, the final weight percentages of PPA differ slightly from one blend to another. Theoretically, the blends should have held 31.3, 31.3 and 28.1 wt.% for cLFP, LTO and NMC, respectively. Here, we see a 25% loss for LTO only, which would once again be consistent with PPC decomposition during compounding.

Regarding the generation of electrode porosity, once a film of the desired thickness is laminated on a commercially available carbon-coated aluminum current collector, the dense electrode is heat-treated in an oven until all of the polypropylene carbonate is removed through thermal decomposition. This step is followed by simple weight loss measurement until the remaining weight stabilizes. This weight loss is then compared to the theoretical figure from the TGA. This way, the volume initially occupied by PPC is transformed into pores ready to be filled with electrolyte, once the electrodes are assembled in batteries.

The preparation of porous composite electrodes was demonstrated in the electron micrographs shown in **Figure 5.2** (cLFP (a, b), LTO (c, d), and NMC (e, f)). In all three cases,

AMs, carbon black and carbon nanofibers (CNFs) are clearly visible and well-distributed, regardless of AM particle size. These specific microstructures leave room for pores initially filled with PPC. After final calendaring, the pore volume for all electrodes ranged between 40 and 50%, close to the porosity suggested by Song et al. for power applications.³⁴

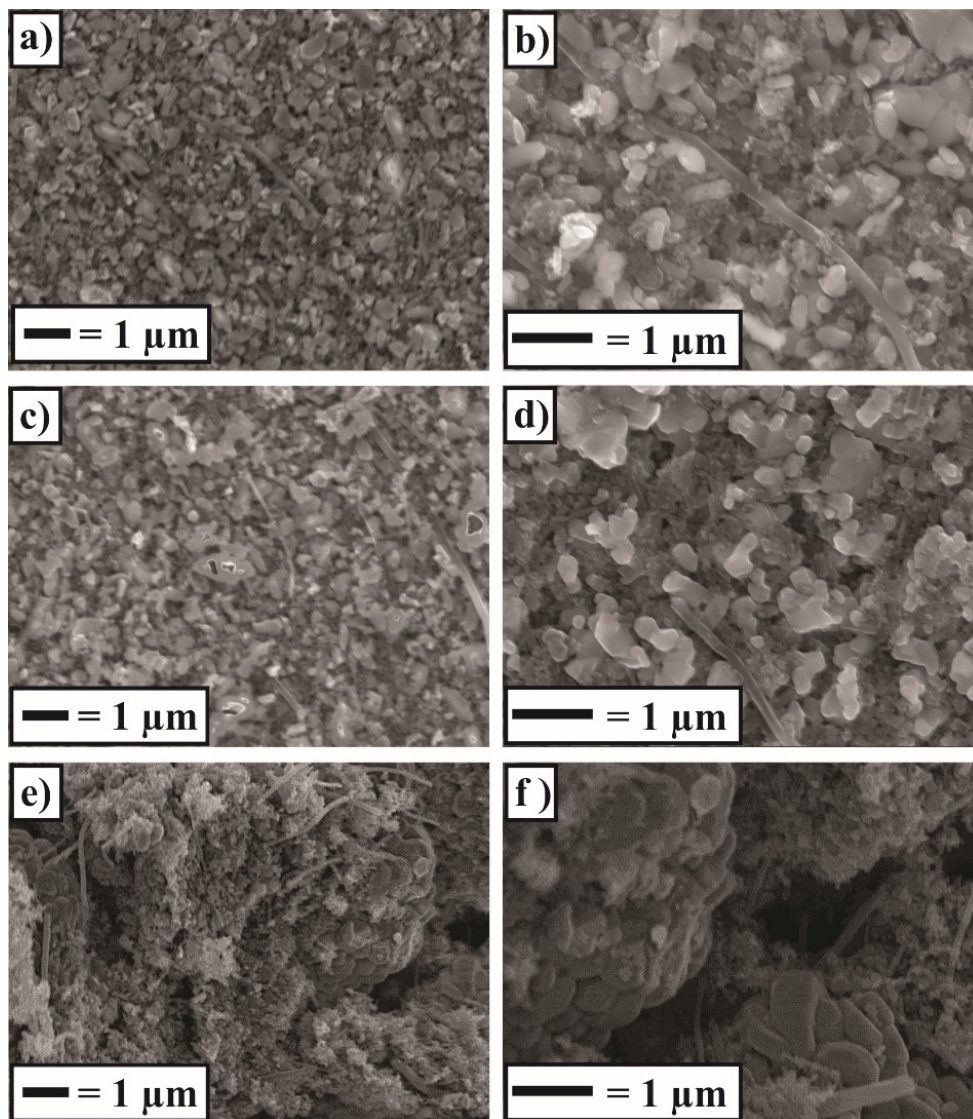


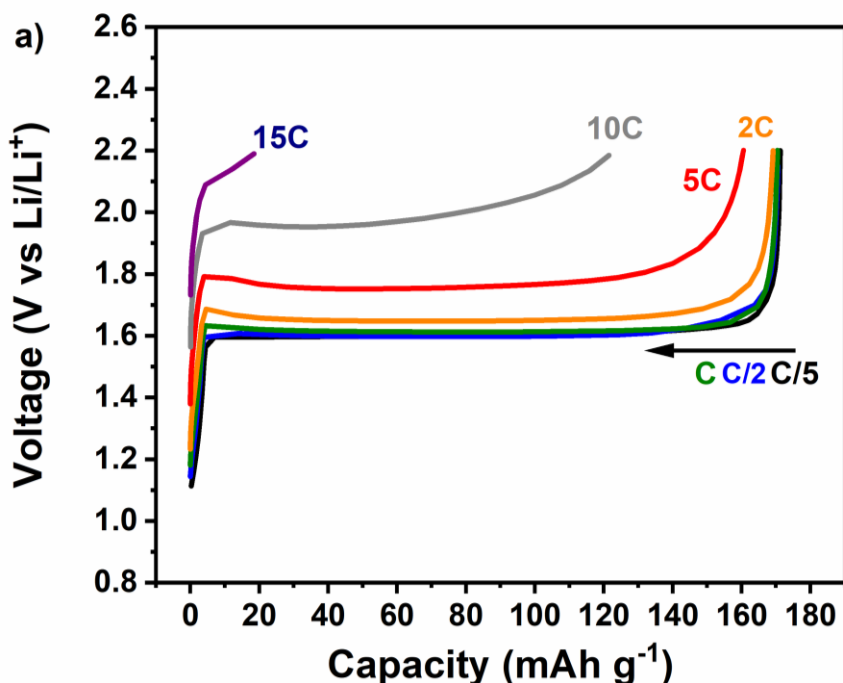
Figure 5.2. Electron micrographs of porous electrodes prepared using cLFP (a-b), LTO (c-d) and NMC (e-f). All three electrodes have the same formulation of 77.5:5:15:2.5 of active material:binder:carbon black:CNFs.

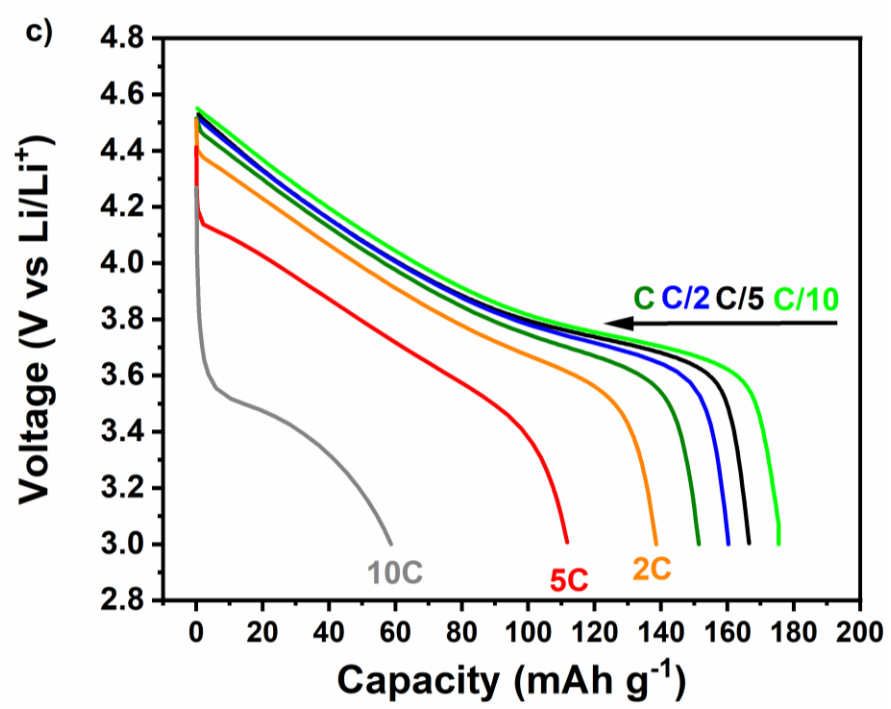
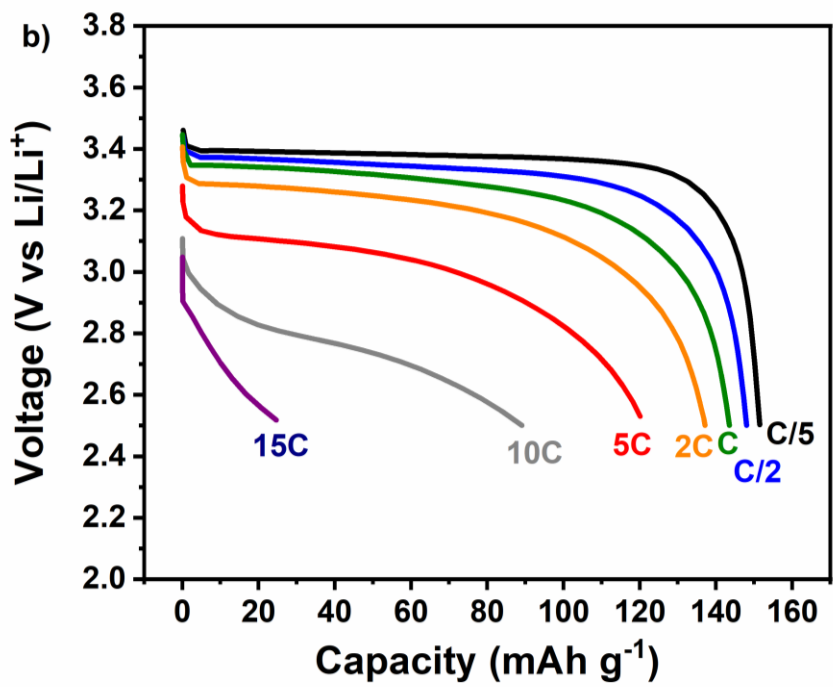
Although only a small amount of binder was used (5 wt.%), it was enough to endow the electrode with very good mechanical properties. In LiBs, it is important for the electrodes to remain intact during the cell assembly process; this is particularly important in electrodes thicker than 35 μm . This relies on the cohesion of the composite electrode film and its adherence onto the current collector. In this regard, peel tests at 180° were performed on the three prepared porous electrodes, the results of which are shown in **Figure S5.2**. The average load values for the three electrodes are similar, namely $1.8 \pm 0.4 \text{ N cm}^{-1}$, $2.0 \pm 0.4 \text{ N cm}^{-1}$ and $1.9 \pm 0.6 \text{ N cm}^{-1}$ for cLFP, LTO and NMC, respectively. These values are higher than similar electrodes made with a PVDF binder with the same formulation and current collector (**Figure S5.3**) even when compared to a completely different composite electrode from the literature, which uses carboxymethyl cellulose (CMC) as a binder.³⁵

For each of the three active materials, porous composite electrodes were electrochemically evaluated in coin cells. To determine the dry process' effect on the electrochemical performances of the well-known AMs, half-cells (Li/cLFP and Li/NMC) were charged for five hours (C/5) and 10 hours (C/10) respectively, then discharged at increasing C-rates from C/5 to 15 C. As for Li/LTO, the half-cells were first discharged at C/5 then charged at increasing C-rates (C/5 to 15 C). The half-cells results are presented in **Figure 5.3a, b and c**. At the slowest C-rate, the practical capacity and characteristic signatures of cLFP and LTO with the clean flat plateaus at 3.45 V and 1.55 V for cLFP and LTO, respectively, may be seen. In the case of NMC, the results follow the conventional capacity and discharge profile. Reaching the practical capacity for all three AMs, at the slowest C-rate, proves the electrodes hold enough pores for the electrolyte to reach active material particles, thus allowing the electrochemical reactions to take place. This highlights that the new binder (HNBR) does not affect the reactions involved in the charge/discharge steps, even when melt-processed into LiB electrodes. This finding confirms the suitability of HNBR, which was already demonstrated with solution-processed electrodes.²³ The observed capacity drop as the C-rates increase for the three electrodes results from the well-documented over-potential the cells undergo when high current densities are used.

To better assess these electrodes' performances in a full cell configuration, a full cell (cLFP-LTO) was submitted to different discharging regimes for power capability (**Figure 5.3d**) and capacity retention (**Figure 5.4**). The results show a very good power capability for the cLiFePO₄ cells, delivering up to 123 mAh g⁻¹ at 5 C with an active material loading of 6.8 mg cm⁻². It is worth recalling that the power capability of an electrode is highly dependent on its active material's loading. In fact, for a cLFP electrode, Hwang *et al.*³⁶ reported a capacity at 5 C of ~150 mAh g⁻¹ and ~130 mAh g⁻¹ for loadings of 0.8 and 2.5 mg cm⁻², respectively. With 50 to 60 micron-thick films, slightly thicker than typical high energy electrodes,³⁷ these results reconfirm that the dry process produces high-quality composite electrodes.

Although no intensive optimization was carried out, the loading of the electrode created through the dry process was quite high and did not affect the film's cohesion (see peel test in **Figure S5.2**). This paves the way to increasing the electrode thickness for the purpose of to aim high density cells. As for cycling, the full cells maintained about 90% of their practical capacity after 250 cycles.





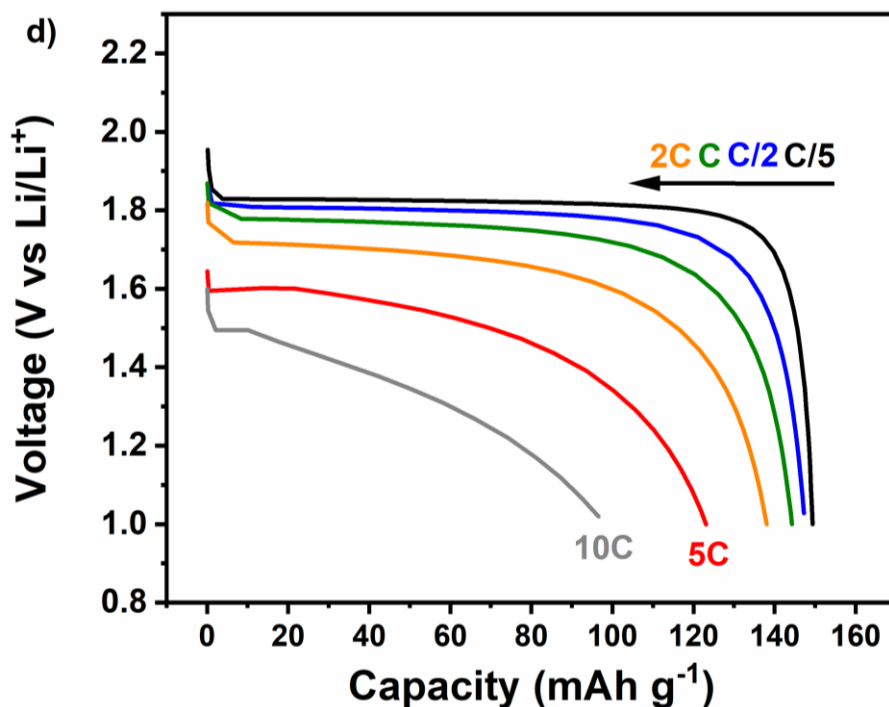


Figure 5.3. Rate performances of different composite electrodes obtained by extrusion in different cell configurations using an EC/DEC (1/2 v/v), 1M LiPF₆ electrolyte at 25 °C. a) Half-cell lithium-LTO (charge at C/5); b) half-cell lithium-cLFP (charge at C/5); c) half-cell lithium-NMC (charge at C/10); and d) full cell LTO-cLFP (ratio 1.1/1) (charge at C/5).

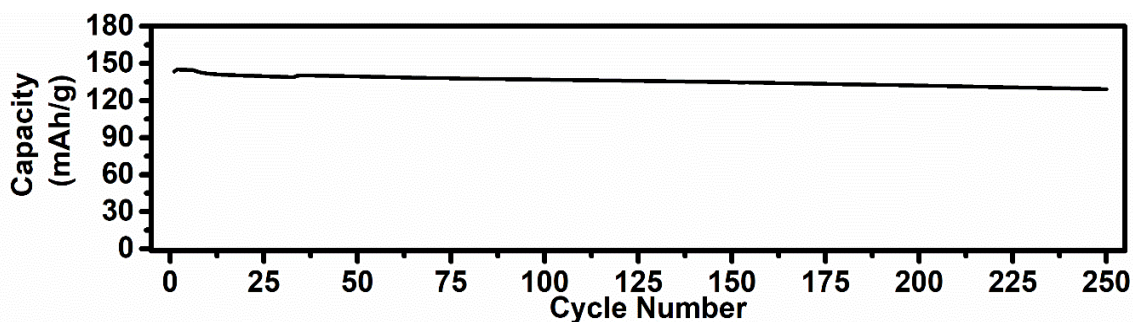


Figure 5.4. Capacity retention for a full cell composed of LTO-cLFP (constant voltage of 2.4 V and discharge at C/2) (examples of charging time are shown in Figures S9 and S10).

5.6 Conclusion

In summary, this work introduces, for the very first time, an original dry process approach to fabricating porous electrodes for lithium-ion batteries used in power applications. By combining a new polymer (HNBR) as a binder with a polymer processing aid (PPC), we have shown that it is possible to successfully prepare porous electrodes with a variety of commercially active materials, thus highlighting the versatility of the process. Not only can different electrode formulations be prepared through this process, but it also enables control of porosity and film thicknesses, at will, within a considerably wide window.

The chemical compatibility of the well-chosen polymers contributed to the formation of a homogeneous blend that ensured good dispersion of the fillers, as confirmed by SEM micrographs. Rheology data indicated that using the top-down approach to laminate the pastes thus obtained was achievable, due to their viscoelastic behavior. An investigation into the possible catalytic effects of certain active materials on the PPC, which must be taken into account in the processing conditions as well as the follow-up of the porosity generation process, remains important and should be considered.

We have demonstrated that the use of various active materials did not hinder the complete removal of the polymer processing aid from the composite electrodes. Consequently, their electrochemical performances are as good as those delivered by conventional wet-processed electrodes.

By using inexpensive polymers, reducing the cost of solvent handling, and introducing the possibility of a circular economy through PPC recycling, this original and innovative approach paves the way not only to a promising low-cost yet versatile composite porous electrode manufacturing process, but also enables the close monitoring of these electrodes' porosity and thickness.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics & Industry, and Total (NSERC Collaborative Research and Development Grant #RDCPJ468656-14).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

5.7 References

1. C. Pillot, The rechargeable Battery Market and Main Trends 2017 – 2025, Batteries, Nice, October 3rd 2018.
2. EV Everywhere Grand Challenge Blueprint (US Department of Energy, 2013); <http://go.nature.com/2gRubKz>, consulted 28-10-2019.
3. Yuan, C.; Deng, Y.; Li, T.; Yang, F., Manufacturing energy analysis of lithium ion battery pack for electric vehicles. *CIRP Annals* **2017**, 66 (1), 53-56.
4. Patry, G.; Romagny, A.; Martinet, S.; Froelich, D., Cost modeling of lithium-ion battery cells for automotive applications. *Energy Sci. Eng.* **2015**, 3 (1), 71-82.
5. Wood, D. L.; Li, J.; Daniel, C., Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2015**, 275, 234-242.
6. Chou, S.-L.; Pan, Y.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X., Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (38), 20347-20359.
7. Wood, D. L.; Quass, J. D.; Li, J.; Ahmed, S.; Ventola, D.; Daniel, C., Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP. *Drying Technol.* **2018**, 36 (2), 234-244.
8. Li, J.; Rulison, C.; Kiggans, J.; Daniel, C.; Wood, D. L., Superior Performance of LiFePO₄ Aqueous Dispersions via Corona Treatment and Surface Energy Optimization. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (8), A1152-A1157.
9. Dreger, H.; Huelsebrock, M.; Froboese, L.; Kwade, A., Method Development for Quality Control of Suspensions for Lithium-Ion Battery Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56 (9), 2466-2474.
10. Li, J.; Daniel, C.; An, S. J.; Wood, D., Evaluation Residual Moisture in Lithium-Ion Battery Electrodes and Its Effect on Electrode Performance. *MRS Adv.* **2016**, 1 (15), 1029-1035.
11. Duong, H.; Suszko, A.; Feigenbaum, H., (Invited) Dry Electrode Process Technology. Meeting Abstracts **2016**, MA2016-01 (5), 475-475.

12. Ludwig, B.; Zheng, Z.; Shou, W.; Wang, Y.; Pan, H., Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-ion Batteries. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 23150.
13. Park, D.-W.; Cañas, N. A.; Wagner, N.; Friedrich, K. A., Novel solvent-free direct coating process for battery electrodes and their electrochemical performance. *J. Power Sources* **2016**, 306, 758-763.
14. Al-Shroofy, M.; Zhang, Q.; Xu, J.; Chen, T.; Kaur, A. P.; Cheng, Y.-T., Solvent-free dry powder coating process for low-cost manufacturing of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2017**, 352, 187-193.
15. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv.* **2017**, 3 (7).
16. Crawford, D. E.; Casaban, J., Recent Developments in Mechanochemical Materials Synthesis by Extrusion. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (27), 5747-5754.
17. Chen, Z.; Turng, L.-S., A review of current developments in process and quality control for injection molding. *Adv. Polym. Technol.* **2005**, 24 (3), 165-182.
18. Lee, J. K.; Han, C. D., Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer* **1999**, 40 (23), 6277-6296.
19. Achilleos, E. C.; Georgiou, G.; Hatzikiriakos, S. G., Role of processing aids in the extrusion of molten polymers. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2002**, 8 (1), 7-24.
20. Qin, Y.; Wang, X., Carbon dioxide-based copolymers: Environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst. *Biotechnol. J.* **2010**, 5 (11), 1164-1180.
21. Phillips, O.; Schwartz, J. M.; Kohl, P. A., Thermal decomposition of poly(propylene carbonate): End-capping, additives, and solvent effects. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 125, 129-139.
22. Adeleye, A. I.; Patel, D.; Niyogi, D.; Saha, B., Efficient and Greener Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and Propylene Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (49), 18647-18657.
23. Verdier, N.; El Khakani, S.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; Rochefort, D., Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes. *J. Power Sources* **2019**, 440, 227111.

24. Zohrevand, A.; Lepage, D.; Rochefort, D.; Dollé, M.; Prebé, A., Blends of poly(propylene carbonate)/Hydrogenated nitrile butadiene rubber: morphology and thermal properties. *SPE ANTEC® Anaheim* **2017**, 422-425.
25. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (4), 1188-1194.
26. N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, The Electrochemical Society and The Electrochemical Society of Japan, Meeting Abstracts, **1999**, 99-2, Honolulu, HI, Oct 17 – 22.
27. Tsutomu, O.; Yoshinari, M., Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.* **2001**, 30 (7), 642-643.
28. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (5), 1431-1435.
29. Yu, D. Y. W.; Donoue, K.; Inoue, T.; Fujimoto, M.; Fujitani, S., Effect of Electrode Parameters on LiFePO_4 Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (5), A835-A839.
30. Lepage, D.; Sobh, F.; Kuss, C.; Liang, G.; Schougaard, S. B., Delithiation kinetics study of carbon coated and carbon free LiFePO_4 . *J. Power Sources* **2014**, 256, 61-65.
31. Wenzel, V.; Moeller, R. S.; Nirschl, H., Influence of Mixing Technology and the Potential to Modify the Morphological Properties of Materials used in the Manufacture of Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2014**, 2 (2), 176-182.
32. Day, R. E., The role of titanium dioxide pigments in the degradation and stabilisation of polymers in the plastics industry. *Polym. Degrad. Stab.* **1990**, 29 (1), 73-92.
33. Calderón, B. A.; Sobkowicz, M. J., Evidence of compatibility and thermal stability improvement of poly(propylene carbonate) and polyoxymethylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135 (6), 45823.
34. Song, J.; Kim, J.; Kang, T.; Kim, D., Design of a Porous Cathode for Ultrahigh Performance of a Li-ion Battery: An Overlooked Pore Distribution. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 42521.
35. Hernandez, C. R.; Etiemble, A.; Douillard, T.; Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Maire, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L., A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (6), 1701787.

36. Hwang, J.; Kong, K. C.; Chang, W.; Jo, E.; Nam, K.; Kim, J., New liquid carbon dioxide based strategy for high energy/power density LiFePO₄. *Nano Energy* **2017**, 36, 398-410.
37. Singh, M.; Kaiser, J.; Hahn, H., Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (7), A1196-A1201.
38. Voillequin, B.; Aymé-Perrot, D.; Dufour, B.; Sonntag, P., Anode for lithium ion battery, its fabrication procedure et the battery including it **2013**, European Patent. EP2639860A.
39. Voillequin, B.; Aymé-Perrot, D.; Dufour, B.; Sonntag, P., Cathode for a Cell of a Lithium-Ion Battery, Its Manufacturing Process and the Battery Incorporating It. **2013**, US Patent App. 13/742,626.

5.8 Supporting information

5.8.1 Experimental

Peel test: Electrodes of cLFP, LTO and NMC blends were plated on carbon coated aluminum foil. Then, the aluminum foil was taped to a microscope glass while a 6.5 N tape (from 3M) was taped onto the electrode. The 3M tape was then removed by a 180 ° peel made on a 3365 Dual Column from Instron. The cross-head speed was 10 mm / min. The experiment was repeated at least on four samples of each electrode.

Thermogravimetric analysis (TGA): TGA analysis was used to determine the optimal degradation temperature of the sacrificial phase and confirm its complete removal from porous electrodes. The analysis was carried out using a TGA Q500 from TA Instruments. For each blend, at least triplicates were analyzed in order to ensure their homogeneity. The analysis was performed by first stabilizing the temperature at 30 °C followed by a heating rate of 5 °C min⁻¹ from 30 to 350 °C.

5.8.2 Results

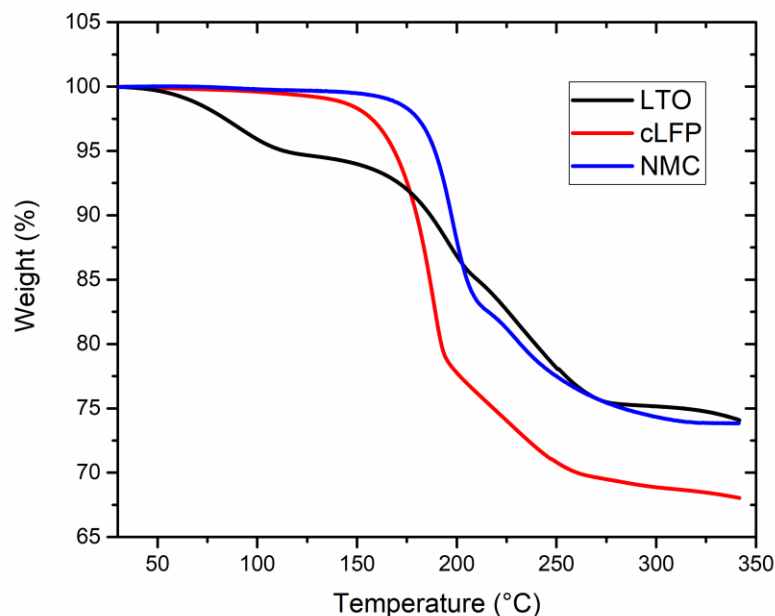


Figure S5.1. TGA curves of non-porous films LTO (black), cLFP (red) and NMC (blue) showing the decomposition of the PPA.

At this stage of the process, the reactivity (or surface area) of the different active materials might have affected the decomposition reaction path/kinetics. The distribution of the powders in the polymeric matrix results in a different landscape of the PPA that might affect its decomposition path. Small particle sized cLFP offers a high surface area that triggers the decomposition of LPPC at the predicted temperature. As for NMC, the large agglomerates seem to inhibit the decomposition reactions at the predicted temperatures allowing it only at slightly higher temperatures. Further studies can be carried out to investigate in detail the kinetic effect of the active material on the decomposition of PPC.

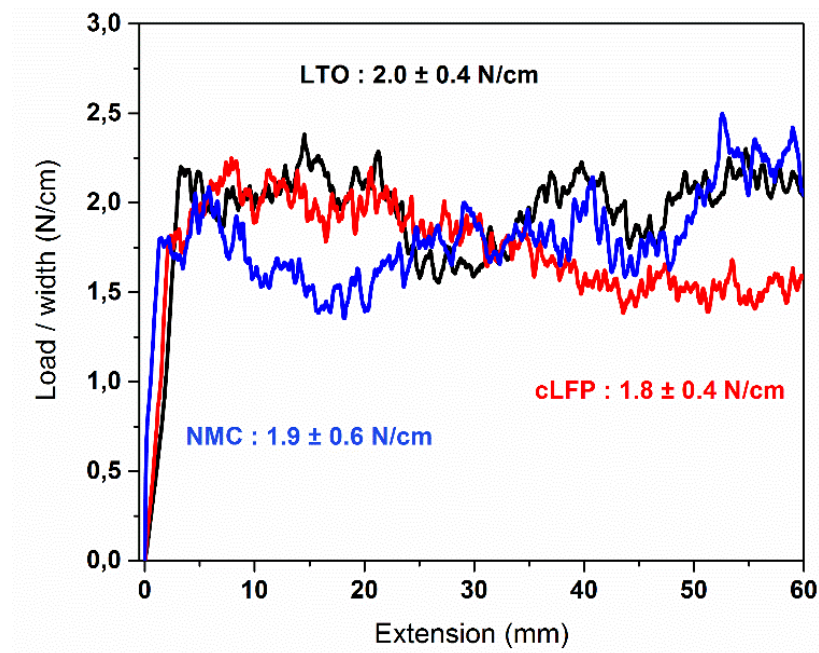


Figure S5.2. Peel test of the melt processable LTO and cLFP electrodes.

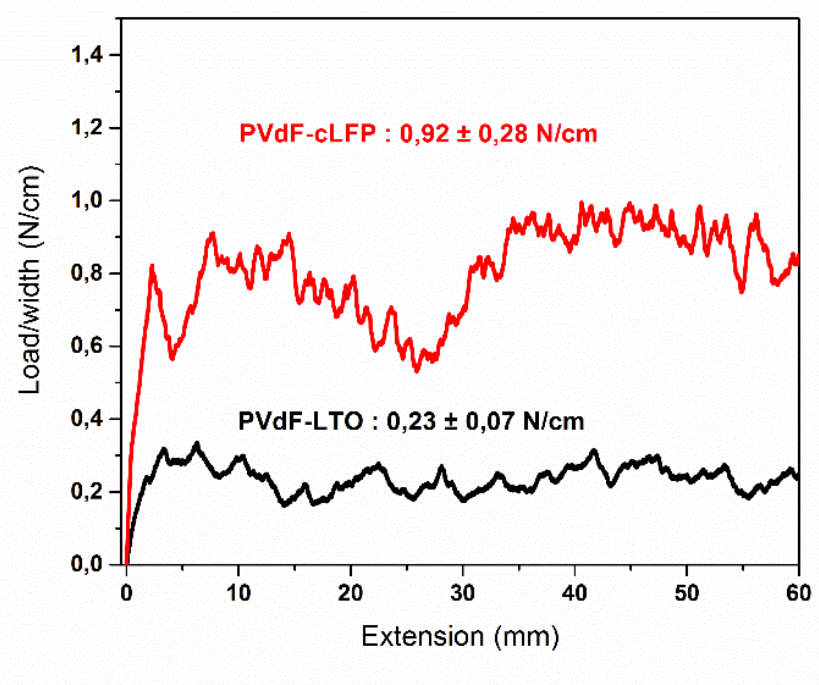


Figure S5.3. Peel test of the LTO and cLFP electrodes, made with the classical process using PVdF as the binder.

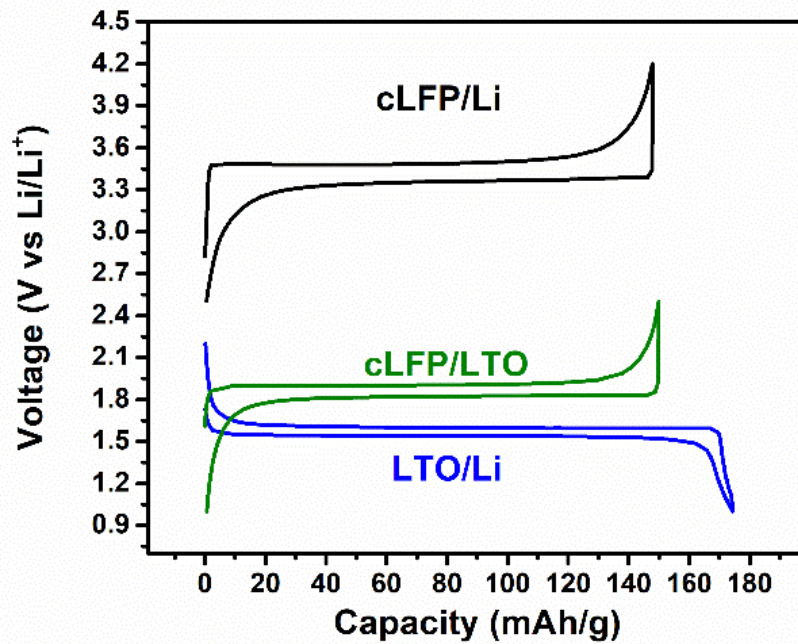


Figure S5.4. Charge and Discharge capacity for LTO/Li (blue), cLFP/Li (black) and cLFP/LTO (green).

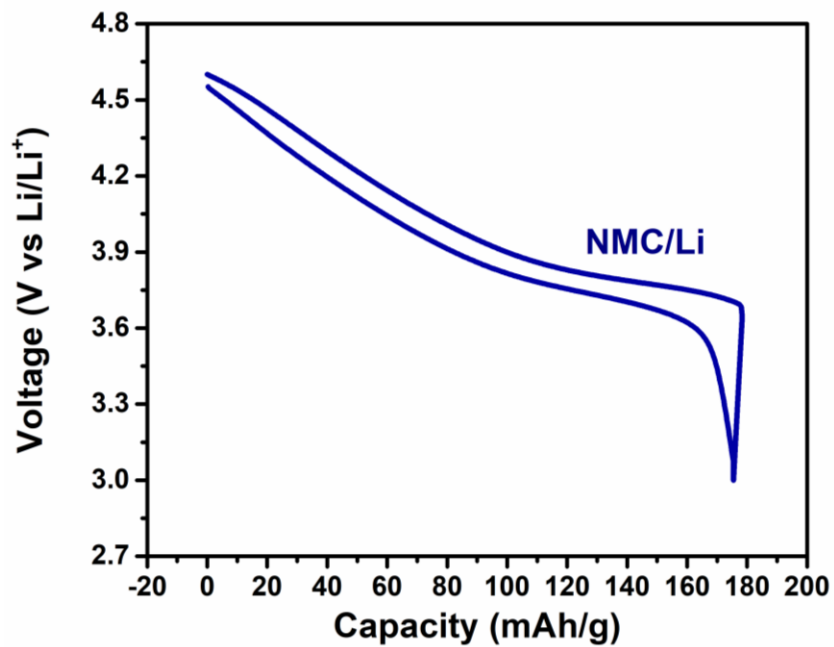


Figure S5.5. Charge and Discharge capacity for NMC/Li.

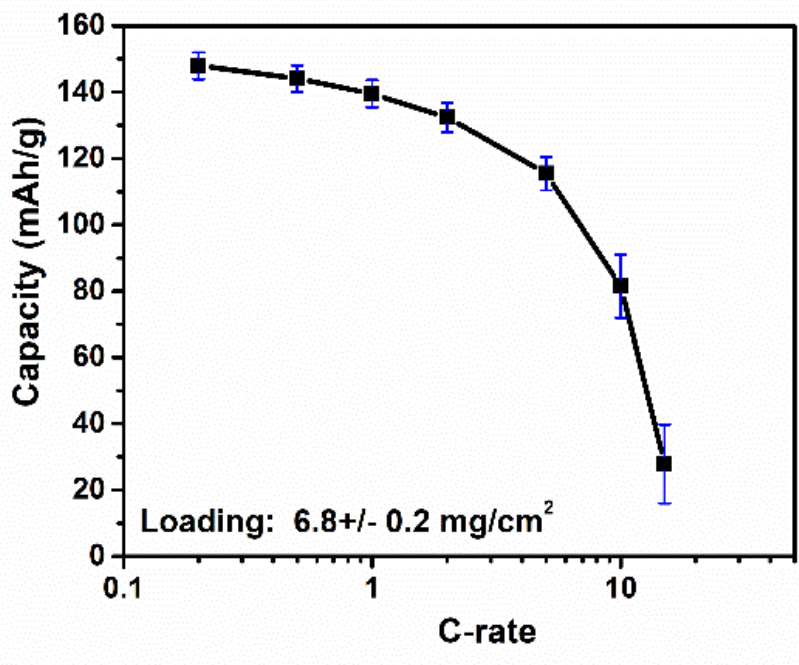


Figure S5.6. Electrodes performances in coin cell made of Lithium-cLFP.

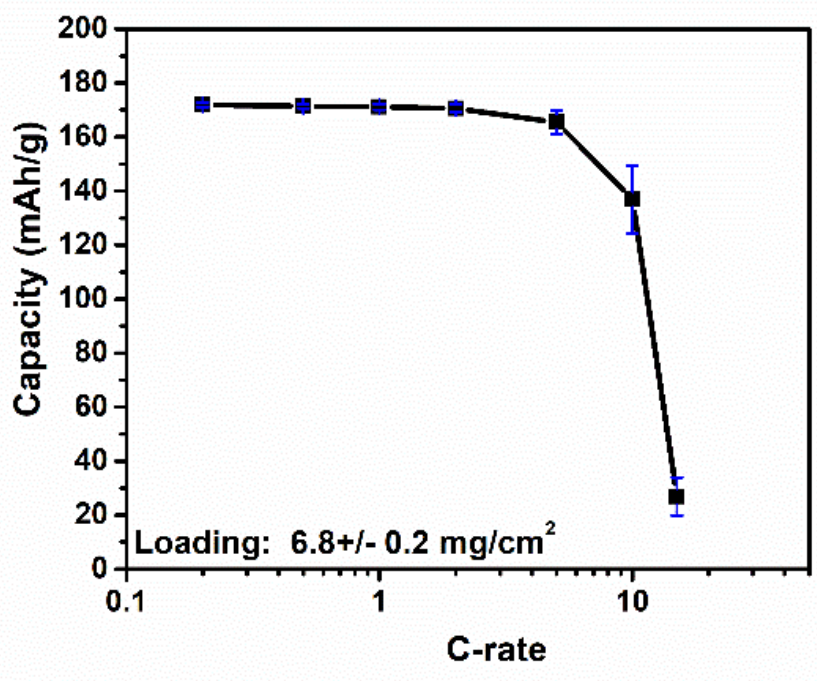


Figure S5.7. Electrodes performances in coin cell made of Lithium-LTO.

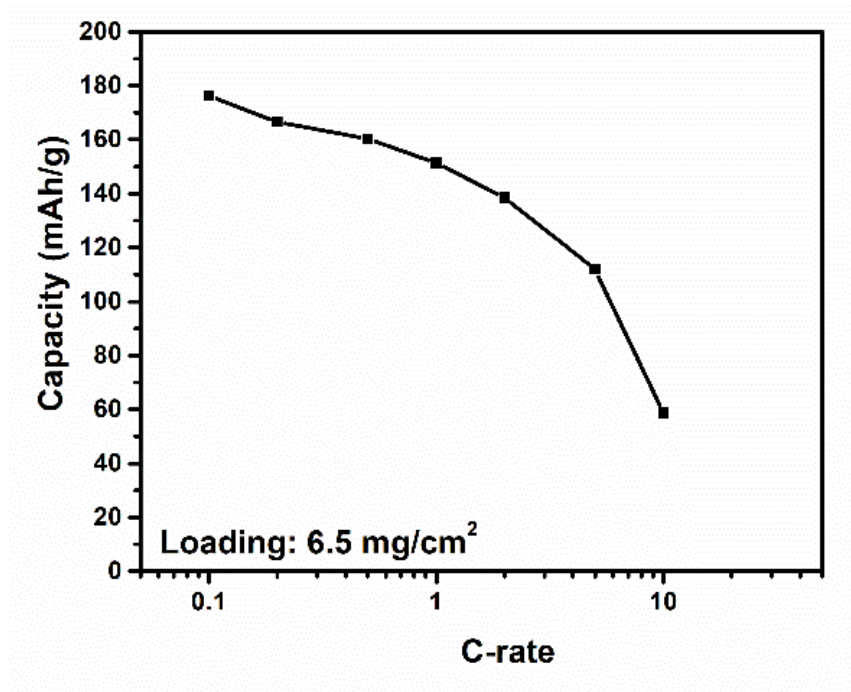


Figure S5.8. Electrodes performances in coin cell made of Lithium-NMC.

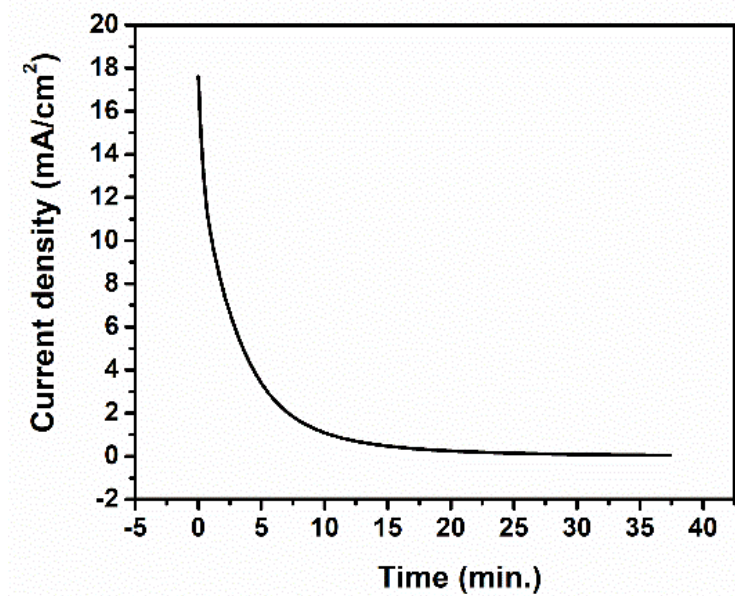


Figure S5.9. Current density versus time of the 50th charge.

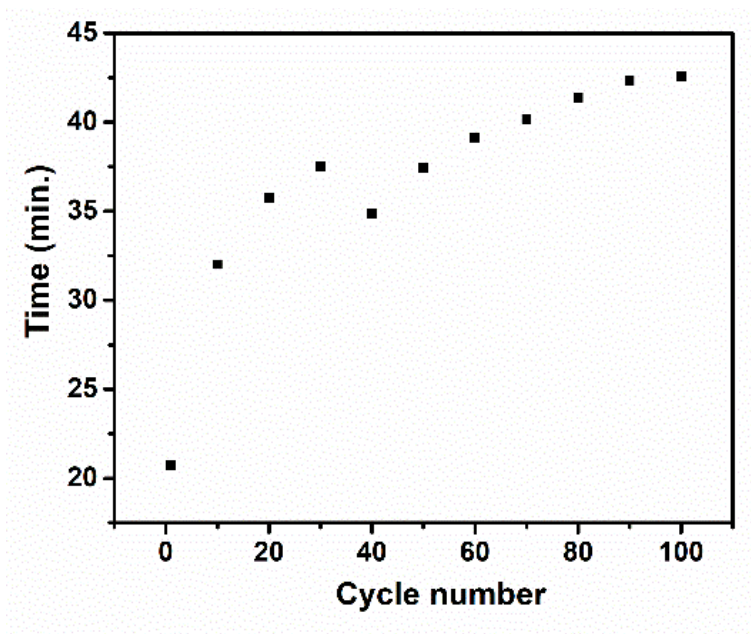


Figure S5.10. Charging time in minutes versus the cycle number.

Chapitre 6 : Crosslinked polyacrylonitrile-based elastomer used as gel polymer electrolyte in Li-ion battery applications

Nina Verdier ^a, David Lepage ^a, Ramzi Zidani ^a, Arnaud Prébé ^b, David Aymé-Perrot ^c,

Christian Pellerin ^a, Mickaël Dollé ^a and Dominic Rochefort ^a

^a *Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succursale Centre-Ville, Montréal, QC H3T 1J4 (Canada)*

^b *Hutchinson, 3600 boulevard du Tricentenaire, Montréal, QC, H1B 5M8 (Canada)*

^c *Prospective lab, Total SA, Paris La Défense, 92069 (France)*

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article qui a été soumis le 29 octobre 2019 au journal *ACS Applied Energy Materials*. Cet article a été accepté par le journal le 27 décembre 2019.

6.1 Mise en contexte

Lors de l'utilisation du HNBR comme liant d'électrodes et principalement au travers des tests de stabilité chimique face à l'électrolyte, nous avons remarqué que le HNBR avait la propriété de gonfler et de se gorger d'électrolyte. Devant cette observation et en étudiant la littérature sur le comportement du PAN, nous avons voulu comprendre et analyser ce phénomène. Ce chapitre, présenté sous forme d'article, porte donc sur l'étude du système HNBR : solvant : LiTFSI. Pour cette étude, le LiTFSI a été choisi car plusieurs expériences ne pouvaient être faites qu'à l'air libre. Ainsi, nous avons remplacé le LiPF₆ utilisé jusqu'alors dans nos piles boutons car il risquait de former du HF en présence d'humidité.

Le but de cette étude est d'identifier la composition optimale entre le taux d'acrylonitrile dans le HNBR, la nature du solvant et la concentration en sel pour obtenir les meilleures propriétés, notamment la conductivité. L'analyse de ce système nous a finalement porté à appliquer le HNBR gélifié par l'électrolyte dans une pile bouton pour qu'il joue le rôle d'électrolyte gel polymère.

Cet article a été rédigé par moi-même et j'en ai aussi réalisé les expériences (IR, tests de gonflement, EIS et tests électrochimiques) ainsi que leur analyse. Ramzi Zidani a été mon stagiaire à l'été 2019 et a contribué à cet article en réalisant les spectres IR des électrolytes polymères gélifiés à base de HN50 avec les solvants DMC et DMSO. Cédric Malveau, à lui, réalisé les expériences de PFG-RMN que j'ai ensuite analysé. David Lepage, Arnaud Prébé, David Aymé-Perrot, Christian Pellerin, Mickael Dollé et Dominic Rochefort, ont contribué à cet article par le biais de nombreuses discussions scientifiques sur l'analyse des résultats et ont aussi participé aux étapes de corrections de celui-ci.

6.2 Abstract

Gel polymer electrolytes (GPEs) based on polyacrylonitrile elastomer (HNBR) are investigated for lithium-ion batteries application. This study examines the acrylonitrile content, as well as the solvent used to make the GPE, in order to understand their impact on lithium solvation. To do so, we propose a three-component system comprising HNBR:solvent:LiTFSI to pinpoint the correct ratio to provide the GPE with competitive conductivity. Infrared spectroscopy is used to shed light on the interactions between nitriles and lithium ions. Spin-lattice relaxation times (T_1) and diffusion coefficients of ^7Li and ^{19}F for various HNBR-based GPEs are obtained through PFG-NMR, enabling determination of the transport number of lithium cations (t^+) and activation energy (E_a). Among the GPEs tested, those composed of propylene carbonate with 2M LiTFSI and HNBR with an acrylonitrile content of 50% are the most promising, with an ionic conductivity of $2.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, $D_{7\text{Li}}$ of $12.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and a t^+ of 0.42 at room temperature. When this GPE was tested in $\text{Li}_5\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ coin cells, a capacity of 135 mAh g^{-1} was obtained at a discharge rate of D/5, showing promising results for its use in Li-ion batteries. This study highlights the benefits of high acrylonitrile content in the

polymer and a solvent with a moderate donor number to promote interactions between nitriles and Li⁺.

Keywords: Polymer gel electrolyte, Nitriles, interactions with Li ions, diffusion coefficients, conductivity.

6.3 Introduction

Lithium-ion batteries (LiBs) are a mature technology which has attracted much attention over the last three decades with the development of portable devices. With the increasing number of LiBs and their use in electric vehicles, there are persistent efforts to enhance their safety by identifying suitable substitutes for liquid non-aqueous electrolytes, which are highly flammable, volatile, and can cause leakage.

To this end, gel polymer electrolytes (GPEs) represent a promising alternative. This system takes advantage of the flexibility of the polymer matrix, inside which liquid electrolyte is trapped in limited quantities, thus reducing combustion issues. So far, GPEs represent a good compromise between safety and competitive ionic conductivity (around 10^{-3} S cm⁻¹).¹⁻² The lower conductivity of GPEs compared to liquid electrolyte is due to restrictions in the movement of the lithium ions.³

Polymers must meet specific requirements for GPEs to be suitable in applications and to maximize ionic conductivity. They should have a low glass transition temperature (T_g) and low crystallinity, as ions move faster in amorphous phase.⁴ Other properties requirements including high molecular weight, large potential stability window, thermal and chemical stability, mechanical resistance and flexibility are required.⁵ However, the main parameter to be improved remains conductivity. To do so, polymers with polar functional groups that can dissolve salts are required. The most utilized polymers include poly(vinylidene fluoride) (PVdF)⁶⁻⁷, poly(ethylene oxide) (PEO)⁸⁻¹⁰, poly(methyl methacrylate) (PMMA)¹¹ and polyacrylonitrile (PAN)^{6, 12}. However, they can exhibit low ionic conductivity at room temperature, which may

be related to their crystallinity, their low electrolyte uptake or their use below T_g , resulting in rigid polymer chains that limits Li^+ movement.

To improve this type of systems, copolymers have been studied to take advantage of each monomer that can improve salt dissociation and transport number. As an example, hexafluoropropylene comonomers have been introduced in the PVdF backbone to form PVdF-co-HFP, leading to increased ionic conductivity compared to PVdF-based GPE resulting from greater membrane flexibility.¹³⁻¹⁴

PAN is another polymer which has attracted significant attention due to its polar nitriles groups.¹⁵ Similarly to PVdF, different copolymers based on PAN have been tested as GPEs, including PAN-co-PMMA¹⁶⁻¹⁷ and PAN-b-PEG¹⁸ giving satisfactory conductivity results. In this case, the high conductivity is attributed to decreased crystallinity, resulting in a more amorphous phase leading to more Li^+ movements. Polar side chain groups, like nitriles, are required to dissociate salts but their drawback is the crystallinity they favor if they are not separated by another monomer. Hence, acrylonitrile-based elastomers are of interest. In addition to these polymers' high mechanical strength and flexibility, they have the added benefit of being amorphous.

Nitrile Butadiene Rubber (NBR) has been used as a GPE matrix by Nishi's group who studied a blend of Styrene Butadiene Rubber (SBR) and NBR as GPE. They obtained a conductivity of $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ with a 50/50 wt.% composite.¹⁹⁻²¹ On the other hand, Marwanta et al. used NBR with ionic liquid and LiTFSI, and obtained an ionic conductivity of $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.²² Nevertheless, due to the unsaturated carbons in their backbone, SBR and NBR can be oxidized at high potentials.²³ Other elastomers, such as hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) are known to be more chemically stable.²⁴ Recently, this elastomer has attracted attention for solid polymer electrolyte applications but presented rather poor conductivity of $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ at ambient temperature.²⁵

Our group has previously shown that thermally cross-linked HNBR leads to a polymer which is chemically resistant to electrolytes and electrochemically stable over a wide potential range.²⁶⁻²⁷ Hence, we propose to investigate thermally cross-linked HNBRs to gain a better understanding on the effect of interactions between polar nitrile functions and lithium ions.

Three HNBRs with varying amounts of acrylonitrile units (17, 36 and 50 wt.%) were studied to form GPEs. The resulting GPEs were analyzed by infrared spectroscopy to investigate the interactions between nitrile functions and lithium ions. Furthermore, these interactions are related to the self-diffusion coefficient and spin-lattice relaxation time obtained by Pulse Field Gradient NMR (PFG-NMR) as well as ionic conductivities obtained by ac impedance.

The objective of this study was to correlate the interactions and the electrolyte uptake to the GPE's electrochemical properties in order to determine which HNBR composition is most favorable to enhancing GPE conductivity. Finally, the HNBR-based GPE having 50 %ACN was tested in a full cell with LFP and LTO composite electrodes leading to a capacity of 135 mAh g⁻¹ at a discharge rate of D/5.

6.4 Experimental section

6.4.1 GPE preparation

Three polymers from Zeon with different acrylonitrile (ACN) content were tested: HNBR 4310 (17 %ACN), HNBR 2020 L (36 %ACN) and HNBR 0020 (50% ACN) from Zeon (**Figure 6.1**). For simplicity's sake, they will be referred to as HN17, HN36 and HN50, respectively, in this study.

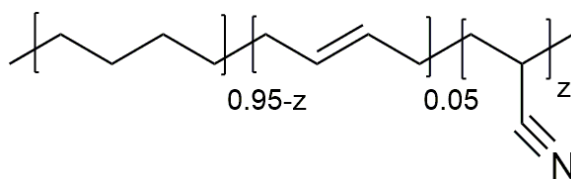


Figure 6.1. Structure of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR). In our study $z = 0.17, 0.36$ or 0.50 .

The as-received HNBR was dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone (Sigma-Aldrich, anhydrous 99.5%). Films were formed by pouring the solution in aluminum pans and evaporating the solvent by heating at around 60 °C for several days. Dried HNBR films were then heated in an oven at 240 °C for 90 min to crosslink the polymer. Next, the films were

soaked in various electrolytes for 24 hours to form a GPE. The liquid electrolytes were made with different concentrations of LiTFSI (Sigma-Aldrich) dissolved in propylene carbonate (PC) (Sigma-Aldrich, anhydrous 99.7%), dimethyl carbonate (DMC) (Sigma-Aldrich, anhydrous 99%) or dimethyl sulfoxide (DMSO) (Sigma-Aldrich, anhydrous 99.9%). Prior to analysis, the GPE was taken out from the excess of electrolyte and wiped with a tissue.

6.4.2 Infrared spectroscopy

Infrared spectra were recorded on a Vertex 70 spectrometer from Bruker Optics, in attenuated total reflection (ATR) mode. An ATR accessory with a silicium crystal (MIRacle, Pike Technologies) was used in order to avoid spectral distortions present in the region of interest ($2100 - 2450 \text{ cm}^{-1}$) when using a diamond crystal. Spectra were averaged over 100 scans with a 4 cm^{-1} resolution. The bands were deconvoluted by means of mixed Lorentzian and Gaussian profiles using a commercially available software (Grams/AI 7.0).

6.4.3 PFG-NMR

A Bruker Avance III 400 with a magnetic field of 9.4 T was used to determine self-diffusion coefficients and spin-lattice relaxation time (T_1) for ^7Li and ^{19}F . The resonance frequencies of ^{19}F and ^7Li are 376.4 and 155.5 MHz, respectively. PFG-NMR was used to determine the self-diffusion coefficients of ^7Li and ^{19}F with a Prodigy probe. For GPEs samples a stimulated echo sequence was used for the experiment while for the liquid sample, a double stimulated echo sequence was used to avoid convection detection.²⁸ The gradient pulse duration (δ) and the diffusion time (Δ) were appropriately for each sample.

In general, the gradient pulse was 5 ms (or less) and the diffusion time was chosen accordingly to be ten times higher. The gradient pulse magnitude (g) was imposed between 2.5 and 50 G cm^{-1} . For the T_1 measurement, an inversion-recovery sequence was applied on samples to determine $T_1^{7\text{Li}}$ and $T_1^{19\text{F}}$.

6.4.4 Ionic conductivity

The ionic conductivity of the liquid electrolytes was determined with a Jenway® 4510 conductivity meter with a 027815 micro-volume conductivity probe consisting of two parallel platinized Pt electrodes.

GPE ionic conductivity was measurement by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The GPEs were sandwiched between two stainless steel (SS) discs with the adequate diameter (10 or 8 mm). The measurements were made at 30 °C. For the EIS, MTZ-35 Impedance analyser and ITS (Intermediate Temperature System) unit were used with CESH (Controlled Environment Sample Holder). All the apparatus used are from BioLogic Science Instruments. The impedance test was carried out over the frequency range from $5 \cdot 10^{-2}$ Hz to $3.5 \cdot 10^7$ Hz at an amplitude of 100 mV.

6.4.5 Battery testing

Coin cells were used to test HN50's suitability as a GPE. Power and cycling performances were tested on full cells using HN50 or Celgard® 3501 as the separator for comparison. Positive (LFP) and negative (LTO) electrodes using HN50 as the binder were made according to the formulation and process detailed in our previous work.²⁷ Coin cells were assembled in an argon-filled glovebox. The HN50 as well as electrodes were soaked into the electrolyte (PC + 2M LiTFSI) for 24 hours prior to assemble.

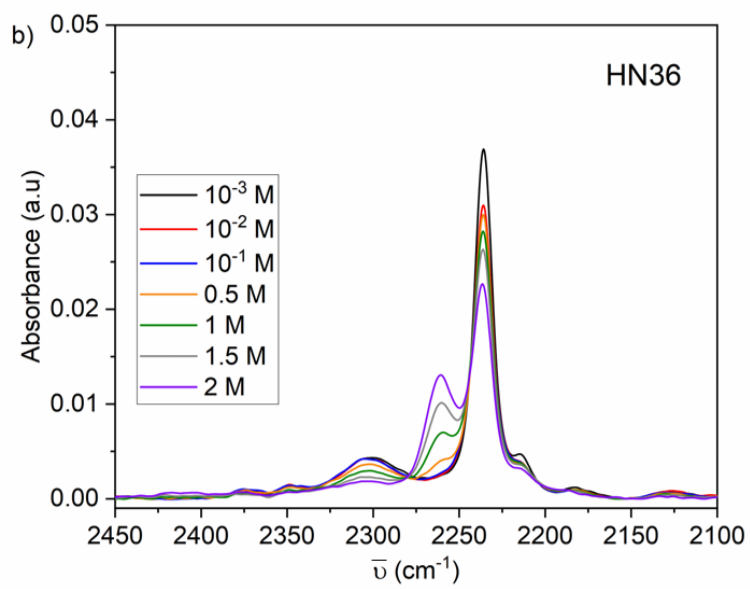
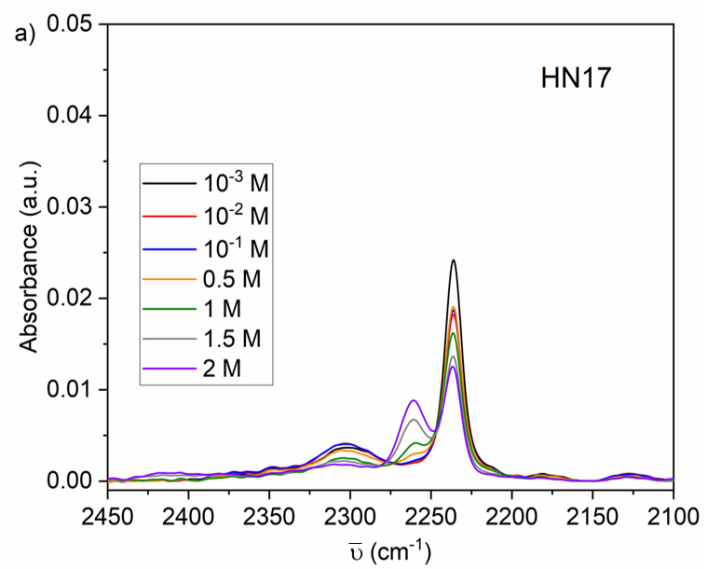
A potentiostat (BCS) from Bio-Logic Science Instruments was used to test the coin cells. Cycling performances were tested on full cells using a constant charge rate of C/5 and discharging rates of D/5, D/2 and D. Cells made with HN50-based GPE were compared with the ones made with Celgard® as the separator.

6.5 Results and discussion

6.5.1 Characterization of HNBR GPEs' interactions

Polymers with polar functions are of interest as it was proved that polar functions can enhance salt dissociation and play a role in ionic conductivity.⁵ In our study, three different HNBR compositions were investigated to understand the impact of the nitrile groups present in the polymer structure and the interaction with lithium cations. HN17, HN36 and HN50, with 17 %ACN, 36 %ACN and 50 %ACN, respectively, were studied as potential polymers for GPEs. They were soaked into various liquid electrolytes made with propylene carbonate (PC) and different concentrations of LiTFSI. PC in particular was selected as it was shown to be a good plasticizer for PAN.²⁹ Infrared spectroscopy was used to evaluate the interactions between nitriles and lithium ions. The nitrile stretching region of interest, between 2100 and 2450 cm^{-1} , is shown in **Figure 6.2**. While all HNBRs present the characteristic peak of $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration at 2236 cm^{-1} , HN36 and HN50 show another peak at lower wavenumber (2214 cm^{-1}). This peak is assigned to $\text{C}\equiv\text{N}$ interacting with other neighboring $\text{C}\equiv\text{N}$.³⁰⁻³¹ It is not seen in HN17, as the number of nitrile groups tends to be low and there is a lower probability of having two neighboring groups. Electrolytes made with PC and various LiTFSI concentrations from 10^{-3} to 2M were used to soak the GPE. For all HNBRs GPEs, a third peak was observed at 2261 cm^{-1} . This peak is due to the interaction between nitriles from HNBR and Li^+ . This effect has been widely reported for PAN in the presence of various lithium salts.^{18, 32-35} Marwanta et al. studied NBR/ionic liquid systems with LiTFSI, and also observed this interaction through Raman spectroscopy.²²

It has been reported that when interacting with Li^+ , the nitrogen lone-pair orbital gains a "p" character and so the $\text{C}\equiv\text{N}$ triple bond gains a "s" character resulting in a higher force constant and a blue shift of the peak compared to the free $\text{C}\equiv\text{N}$ peak.^{31, 36} This interaction peak is seen when the concentration of lithium ions is above 0.5M for PC-based electrolytes. At lower concentrations, the peak is too weak to be quantified. The interaction between Li^+ and nitriles was observed in the spectra for the three HNBRs, indicating that all polymers interact with lithium ions.



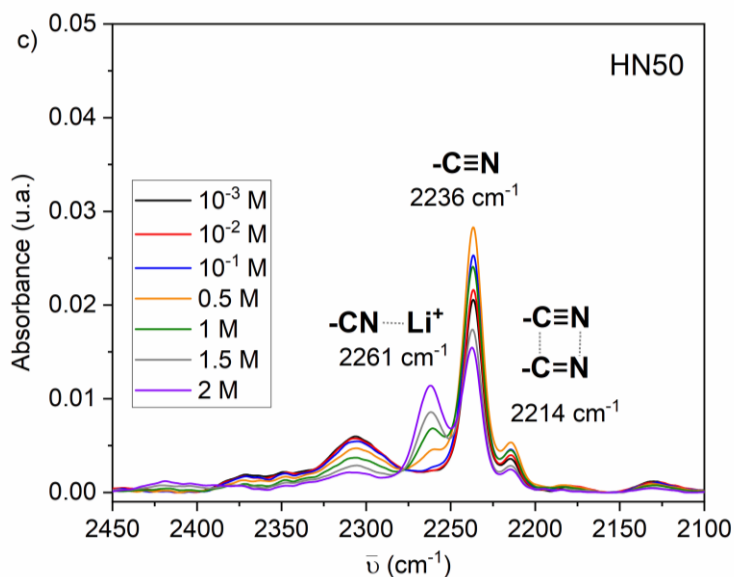


Figure 6.2. Infrared spectra of HNBR copolymers a) HN17; b) HN36; and c) HN50 soaked for 24 hours in electrolytes (PC + x M LiTFSI, x = 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹, 0.5, 1, 1.5 and 2)).

It was previously demonstrated that the solvent used to plasticize the polymer impacts the conductivity of PVdF-based GPEs.^{7, 37} This behaviour was also highlighted by Wang et al. who observed different interactions between the salt and the plasticizer in PAN-based GPE.³⁸ Hence, to fully understand the impact of solvent in HNBR-based GPEs, we studied two other solvents and investigated the interaction between HNBR and Li⁺ in these GPEs. HN50 was used as it has the highest nitrile content; the same tendency was observed independently of the acrylonitrile content. The other solvents, DMSO and DMC, were selected due to their higher donor number (related to the ability to solvate cations)³⁹, i.e. 29.8 and 17.2 kcal mol⁻¹, respectively, compared to PC (15.9 kcal mol⁻¹). **Table 6.1** summarizes the relevant parameters used in this study of the three solvents investigated. As interactions between HNBR and Li⁺ could only be seen, at least using IR, from a concentration of 0.5M in LiTFSI and over, we are presenting the spectra obtained with these concentrations with DMSO and DMC only.

Table 6.1. Physical properties of PC, DMC and DMSO used as electrolyte solvents.

	PC	DMC	DMSO
Structure	cyclic	linear	linear
Donor number	15.1	17.2	29.8
Dipolar moment (D) at 25 °C	4.81	0.76	3.96
Viscosity (cP) at 25 °C	2.53	0.59	1.99
Dielectric constant (F/m) at 25 °C	64.9	3.1	46.7

For DMC, all salt concentrations resulted in the presence of a peak at 2261 cm^{-1} , showing interactions between nitriles and Li^+ (**Figure 6.3a**). Yet, the relative intensities of the peaks are much stronger for DMC and PC, indicating that the solvent impacted the interactions between Li^+ ions and nitrile groups. Amaral *et al.* studied PAN-based GPE with binary electrolyte solvents, specifically ethylene carbonate (EC):PC and EC:DMC. They also observed interactions between nitriles and Li^+ with these solvents and the intensity of the peaks was dependent on the nature of the solvent in agreement with our observation.⁴⁰ In sharp contrast, with DMSO (**Figure 6.3b**), no characteristic peak for the interaction is seen. The difference between DMSO and the two other solvents is believed to be due to DMSO's higher donor number. In this case, the ion-dipole interaction between Li^+ and DMSO is much stronger, resulting in Li^+ being more efficiently solvated by DMSO and preventing its dissociation from the solvent to interact with HNBR. However, this does not explain the much stronger interactions with DMC. To have a deeper understanding of the phenomenon, we fitted the peaks and also investigated the electrolyte uptake. To do so, for each solvent, several low intensity peaks were observed around the characteristic peaks of $\text{C}\equiv\text{N}$ and for comparison, the contribution of the liquid electrolytes was subtracted from the GPEs' IR spectra used for the band fitting. These peaks are associated with the vibrations of the solvent molecules (**Figure S6.1**) and are attributed to overtones and combination bands.⁴¹⁻⁴²

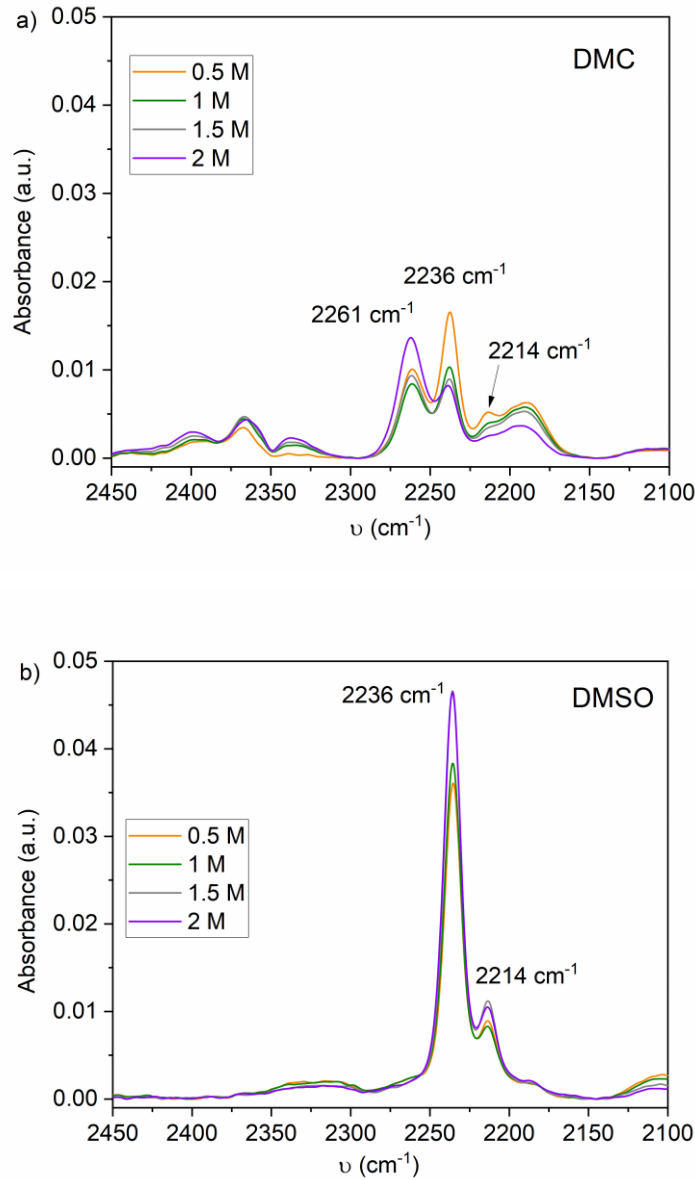


Figure 6.3. Infrared spectra of HN50 soaked for 24h in a) DMC-based electrolytes; and b) DMSO-based electrolytes with 0.5, 1, 1.5 and 2M LiTFSI.

After subtracting the electrolyte signal from the GPEs IR spectra in the 2100 – 2450 cm^{-1} region, the signals were fitted to evaluate the relative proportion of “free” nitriles and nitriles interacting with Li^+ . For HN36 and HN50, two peaks are characteristic of “free” nitriles. For the calculations that follow, the surface area of both peaks at 2236 and 2214 cm^{-1} were added and considered as a single type of free nitriles as the dipole-dipole interaction between nitriles

can be replaced by nitrile-solvent or nitrile-Li⁺ interactions.³¹ Moreover, for the proportion calculation, we assumed the absorption coefficients related to the different vibrational peaks of nitriles were similar.

The resulting calculated proportions are shown in **Figure 6.4** for the different GPEs in PC and for HN50 in the three solvents tested. The trend is similar for HN17, HN36 and HN50 soaked in PC-based electrolytes and the proportion of nitriles from HNBR interacting with Li⁺ increases as well. At the highest concentration tested, i.e. 2M LiTFSI, almost 50 % of the nitrile functions were found to interact with lithium ions. This heightened interaction can be correlated to the higher electrolyte uptake seen for the HNBR film (**Figure 6.5a**). As the salt concentration increased, the electrolyte uptake by the polymer film becomes more significant. This effect was even more pronounced for HN50 which is consistent with its higher acrylonitrile content. In this case, the uptake was four times higher for 2M of LiTFSI than for the solvent without salt.

The electrolyte uptake and the CN – Li⁺ interactions of HN50 in the different solvents were then compared (**Figures 6.5b** and **6.4a**). For PC and DMC-based electrolytes, the electrolyte uptake of HN50 increased with LiTFSI concentration, which agrees with IR spectra showing increased interactions between Li⁺ and CN. However, while the uptake was roughly similar for pure PC and DMC, the uptake was much higher for DMC-based electrolytes when salt was introduced in the solvent. Once again, this behavior agrees with the increase in interactions observed by infrared spectroscopy. This could be related to DMC's lower solvation number (1.02) compared to that of PC (1.46). More PC molecules are involved in the solvation sphere of Li⁺, making it more difficult for nitrile groups to interact with cations and thereby limiting the uptake. Also, the behavior may be explained by the lower dipolar moment of DMC (0.76 D) compared to PC (4.81 D) at 25 °C.⁴³ In this case, PC is more polar than DMC, leading to stronger interactions with Li⁺, and thus fewer lithium ions were available to interact with HNBR.

In the case of pure DMSO, the uptake was two times higher than for pure PC and DMC solvents; this relates to DMSO's high donor number, and agrees with theoretical work of Wu et al. who found higher binding energy for PAN-DMSO than for PAN-PC.⁴² In clear contrast with the higher uptake, when salt is solubilized in the DMSO solvent, the electrolyte uptake

decreases. Due to the high donor number, DMSO solvates LiTFSI more strongly than PC or DMC. When the LiTFSI concentration increases, DMSO molecules have more ions to solvate, meaning fewer solvent molecules are available to form dipole-dipole interactions with nitrile groups. This decreases the electrolyte uptake for the GPE due to a preferential interaction between Li^+ and $\text{S}=\text{O}$ from DMSO. This result agrees with the IR spectra where no interaction between Li^+ and nitriles was seen (**Figure 6.3b**).

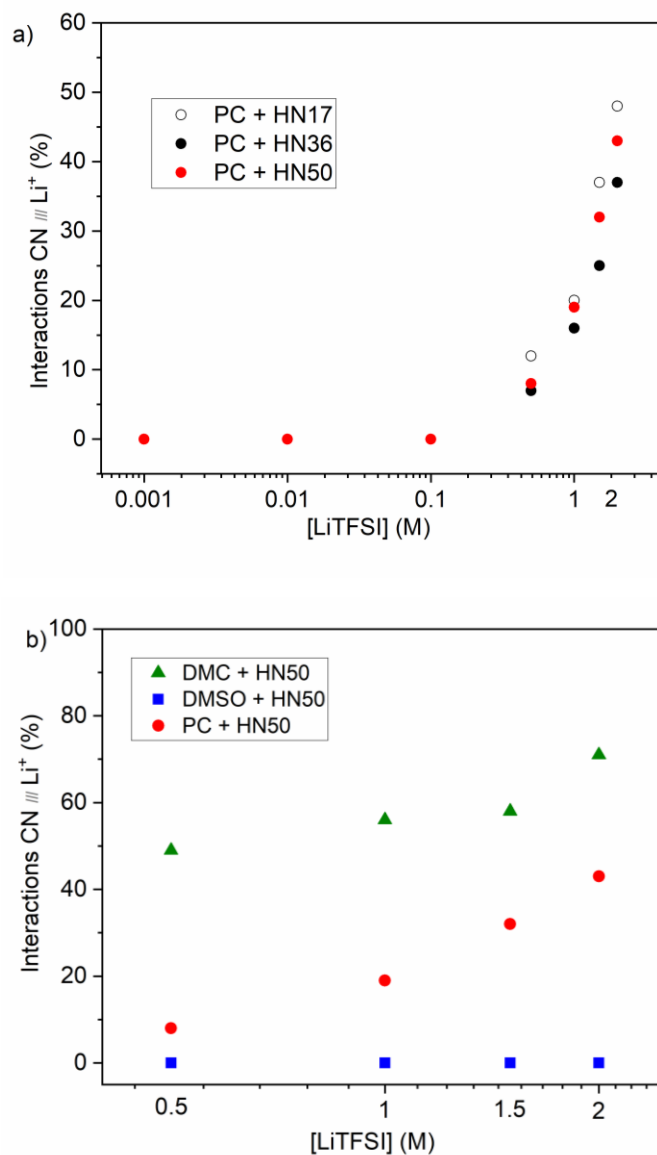


Figure 6.4. Proportion of nitriles in interaction with lithium ions in a) HN17, HN36 and HN50 with PC solvent for various salt concentrations; and b) HN50 depending on the electrolyte

solvent (PC, DMC or DMSO) for four LiTFSI concentrations. These results were obtained from the fitting of peaks surface area in the 2150–2400 cm^{-1} region.

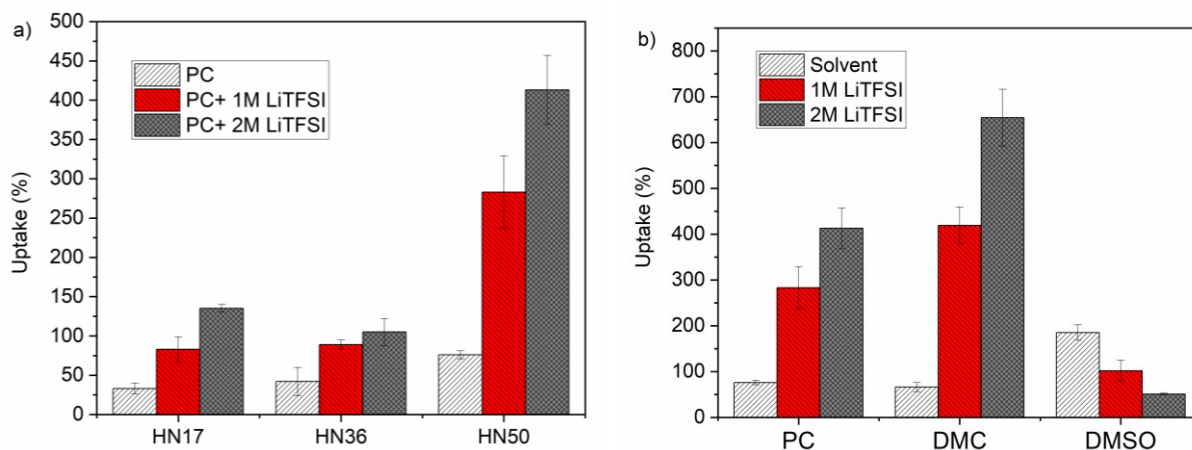


Figure 6.5. Electrolyte uptake of a) HN17, HN36 and HN50 with PC-based electrolytes; and b) HN50 with PC, DMC and DMSO-based electrolytes after soaking for 24 hours and removing excess solvent. The uptake is compared for the pure solvent and for 1M LiTFSI and 2M LiTFSI electrolytes.

The Li^+/CN ratios were estimated for the different GPEs with salt concentrations of 1M and 2M respectively, using the electrolyte uptake data (**Figure 6.5**). The results are reported in **Table 6.2**. Regarding PC-based GPE, HN17 and HN50 achieved a similar ratio, approximately 1 and 2.5 at 1M and 2M LiTFSI, respectively. However, the ratio for HN36 is much lower due to a lower-than-expected electrolyte uptake (based on acrylonitrile content). On the other hand, the solvent impacts the Li^+/CN ratio due to varying uptakes.

DMC-based GPE follows the same trend as PC-based GPE, knowing the Li^+/CN ratio increases with salt concentration and electrolyte uptake. On the contrary, adding salts in DMSO-based GPE leads to a decrease in electrolyte uptake and the Li^+/CN ratio is constant, i.e. 0.5, independently of salt concentration.

Table 6.2. Ratios of Li⁺/CN in the different GPEs studied at two LiTFSI concentrations in the liquid electrolyte.

[LiTFSI]	HN17 (PC)	HN36 (PC)	HN50 (PC)	HN50 (DMC)	HN50 (DMSO)
1 M	0.9 ± 0.2	0.5 ± 0.1	1.1 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.5 ± 0.1
2 M	2.5 ± 0.1	0.9 ± 0.2	2.6 ± 0.3	4.6 ± 0.4	0.4 ± 0.1

6.5.2 Ionic diffusion in HNBR GPEs

From the IR spectra and the swelling tests, it can be concluded that the acrylonitrile content in HNBR, the LiTFSI concentration as well as the solvent, impacts the interactions between C≡N and Li⁺. Therefore, these parameters may impact the diffusion of Li⁺ ions in the GPE and affect the transport of species. For a deeper understanding of these systems, PFG-NMR was used to determine the self-diffusion coefficient of lithium and fluorine, for Li⁺ and TFSI⁻ present in GPEs. The diffusion coefficients were calculated using the Stejskal-Tanner equation⁴⁴ (**Equation 6.1**) which was implemented by TopSpin:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-4 \pi^2 \delta^2 g^2 \gamma^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right] \quad (\text{Equation 6.1})$$

where I and I₀ are the intensity of the signal with and without gradient applied, δ is the gradient pulse duration, g is the applied gradient strength, γ is the gyromagnetic ratio of the nucleus (1.7 MHz G⁻¹ for ⁷Li and 4.0 MHz G⁻¹ for ¹⁹F), Δ is the diffusion time, and D is the self-diffusion coefficient. Measurements were made at four temperatures (298, 314, 334 and 344K) and the data were fitted into Arrhenius plot (**Figure 6.6**). All diffusion coefficients measured for ⁷Li and ¹⁹F follow the Arrhenius law (**Equation 6.2**) over the temperature range investigated and are shown in **Table 6.3**. This shows the diffusion process mainly involved the solvent rather than the polymer chain.⁴⁵

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation 6.2})$$

with D_0 and D being the initial self-diffusion coefficient and the diffusion coefficient obtained by Equation 1, respectively. E_a is the activation energy, R the gas constant and T the temperature at which the experiment is made. To corroborate the diffusion process through the liquid electrolyte, the transport number of lithium ions (t^+) was calculated with **Equation 6.3**. The values are summarized in **Table 6.3**.

$$t^+ = \frac{D_{7Li}}{D_{7Li} + D_{19F}} \quad (\text{Equation 6.3})$$

with D_{7Li} and D_{19F} the self-diffusion coefficient of ^7Li and ^{19}F related to Li^+ and TFSI^- ions, respectively.

The transport number of the liquid electrolyte (PC + 2M LiTFSI) was 0.44 and both HN36 and HN50 have similar values, i.e. 0.45 and 0.42 respectively, thus showing the polymer does not impact the diffusion of ionic species. However, the diffusion coefficients of ^7Li and ^{19}F in GPEs were lower than in the liquid electrolyte, which was expected and also occurs in PEO GPE.⁴⁶ For all GPEs, the fluorine diffusion coefficient was higher than the diffusion coefficient of lithium ions, which has previously been documented for various GPEs.^{3, 47-48} To compare GPEs with the same liquid electrolyte content and understand its impact on diffusion, the uptake of HN50 was controlled to reach a 150 wt.% uptake for the liquid electrolyte PC + 2M LiTFSI, which is the uptake achieved for HN17 and HN36 GPEs. At 298 K, the ^7Li diffusion coefficients obtained were $0.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for HN17 and HN36, 4.1 and $12.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for HN50 (controlled uptake of 150 wt.%) and HN50, respectively. The self-diffusion coefficient for HN50 was similar to those reported for other GPE, like PEO or PVdF.^{46, 49} The lithium ions present in HN36 GPE have a self-diffusion coefficient similar to that found in HN17. HN36's low diffusion coefficient may be explained by the lower Li^+/CN ratio compared to HN17 and HN50 (**Table 6.2**). Moreover, with a salt concentration of 2M LiTFSI, about 50% of the nitriles interacted with lithium ions (**Figure 6.4**). This means that for HN36, nearly half of the Li^+ (ratio

$\text{Li}^+ / \text{CN} = 0.9$) were engaged in dipole-ion interactions with the polymer and few were solvated by the solvent, resulting in a low diffusion coefficient.

For HN50, higher diffusion coefficients were obtained for both, 150 wt.% uptake and the maximum uptake. A comparison of GPEs with similar uptakes (HN17, HN36 and HN50 with 150 wt.% electrolyte uptake) shows high acrylonitrile content benefits the self-diffusion process of Li^+ (**Figure 6.6**). A high solvent uptake was also required for HN50 GPE, as the self-diffusion coefficient was higher with maximum uptake (around 400 % uptake, **Figure 6.4a**) than with a controlled uptake of 150 wt.%. This difference is most likely due to fewer Li^+ trapped in the GPE (ratio $\text{Li}^+ / \text{CN} = 1$ for 150 wt.% uptake compared to $\text{Li}^+ / \text{CN} = 2.6$ for 400 wt.% uptake), leading to fewer lithium ions found free in the liquid electrolyte.

The activation energies for the ionic conductivity were obtained from the Arrhenius plots and are reported in **Table 6.3**. The activation energy decreased with high acrylonitrile content, meaning the energy barrier to be overcome for lithium ion diffusion to occur is less significant. Thus, the diffusion of Li^+ is easier in HN50 than in HN17 and HN36. The activation energy found for HN50 was closer to that of the liquid electrolyte (26 kJ mol^{-1}). Moreover, with a controlled uptake HN17, HN36 and HN50 absorbed the same amount of PC; and yet, the diffusion coefficient of ^7Li was similar for HN17 and HN36, but higher for HN50, indicating the acrylonitrile units were involved in the self-diffusion process. The decrease in activation energy for HN50 could be attributed to more Li^+ being complexed with nitriles. By interacting together, nitriles can more effectively dissociate the salt, resulting in a higher diffusion of lithium cations. The activation energy of Li^+ in HN50 was comparable to that obtained for PEO or PVdF-based GPEs.^{46, 50-51} Hence, from this study based on acrylonitrile content, it can be concluded that nitriles benefit the diffusion process of Li^+ in HNBR-based GPE as the self-diffusion of Li^+ increases. A high nitriles percentage is required for the application.

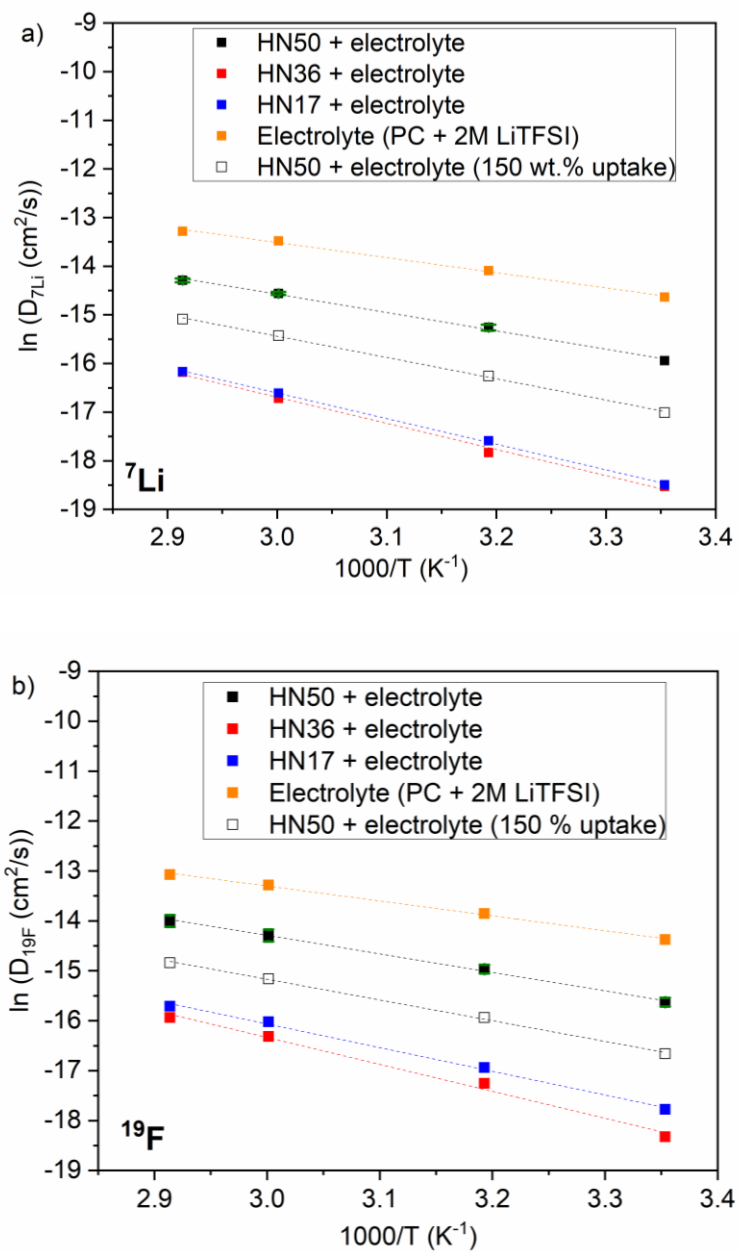


Figure 6.6. Self-diffusion coefficients of a) lithium cations ($D_{7\text{Li}}$); and b) TFSI⁻ ($D_{19\text{F}}$). Dots represent experimental data and lines are fitted results with Arrhenius equation. Error bars are represented in green for HN50 + electrolyte.

Table 6.3. Diffusion coefficient of Li⁺ ($D_{7\text{Li}}$), Transport number of Li⁺ (t^+) and activation energy (E_a) determined with the Arrhenius plot (at 25 °C). For HN50 the uncertainty was calculated over a triplicate.

	PC + 2M LiTFSI				DMC + 2M LiTFSI
	HN17	HN36	HN50 (uptake 150 wt.%)	HN50	HN50
$D_{7\text{Li}}$ (10^{-8} cm^2/s)	0.9	0.9	4.1	12.0	58.0
t^+	0.33	0.45	0.41	0.42 ± 0.02	0.48
E_a (kJ mol^{-1})	44	45	36	31 ± 1	22

Additional information about the local environment of lithium ions may be obtained by NMR through the spin-lattice relaxation time (T_1), which was determined for ^7Li as well as for ^{19}F . It provides information about the local dynamic of ions, as it is inversely proportional to the number of interactions. A radio frequency (RF) is imposed on the system to place it in a thermodynamically unstable state. T_1 is the time required for the system to return to equilibrium after the RF pulse is imposed on the spin system under a magnetic field. The equation used to determine T_1 and implemented by Top Spin is:

$$M_z(t) = M_z(0) \left[1 - k \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (\text{Equation 6.4})$$

with M_z being the magnetisation, k the inversion factor, τ the variable delay and T_1 the spin-lattice relaxation time. The spin-lattice relaxation times of ^7Li and ^{19}F were well described by a single exponential and the resulting T_1 are plotted against temperature in **Figure 6.7**. For

reference, T_1 for the liquid electrolyte (PC + 2M LiTFSI) is included. For lithium ions at ambient temperature, the liquid electrolyte reference, HN36 and HN17 have similar T_1 showing the same strength of interactions (**Figure 6.7a**). The values for the two HN50 are slightly lower, indicating stronger Li^+ interactions. As temperature increased, the $T_1^{7\text{Li}}$ values varied more significantly for the different GPEs. T_1 for liquid electrolyte increased with temperature, showing Li^+ ions are freer and a lower number of them are in interactions with PC. This behavior is well-known for liquids.⁵² For $T_1^{7\text{Li}}$ of HN50, the same trend follows, which is similar to the behavior observed in PAN GPE.⁵³ The $T_1^{7\text{Li}}$ minimum is outside the temperature window tested in this study; however, due to the trend, we can conclude $T_1^{7\text{Li}}$ of HN50 were obtained above the Larmor frequency, while those of HN17 and HN36 were obtained below the Larmor frequency. The shift of the minimum is unrelated to liquid electrolyte as well as to electrolyte uptake amount, as HN50 (electrolyte uptake 150 wt.%) does not exhibit this behavior. This means that the correlation times of Li^+ (average time for a molecule to rotate 1 radian) for the three polymers are different; this is thought to relate to the strength of the interactions with nitriles. HN17 and HN36 have lower $T_1^{7\text{Li}}$ characterizing stronger interactions between Li^+ and nitriles, a finding which agrees with lower diffusion coefficients (**Figure 6.6a**) and higher activation energy (**Table 6.2**). The hypothesis is that for HN17 and HN36, Li^+ interacting with CN are isolated in the chain due to low acrylonitrile content, resulting in low self-diffusion coefficients. On the other hand, the higher acrylonitrile content benefits the diffusion process because one lithium ion can interact with neighboring nitrile groups. This leads to more mobile Li^+ , which is shown by higher $T_1^{7\text{Li}}$ for HN50 (**Figure 6.7a**). **Figure 6.7b** shows the spin-lattice relaxation time for ^{19}F . Liquid electrolyte and GPEs exhibit the same liquid-like behavior for TFSI. The variations in $T_1^{19\text{F}}$ are believed to be related only to the amount of solvent trapped in the gel polymer (**Figure 6.5a**).

To conclude, with high acrylonitrile content, Li^+ ions can move easily through the polymer matrix thanks to neighboring nitriles. Moreover, the higher uptake achievable for HN50 also contributes to better mobility as more solvent allows the diffusion of Li^+ .

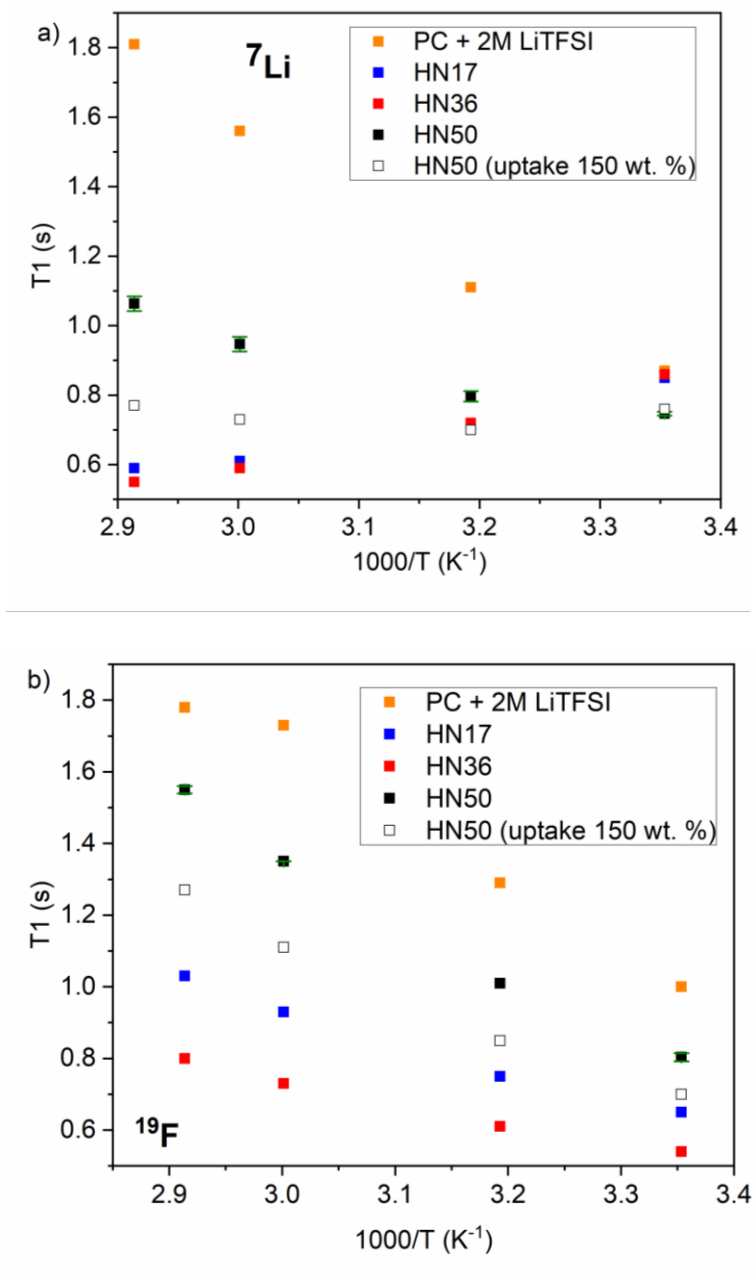
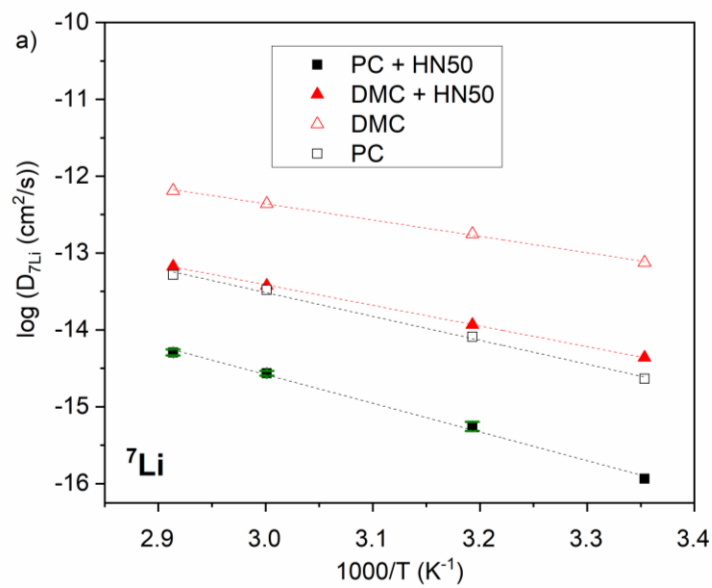


Figure 6.7. Arrhenius plots of spin-lattice relaxation times (T_1) of a) 7Li ; and b) ^{19}F for HN17, HN36, HN50 GPEs and liquid electrolyte (PC + 2M LiTFSI). Error bars are represented in green for HN50 + electrolyte.

GPEs based on HN50 as the polymer host and DMC as the solvent show more interactions between Li^+ and nitriles. To understand the impact of this phenomenon on diffusion, PFG-NMR was carried out on HN50/DMC + 2M LiTFSI and on the corresponding liquid electrolyte (**Figure 6.8**). It appears that DMC + 2M LiTFSI has a higher $D_{7\text{Li}}$ than PC + 2M LiTFSI, $4.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $20.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectively, which may relate to solvent viscosity (**Table 6.1**). With both electrolytes, HN50-based GPEs show lower self-diffusion coefficients than the corresponding liquid electrolytes. This effect was expected as polymers can restrict the movement of Li^+ ions.⁴⁷ The decrease in $D_{7\text{Li}}$ for GPEs made with both solvents appears to be similar, meaning the difference in $D_{7\text{Li}}$ is most likely due to the properties of the liquid electrolytes, and is unrelated to HN50. For spin-lattice relaxation times, the $T_1^{7\text{Li}}$ of DMC electrolyte were longer than 2 seconds; however, much shorter times are needed for lithium ions to relax in the GPE HN50/DMC. This result proves that Li^+ are interacting strongly with nitriles. The activation energy obtained for HN50/DMC + 2M LiTFSI is 22 kJ mol^{-1} , lower than HN50/PC + 2M LiTFSI. This result is confirmed by $T_1^{7\text{Li}}$ measurements as $T_1^{7\text{Li}}$ are higher for DMC than PC-based GPEs. To corroborate the PFG-NMR results, the GPEs' ionic conductivity was studied. The NMR study proves that not only the structure of polymer impacts the diffusion or the strength of the interaction between polar functions and Li^+ ions, but also the solvent properties impact the diffusion process into GPEs made with HNBR.



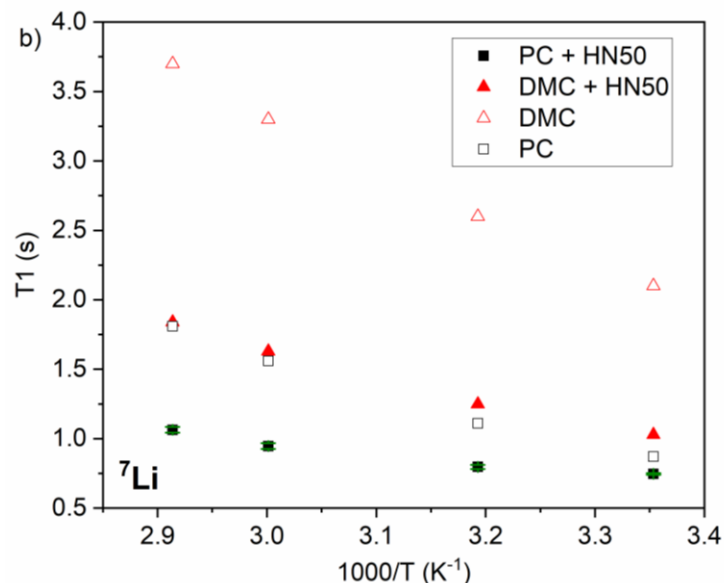


Figure 6.8. Comparison of ⁷Li a) diffusion coefficients; and b) T₁ for PC and DMC-based electrolytes (2M LiTFSI) with and without HN50.

It needs to be highlighted that the diffusion coefficients obtained by NMR take into account every type of ions, i.e., free, ion pairs or aggregates.⁵⁴ Hence, to corroborate the PFG-NMR results, the GPEs' ionic conductivity was studied.

6.5.3 Ionic conductivity of HNBR GPEs

The conductivity provided by GPE is a critical system parameter and has attracted a great deal of attention in obtaining competitive conductivities compared to liquid electrolytes. EIS measurements of GPEs were taken, and conductivity was calculated using the following equation:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad \text{(Equation 6.5)}$$

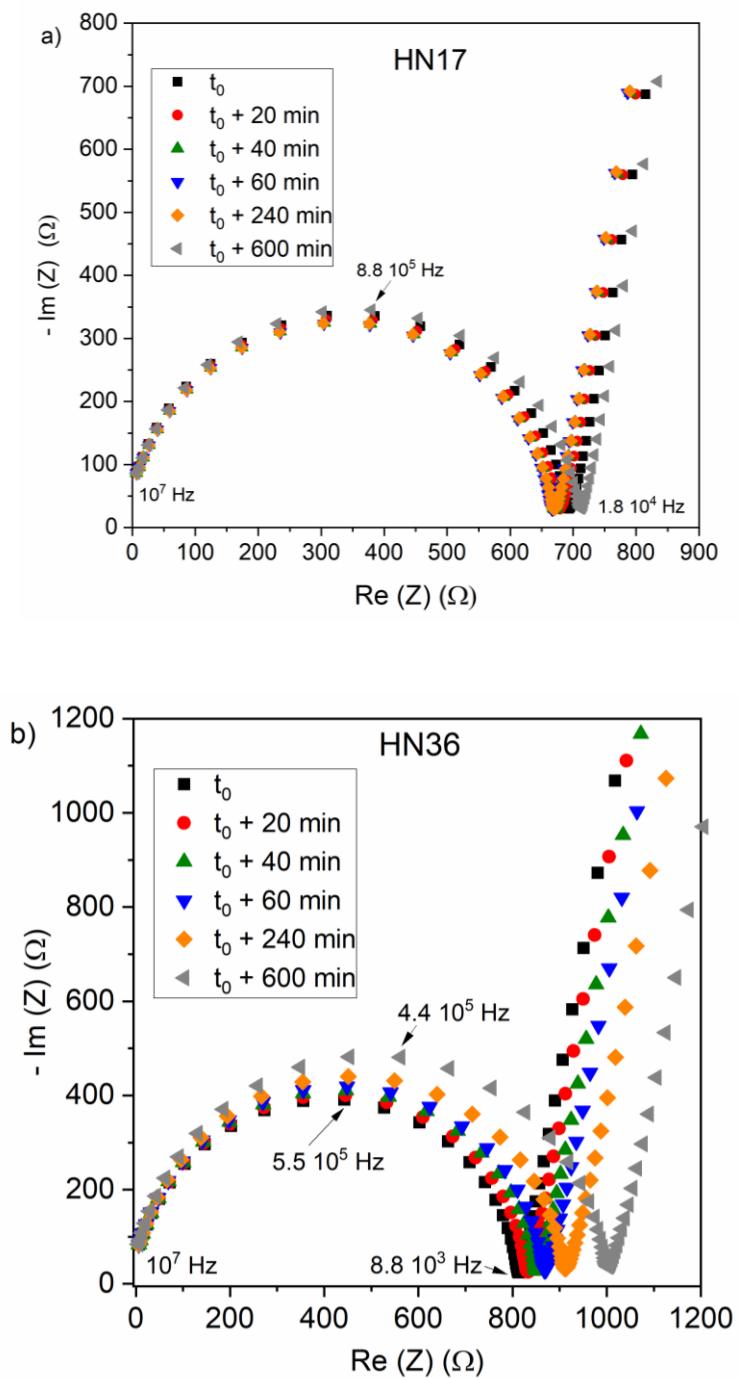
where l is the GPE thickness, S is the contact area between stain steel discs (SS) and GPE and R is the GPE bulk resistance obtained by EIS. First, we compared the impact of acrylonitrile content in the polymer host (**Figure 6.9**), and then the role of the electrolyte solvent on

conductivity (**Figure 6.10**). All the conductivities obtained by EIS are summarized in **Table 6.4**.

Figure 6.9 represents the Nyquist plots related to GPE with HN17, HN36 and HN50 soaked in PC + 2M LiTFSI. The measurements were taken at a constant temperature of 30 °C over 10 hours, to evaluate whether the GPE interface was stable over time. The measurement to was made immediately after the cell was equilibrated at 30 °C.

The conductivity of the liquid electrolyte was $3.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. The bulk resistance of each GPE was determined as the intersection of the semi-circle with the axis of the reals. The results show similar spectra at 30 °C of the three HNBRs over time. The conductivities obtained with **Equation 6.5** at t_0 are $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ for HN17, $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ for HN36, and $2.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ for HN50. The high conductivity obtained for HN50 is comparable to the one obtained by several authors for PAN GPEs.^{53, 55-58} Kim *et al.* obtained a conductivity of $1.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ for a PAN/P(VdF-co-HFP) GPE mixture with EC/DMC and LiPF₆ as liquid electrolyte.⁵⁹ Copolymers of PAN and PMMA are also attractive and were reported to have conductivities of $2.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ or $3.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, without and with vinyl acetate added in the polymeric chain.⁶⁰⁻⁶¹ With an ionic conductivity in the same range, HN50 is a potential candidate as a flexible GPE. Interestingly, conductivity does not increase linearly with acrylonitrile content in the HNBR backbone. One possibility for the comparable conductivity between HN17 and HN36 is the ratio of Li⁺/CN. The electrolyte uptake (**Figure 6.5a**) is similar for HN17 and HN36; however, more Li⁺ are solvated with PC for HN17, as fewer nitrile functions are present in the polymer structure. As a comparison, the conductivity of HN50 GPE with a controlled uptake of 150 wt.% was measured (**Figure S6.2**). The conductivity is $8.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, which is significantly lower than for HN17 despite having the same amount of electrolyte. This observation is believed to be related to the polymer film's mechanical properties. With an electrolyte uptake controlled at 150 wt.%, HN50 is not in a gel state, but is more solid. The chain motion is more restricted, thus involving a lower conductivity than HN17, which is gelled. The same explanation holds for the higher conductivity of HN50 with its higher uptake. When comparing the $D_{7\text{Li}}$ it highlights more non-conductive species (ion pairs or aggregates) are present in HN50 with the controlled 150 w.% uptake than in HN17.

To conclude on the impact of acrylonitrile content, it was shown that the ionic conductivity of GPEs increased with high acrylonitrile content. A high acrylonitrile content polymer is required to have higher conductivity in GPEs.



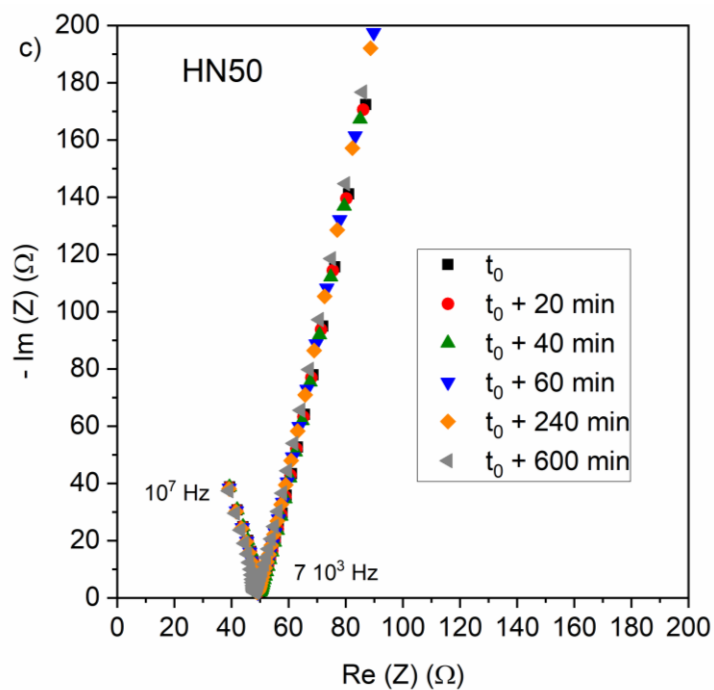


Figure 6.9. Nyquist plot of cell SS/GPE/SS at 30 °C. The GPE are composed of PC + 2M LiTFSI trapped in polymer membranes a) HN17; b) HN36; and c) HN50.

Table 6.4. Conductivities of the different HNBR-based GPEs obtained by EIS at 30 °C.

GPE	Conductivity at 30 °C (S/cm)
PC + 2M LiTFSI	3.5×10^{-3}
HN17 / PC + 2M LiTFSI	1.5×10^{-4}
HN36 / PC + 2M LiTFSI	3.2×10^{-5}
HN50 / PC + 2M LiTFSI	2.1×10^{-3}
HN50 / PC + 2M LiTFSI (uptake 150 wt.%)	8.1×10^{-5}
DMC + 2M LiTFSI	6.3×10^{-3}
HN50 / DMC + 2M LiTFSI	1.8×10^{-4}

DMSO + 2M LiTFSI	7.7×10^{-3}
HN50 / DMSO + 2M LiTFSI	3.3×10^{-5}

As previously seen, the solvent in the liquid electrolyte may also play a role in ionic conductivity. For this reason, we also tested HN50-based GPEs made with DMSO and DMC (**Table 6.4**). At 30 °C, the ionic conductivities of the liquid electrolytes DMSO + 2M LiTFSI and DMC + 2M LiTFSI are $7.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ and $6.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, respectively.

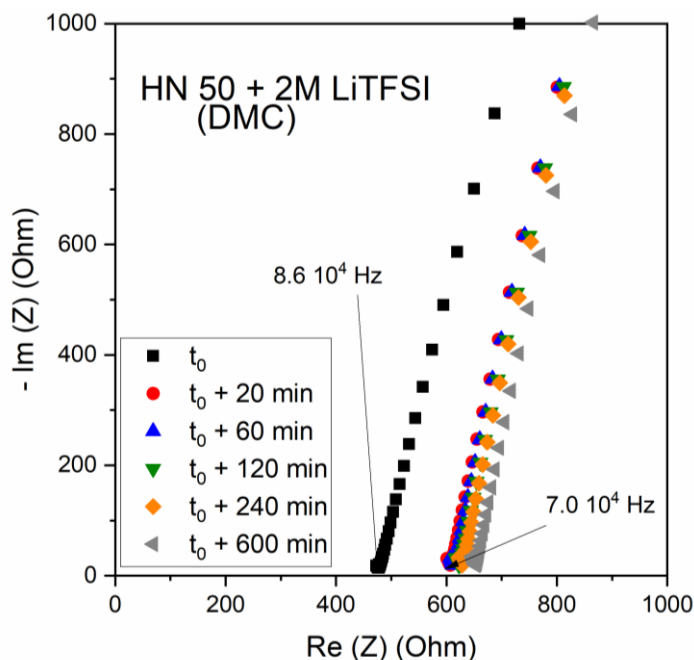
Figure 6.10 shows the EIS measurements taken on HN50 GPEs with DMSO and DMC as the organic solvents. For these two GPEs, the measurements were done in coin cells rather than in the MTZ cell, which is not sealed. DMC is significantly more volatile than DMSO and PC (vapor pressure values are 55.36, 0.56 and 0.023 mmHg for DMC, DMSO and PC, respectively⁶²⁻⁶⁴) and its evaporation caused measurement artefacts (a second semi-circle) on the impedance spectra (see **Figure S6.4**). The second impedance could be related to dried regions in the film that would be highly resistive. The EIS spectrum for the DMC-based GPE in sealed coin cells present a behavior expected for a membrane sandwiched in two plates (Figure 9). For DMSO, two arcs were also observed initially (Figure S6). In this case it is hypothesized that the very low DMSO electrolyte uptake can also create regions in the film which would be poorly conductive. Using coin cells allowed for a longer period of equilibrating (up to 96 hours) to be applied, resulting in spectra with a single impedance arc (**Figure 6.10**).

With both DMSO and DMC electrolyte solvents, the GPEs' ionic conductivity was lower than with PC-based electrolytes. At t_0 , an ionic conductivity of $2.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ was obtained with DMSO due to a lower amount of electrolyte trapped in the polymer film, as shown in **Figure 6.5b**. Hence, fewer charge carriers were present in the film, leading to low conductivity.

In the case of DMC, a conductivity of $1.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ was obtained. This result is surprising with regard to the high self-diffusion coefficient of ^7Li and the low activation energy. However, it was noticed that DMC-based GPEs are brittle, a potential consequence of the high interactions between nitriles and lithium ions. This effect was also demonstrated in SBR/NBR

blend when salt concentration increased.²⁰ It appears the interactions between nitriles and Li^+ as well as between nitriles and DMC serve to weaken HN50. Moreover, self-diffusion coefficient obtained by PFG-NMR are also related to ion-pairs which does not conduct. This result shows more ion-pairs or aggregates are present in DMC-based electrolyte compared to PC-based one, which is in agreement with the high dielectric constant of PC.

To conclude on these results, it appears that interactions between nitriles and Li^+ favor a higher electrolyte uptake, which in turn lead to a better ion transport. However, if the Li^+ ions are bound too strongly to the polymer, their motion will be restricted which will reduce the conductivity. In addition, we shown that the mechanical properties of the gel will be diminished as the inter chains $-\text{C}\equiv\text{N}$ interactions will be broken in favor $-\text{C}\equiv\text{N} - \text{Li}^+$ interactions. The use of an appropriate solvent can achieve the desired balance between polymer- Li^+ interactions and solvent- Li^+ to maximize electrolyte uptake. This study found the optimal GPE to be composed of HN50 and PC + 2M LiTFSI, with a maximal electrolyte uptake.



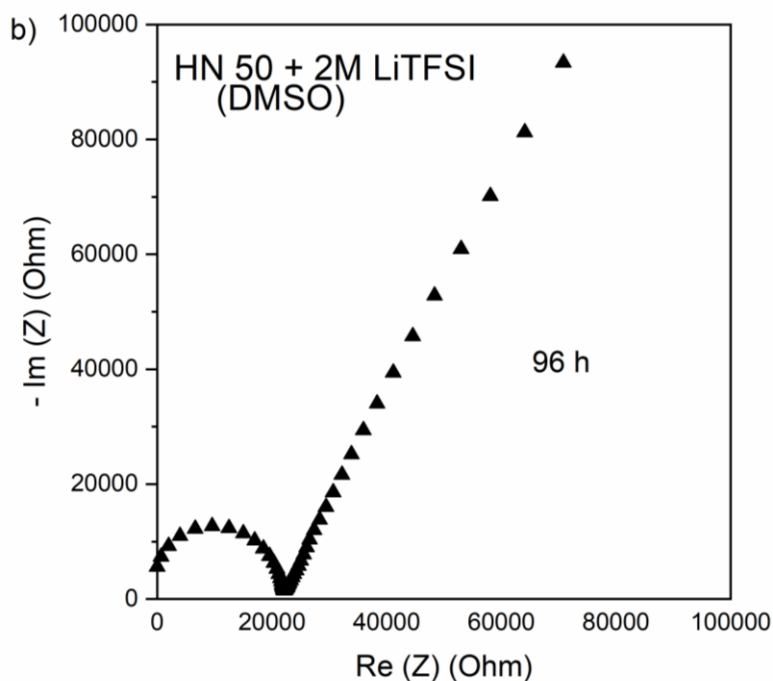


Figure 6.10. Nyquist plot of cell SS/GPE/SS at 30 °C. The GPE are composed of HN50 with a) DMC + 2M LiTFSI; and b) DMSO + 2M LiTFSI.

Since GPE made with HN50 and 2M LiTFSI in PC presents the best mechanical properties and conductivity, it was tested in a coin cell as a GPE, using LTO at the negative electrode and LFP at the positive electrode. To maximize the affinity between electrode and GPE, the binder used in the composite electrode was HN50. Moreover, our group previously identified HNBR as a promising binder.²⁷ Cells using HN50/PC + 2M LiTFSI as GPE were also compared to ones using Celgard as separator with liquid electrolyte.

Coin cells were cycled with a constant charging rate of C/5 and three discharging rates (D/5, D/2 and D) were tested (**Figure 6.11**). Independently of the chosen discharging rate, cells with Celgard and those with HN50 showed similar capacities. The average capacities for GPE were 135 mAh g⁻¹, 129 mAh g⁻¹ and 124 mAh g⁻¹ for discharging the battery in 5 hours, 2 hours and 1 hour, respectively. These results show improvement compared to the capacities around 100 mAh g⁻¹ obtained for PAN and even PAN/PMMA GPEs.⁶⁵ Ma *et al.* added PVA to P(AN-co-AM) and obtained comparable capacities at the different C-rates tested here.⁶⁶ Here, by using

HN50 soaked in PC + 2M LiTFSI electrolyte, we obtained competitive capacities for Li-ion batteries made with GPE.

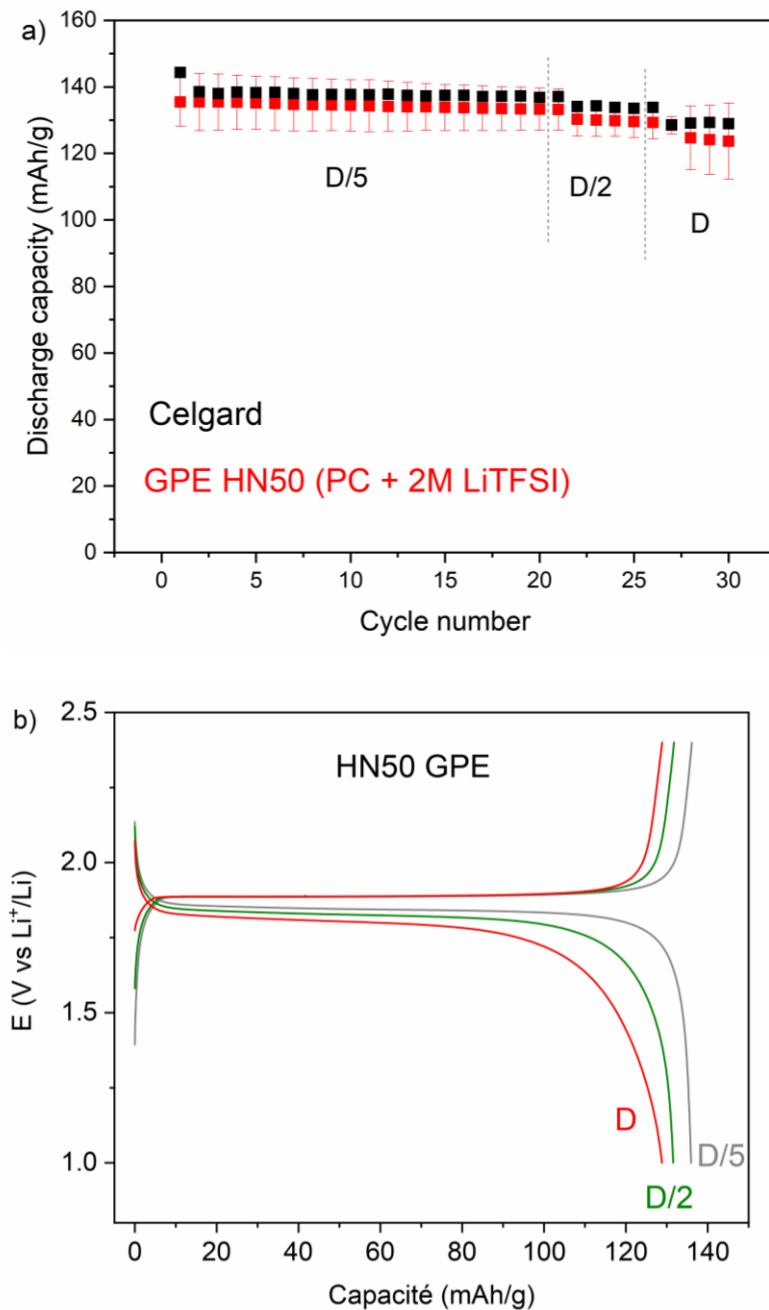


Figure 6.11. Cycling performances of cLFP-LTO full cells (with HN50 as binder): a) comparison between cells using a Celgard 3501 (black) and GPE HN50 (red) as the separator. The error bars represent the uncertainty calculated from triplicates. The charging rate was kept

constant at C/5; and b) Cycling performances of a cLFP/HN50 GPE/LTO cell at D/5, D/2 and D. The liquid electrolyte is PC + 2M LiTFSI.

6.6 Conclusion

Crosslinked HNBR with various acrylonitrile content may be used as a gel polymer electrolyte. Through infrared spectroscopy, this study demonstrated the interaction between nitrile groups from the HNBR backbone and lithium cations from the salt. Three solvents (PC, DMC and DMSO) were tested for the electrolyte. IR spectroscopy showed a high donor number for the solvent (DMSO) decreases the number of interactions between $\text{-C}\equiv\text{N}$ and Li^+ . Conversely, PC and DMC have lower donor numbers and the interactions between Li^+ and nitrile functions benefit solvent uptake.

With regard to the self-diffusion coefficients of Li^+ and the conductivities of HN50/PC/LiTFSI with different solvent uptakes, it may be concluded that high uptake is favorable for high $D_{7\text{Li}}$ and high conductivity of the GPE. Based on these results, we can conclude that optimal performances will be obtained with high acrylonitrile content and high electrolyte uptake. Moreover, the solvent must be carefully chosen as it directly impacts the GPE's ionic conductivity.

In this study, PC-based GPEs were found to achieve higher ionic conductivity. A GPE made with HN50/PC + 2M LiTFSI showed an ionic conductivity of $2.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. When tested in a full cell with LFP and LTO electrodes, this GPE achieved a capacity of 124 mAh g^{-1} at a discharge rate of D, a result comparable to that obtained with a classical Celgard separator. Hence, crosslinked HN50 soaked in liquid electrolyte made with PC solvent is a promising GPE candidate.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the NMR platform of the University of Montreal and particularly Cédric Malveau for the PFG-NMR measurements. For this study, the authors also gratefully acknowledge the financial support received from the Natural Sciences and

Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics & Industry, and Total (NSERC Collaborative Research and Development Grant #RDCPJ468656-14).

6.7 References

1. Cheng, X.; Pan, J.; Zhao, Y.; Liao, M.; Peng, H., Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (7), 1702184.
2. Stephan, A. M., Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42 (1), 21-42.
3. Saito, Y.; Kataoka, H.; Capiglia, C.; Yamamoto, H., Ionic conduction properties of PVDF–HFP type gel polymer electrolytes with lithium imide salts. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (9), 2189-2192.
4. Chen, R.; Qu, W.; Guo, X.; Li, L.; Wu, F., The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Mater. Horiz.* **2016**, 3 (6), 487-516.
5. Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y., Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (26), 10038-10069.
6. Watanabe, M.; Kanba, M.; Matsuda, H.; Tsunemi, K.; Mizoguchi, K.; Tsuchida, E.; Shinohara, I., High lithium ionic conductivity of polymeric solid electrolytes. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, 2 (12), 741-744.
7. Tsuchida, E.; Ohno, H.; Tsunemi, K., Conduction of lithium ions in polyvinylidene fluoride and its derivatives—I. *Electrochim. Acta* **1983**, 28 (5), 591-595.
8. Kang, Y.; Cheong, K.; Noh, K.-A.; Lee, C.; Seung, D.-Y., A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate diacrylate: ionic conductivity and mechanical properties. *J. Power Sources* **2003**, 119, 432-437.
9. Ren, Y.; Zhang, Z.; Fang, S.; Yang, M.; Cai, S., Application of PEO based gel network polymer electrolytes in dye-sensitized photoelectrochemical cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 71 (2), 253-259.
10. Johnston, S.; Ward, I.; Cruickshank, J.; Davies, G., Spectroscopic studies of triflate ion association in polymer gel electrolytes and their constituents. *Solid State Ionics* **1996**, 90 (1-4), 39-48.

11. Sharma, R.; Sil, A.; Ray, S., Effect of carbon nanotube dispersion on electrochemical and mechanical characteristics of poly(methyl methacrylate)-based gel polymer electrolytes. *Polym. Compos.* **2016**, 37 (6), 1936-1944.
12. Raghavan, P.; Manuel, J.; Zhao, X.; Kim, D.-S.; Ahn, J.-H.; Nah, C., Preparation and electrochemical characterization of gel polymer electrolyte based on electrospun polyacrylonitrile nonwoven membranes for lithium batteries. *J. Power Sources* **2011**, 196 (16), 6742-6749.
13. Abbrent, S.; Lindgren, J.; Tegenfeldt, J.; Furneaux, J.; Wendsjö, Å., A Comparative Study of Coordination in Gel Electrolytes Quantitative Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (9), 3145-3149.
14. Christie, A. M.; Christie, L.; Vincent, C. A., Selection of new Kynar-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **1998**, 74 (1), 77-86.
15. Bae, J.; Qian, Y.; Li, Y.; Zhou, X.; Goodenough, J. B.; Yu, G., Polar polymer-solvent interaction derived favorable interphase for stable lithium metal batteries. *Energy Environ. Sci.* **2019**.
16. Rao, M.; Liu, J.; Li, W.; Liang, Y.; Zhou, D., Preparation and performance analysis of PE-supported P (AN-co-MMA) gel polymer electrolyte for lithium ion battery application. *J. Membr. Sci.* **2008**, 322 (2), 314-319.
17. Lee, K.-H.; Lee, Y.-G.; Park, J.-K.; Seung, D.-Y., Effect of silica on the electrochemical characteristics of the plasticized polymer electrolytes based on the P (AN-co-MMA) copolymer. *Solid State Ionics* **2000**, 133 (3-4), 257-263.
18. Liang, Y.-H.; Wang, C.-C.; Chen, C.-Y., Conductivity and characterization of plasticized polymer electrolyte based on (polyacrylonitrile-b-polyethylene glycol) copolymer. *J. Power Sources* **2007**, 172 (2), 886-892.
19. Takeshita, Y.; Ichino, T.; Nishi, S., Dual-phase polymer electrolyte with enhanced mechanical strength. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71 (11), 1835-1839.
20. Ichino, T.; Takeshita, Y.; Nishi, S., Mechanical properties of dual-phase polymer electrolytes prepared from poly (styrene-co-butadiene) rubber/poly (acrylonitrile-co-butadiene) rubber mixed latices. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1995**, 33 (15), 2137-2142.

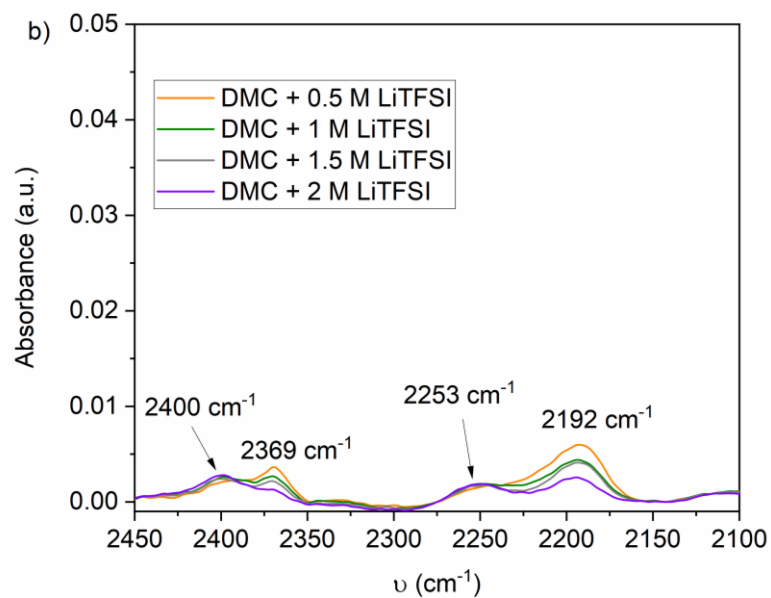
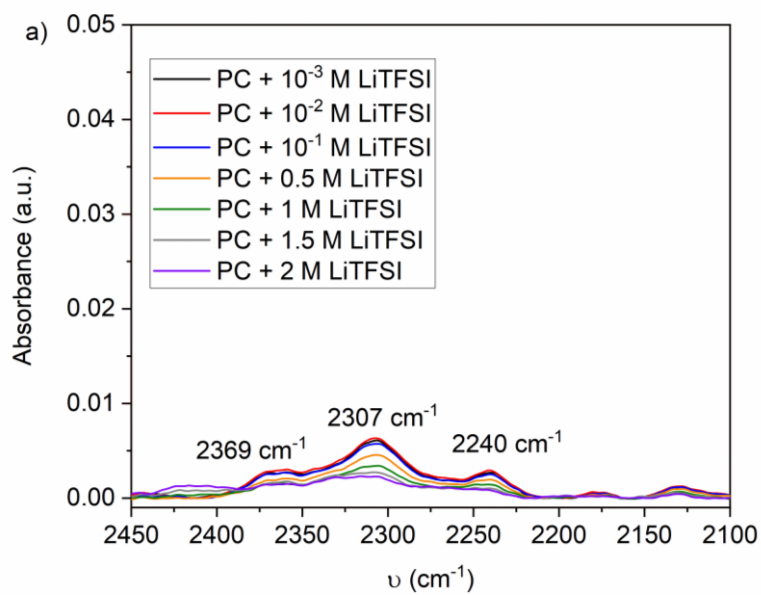
21. Takeshita, Y.; Ichino, T.; Nishi, S., Physical properties and structure of a poly (styrene-co-butadiene) rubber/poly (acrylonitrile-co-butadiene) rubber latex mixture film. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36 (14), 2493-2501.
22. Marwanta, E.; Mizumo, T.; Nakamura, N.; Ohno, H., Improved ionic conductivity of nitrile rubber/ionic liquid composites. *Polym.* **2005**, 46 (11), 3795-3800.
23. Yabuuchi, N.; Kinoshita, Y.; Misaki, K.; Matsuyama, T.; Komaba, S., Electrochemical properties of LiCoO₂ electrodes with latex binders on high-voltage exposure. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (4), A538-A544.
24. Wrana, C.; Reinartz, K.; Winkelbach, H. R., Therban®—the high performance elastomer for the new millennium. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286 (11), 657-662.
25. Li, Z.; Zhao, Y.; Tenhaeff, W. E., 5 V Stable Nitrile-Bearing Polymer Electrolyte with Aliphatic Segment as Internal Plasticizer. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (5), 3264-3273.
26. Verdier, N.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; Rochefort, D., Crosslinker free thermally induced crosslinking of hydrogenated nitrile butadiene rubber. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, 56 (16), 1825-1833.
27. Verdier, N.; El Khakani, S.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; Rochefort, D., Polyacrylonitrile-based rubber (HNBR) as a new potential elastomeric binder for lithium-ion battery electrodes. *J. Power Sources* **2019**, 440, 227111.
28. Tanner, J. E., Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52 (5), 2523-2526.
29. Starkey, S. R.; Frech, R., Plasticizer interactions with polymer and salt in propylene carbonate-poly(acrylonitrile)-lithium triflate. *Electrochim. Acta* **1997**, 42 (3), 471-474.
30. Fochler, H.; Mooney, J.; Ball, L.; Boyer, R.; Grasselli, J., Infrared and NMR spectroscopic studies of the thermal degradation of polyacrylonitrile. *Spectrochim. Acta, Part A* **1985**, 41 (1-2), 271-278.
31. Henrici-Olivé, G.; Olivé, S., Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances. In *Chemistry*, Springer: 1979; pp 123-152.
32. Yang, C.; Perng, J.; Wang, Y.; Wan, C., Conductive behaviour of lithium ions in polyacrylonitrile. *J. Power Sources* **1996**, 62 (1), 89-93.

33. Park, U.-S.; Hong, Y.-J.; Oh, S. M., Fluorescence spectroscopy for local viscosity measurements in polyacrylonitrile (PAN)-based polymer gel electrolytes. *Electrochim. Acta* **1996**, 41 (6), 849-855.
34. Wang, Z.; Gao, W.; Chen, L.; Mo, Y.; Huang, X., Study on roles of polyacrylonitrile in “salt-in-polymer” and “polymer-in-salt” electrolytes. *Solid State Ionics* **2002**, 154, 51-56.
35. Wang, Z.; Huang, B.; Huang, H.; Xue, R.; Chen, L.; Wang, F., The vibrational spectroscopic study of polyacrylonitrile-based electrolyte. *Spectrochim. Acta, Part A* **1996**, 52 (6), 691-703.
36. Reedijk, J.; Zuur, A.; Groeneveld, W., Complexes with ligands containing nitrile groups. Part III. Infrared spectra of coordinated methyl cyanide. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1967**, 86 (10), 1127-1137.
37. Tsunemi, K.; Ohno, H.; Tsuchida, E., A mechanism of ionic conduction of poly (vinylidene fluoride)-lithium perchlorate hybrid films. *Electrochim. Acta* **1983**, 28 (6), 833-837.
38. Wang, Z.; Huang, B.; Wang, S.; Xue, R.; Huang, X.; Chen, L., Competition Between the Plasticizer and Polymer on Associating with Li⁺ Ions in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (3), 778-786.
39. Gutmann, V., Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. *Electrochim. Acta* **1976**, 21 (9), 661-670.
40. Amaral, F. A.; Dalmolin, C.; Canobre, S. C.; Bocchi, N.; Rocha-Filho, R. C.; Biaggio, S. R., Electrochemical and physical properties of poly (acrylonitrile)/poly (vinyl acetate)-based gel electrolytes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2007**, 164 (1), 379-385.
41. Katon, J.; Cohen, M., The vibrational spectra and structure of dimethyl carbonate and its conformational behavior. *Can. J. Chem.* **1975**, 53 (9), 1378-1386.
42. Wu, Q.-Y.; Chen, X.-N.; Wan, L.-S.; Xu, Z.-K., Interactions between polyacrylonitrile and solvents: density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116 (28), 8321-8330.
43. Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D., Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some of their mixtures with water. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, 285 (1-2), 62-68.
44. Stejskal, E., Use of spin echoes in a pulsed magnetic-field gradient to study anisotropic, restricted diffusion and flow. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43 (10), 3597-3603.

45. Ward, I.; Williamson, M.; Hubbard, H. S. A.; Southall, J.; Davies, G., NMR studies of ionic mobility in polymer gel electrolytes for advanced lithium batteries. *J. Power Sources* **1999**, 81, 700-704.
46. Brinkkötter, M.; Gouverneur, M.; Sebastião, P.; Chávez, F. V.; Schönhoff, M., Spin relaxation studies of Li⁺ ion dynamics in polymer gel electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (10), 7390-7398.
47. Saunier, J.; Gorecki, W.; Alloin, F.; Sanchez, J.-Y., NMR study of cation, anion, and solvent mobilities in macroporous poly (vinylidene fluoride). *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (7), 2487-2492.
48. Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Price, W. S., Correlating the NMR self-diffusion and relaxation measurements with ionic conductivity in polymer electrolytes composed of cross-linked poly (ethylene oxide-propylene oxide) doped with LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113 (11), 4785-4793.
49. Aihara, Y.; Arai, S.; Hayamizu, K., Ionic conductivity, DSC and self-diffusion coefficients of lithium, anion, polymer, and solvent of polymer gel electrolytes: the structure of the gels and the diffusion mechanism of the ions. *Electrochim. Acta* **2000**, 45 (8-9), 1321-1326.
50. Williamson, M.; Hubbard, H. S. A.; Ward, I., NMR measurements of self-diffusion in polymer gel electrolytes. *Polymer* **1999**, 40 (26), 7177-7185.
51. Roach, D. J.; Dou, S.; Colby, R. H.; Mueller, K. T., Nuclear magnetic resonance investigation of dynamics in poly (ethylene oxide)-based lithium polyether-ester-sulfonate ionomers. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136 (1), 014510.
52. Stallworth, P.; Greenbaum, S.; Croce, F.; Slane, S.; Salomon, M., Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly (methylmethacrylate). *Electrochim. Acta* **1995**, 40 (13-14), 2137-2141.
53. Croce, F.; Brown, S. D.; Greenbaum, S. G.; Slane, S. M.; Salomon, M., Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on polyacrylonitrile. *Chem. Mater.* **1993**, 5 (9), 1268-1272.
54. Saito, Y.; Kataoka, H.; Quartarone, E.; Mustarelli, P., Carrier migration mechanism of physically cross-linked polymer gel electrolytes based on PVDF membranes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106 (29), 7200-7204.

55. Liu, X.; Osaka, T., Properties of Electric Double-Layer Capacitors with Various Polymer Gel Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (9), 3066-3071.
56. Liang, Y.-H.; Wang, C.-C.; Chen, C.-Y., Comb-like copolymer-based gel polymer electrolytes for lithium ion conductors. *J. Power Sources* **2008**, 176 (1), 340-346.
57. Jayathilaka, P.; Dissanayake, M.; Albinsson, I.; Mellander, B.-E., Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI. *Solid State Ionics* **2003**, 156 (1-2), 179-195.
58. Huang, B.; Wang, Z.; Li, G.; Huang, H.; Xue, R.; Chen, L.; Wang, F., Lithium ion conduction in polymer electrolytes based on PAN. *Solid State Ionics* 1996, 85 (1-4), 79-84.
59. Kim, D.-W.; Sun, Y.-K., Electrochemical characterization of gel polymer electrolytes prepared with porous membranes. *J. Power Sources* **2001**, 102 (1-2), 41-45.
60. Pu, W.; He, X.; Wang, L.; Tian, Z.; Jiang, C.; Wan, C., Preparation of P (AN–MMA) microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion. *J. Membr. Sci.* **2006**, 280 (1-2), 6-9.
61. Liao, Y.; Zhou, D.; Rao, M.; Li, W.; Cai, Z.; Liang, Y.; Tan, C., Self-supported poly (methyl methacrylate–acrylonitrile–vinyl acetate)-based gel electrolyte for lithium ion battery. *J. Power Sources* **2009**, 189 (1), 139-144.
62. Negadi, L.; Ghanem, G.; Ait-Kaci, A.; Jose, J., Static measurements of the total vapor pressure of binary mixtures of dimethyl carbonate with benzene or isopropylbenzene at temperatures between 273 and 373 K. *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* **1997**, 3, 53-62.
63. Qian, X.; Han, B.; Liu, Y.; Yan, H.; Liu, R., Vapor pressure of dimethyl sulfoxide and water binary system. *J. Solution Chem.* **1995**, 24 (11), 1183-1189.
64. Nasirzadeh, K.; Neueder, R.; Kunz, W., Vapor pressures of propylene carbonate and N, N-dimethylacetamide. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50 (1), 26-28.
65. Rao, M.; Geng, X.; Liao, Y.; Hu, S.; Li, W., Preparation and performance of gel polymer electrolyte based on electrospun polymer membrane and ionic liquid for lithium ion battery. *J. Membr. Sci.* **2012**, 399, 37-42.
66. Ma, X.; Huang, X.; Gao, J.; Zhang, S.; Deng, Z.; Suo, J., Compliant gel polymer electrolyte based on poly (methyl acrylate-co-acrylonitrile)/poly (vinyl alcohol) for flexible lithium-ion batteries. *Electrochim. acta* **2014**, 115, 216-222.

6.8 Supporting information



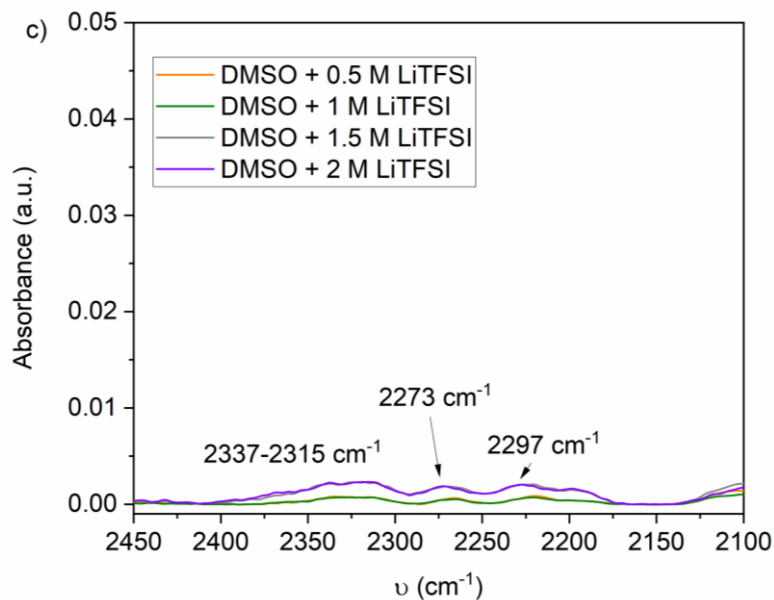


Figure S6.1. IR liquid electrolytes a) PC-based electrolytes; b) DMC-based electrolytes; and c) DMSO-based electrolytes.

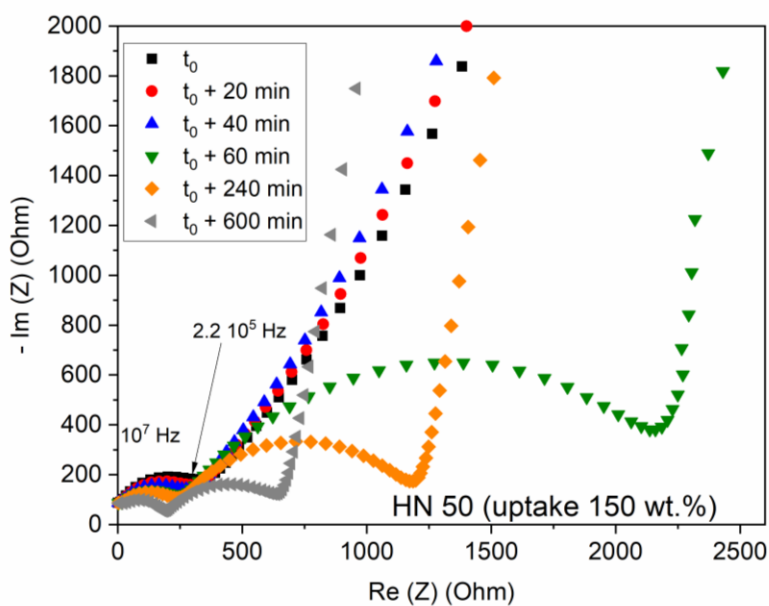


Figure S6.2. EIS measurement on HN50/DMC + 2M LiTFSI GPE at 30 °C. The first resistance is associated to the bulk resistance while the higher resistance is due to interfacial resistance. The interfacial resistance is unpredictable and is not representative of the system.

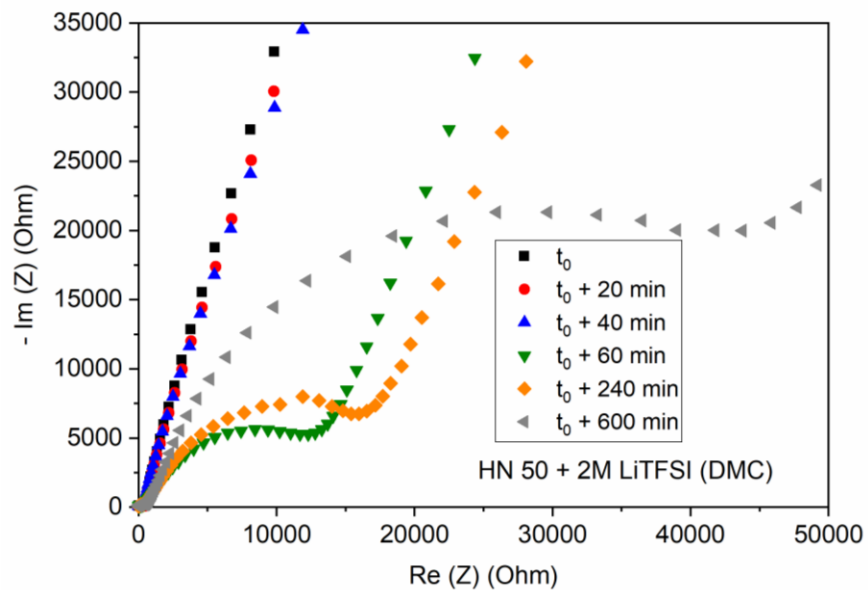


Figure S6.3. EIS measurement on HN50/DMC + 2M LiTFSI GPE at 30 °C. The large resistance is due to interfacial resistance. The interfacial resistance is unpredictable and is not representative of the system.

Impedance spectroscopy in coin cells:

For these tests, a dc voltage of 0V and ac voltage of 100 mV were applied. The frequency range was 200 kHz – 0.1 Hz.

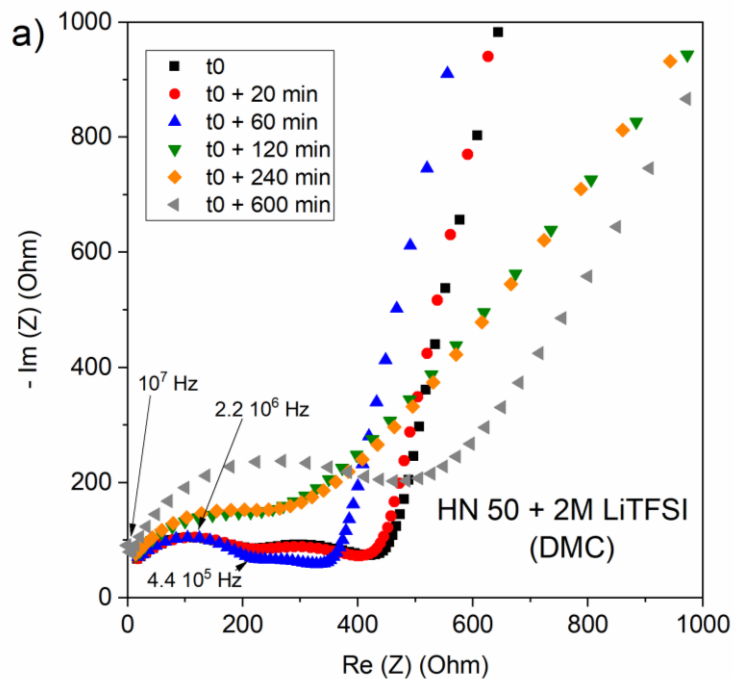


Figure S6.4. E IS measurement on HN50/DMC + 2M LiTFSI GPE in coin cells showing a second semi-circle increasing over time. DMC evaporation is thought to be responsible of the second contribution found with MTZ cells.

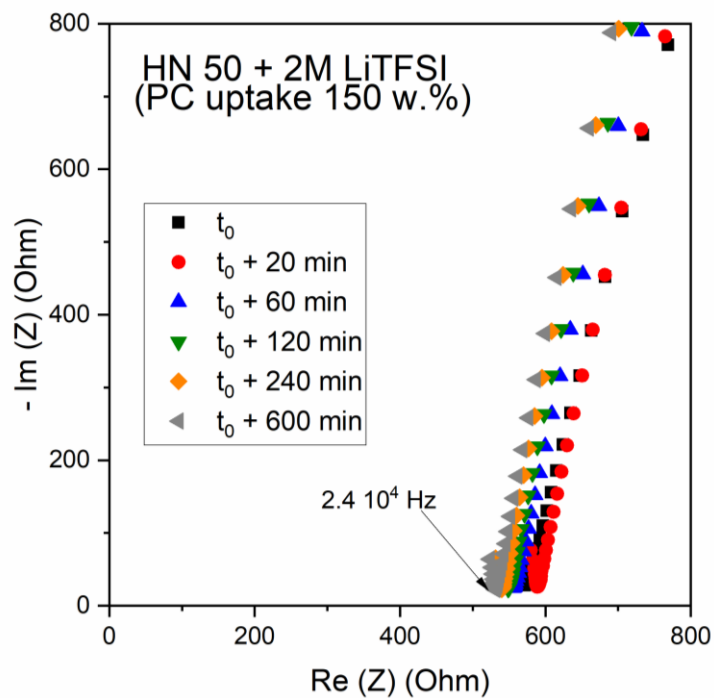


Figure S6.5. EIS measurement on HN50/PC + 2M LiTFSI (uptake 150 wt.%) GPE in coin cells. No second semi-circle was observed over time showing evaporation is thought to be responsible of the second contribution found with MTZ cells.

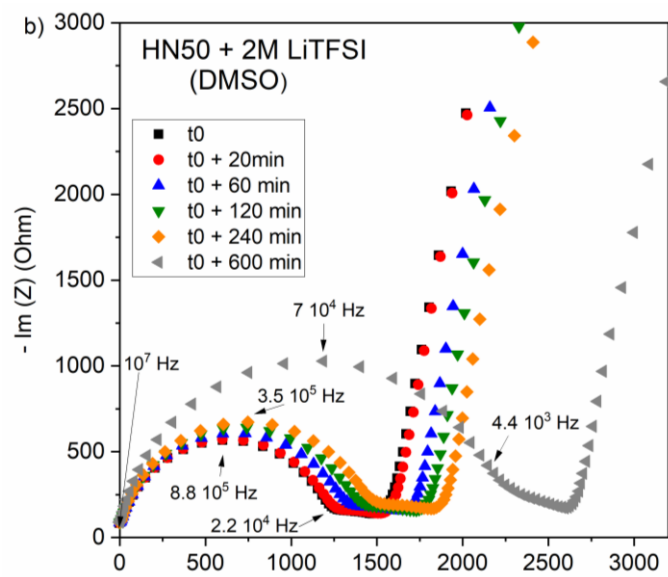
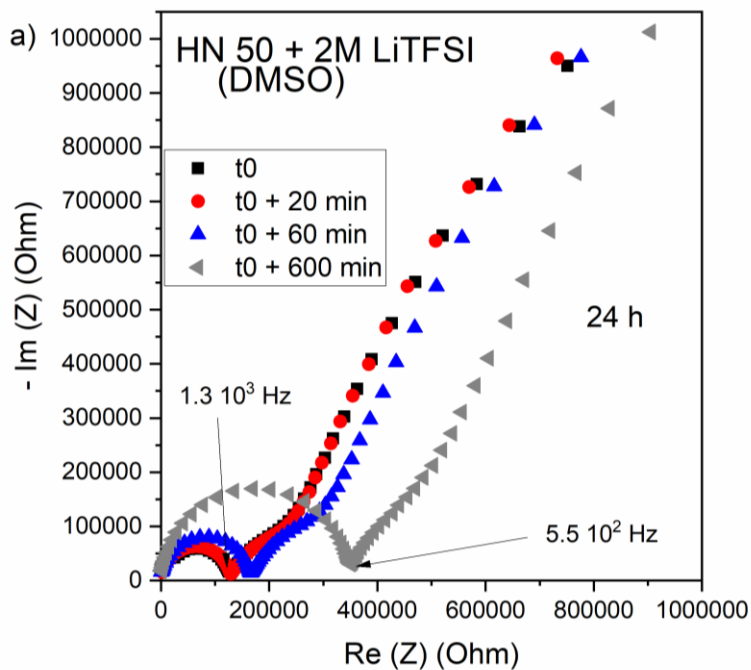


Figure S6.6. EIS measurement on HN50/DMSO + 2M LiTFSI GPE in coin cells: a) with an immersion of HN50 during 24 h and b) in the MTZ cell.

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives

7.1 Comparaison des procédés de fabrication des électrodes

Pour conclure ces travaux et établir la viabilité du procédé par voie fondue, il est intéressant de comparer les performances en puissance des électrodes faites par ce procédé avec celles faites par le procédé par voie humide. Les **Figures 7.1** et **7.2** montrent les résultats des tests de puissances réalisés sur des anodes et cathodes, respectivement. Les électrodes avec cLFP et LTO comme matières actives, d'électrodes positive et négative, respectivement, sont celles qui ont fait l'objet du développement et de l'optimisation les plus avancés est sont présentées ici.

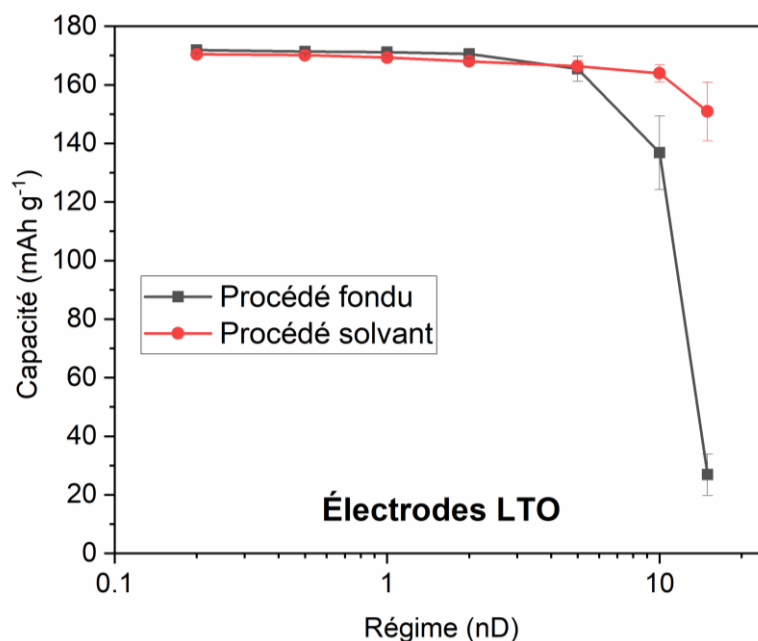


Figure 7.1 Test de puissance en demi-pile (vs Li métal) effectué sur des électrodes au LTO faites avec le procédé par voie humide (rouge) et avec le procédé par voie fondue (noir), présenté dans les chapitres 5 et 6. La quantité de matière active des électrodes par voie humide est de $6.2 \pm 0.1 \text{ mg.cm}^{-2}$ et celles des électrodes par voie fondue est de $6.8 \pm 0.2 \text{ mg.cm}^{-2}$. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude sur la mesure calculée avec un triplicata.

Pour les anodes au LTO, nous constatons que le procédé impacte la réponse électrochimique des électrodes. À faibles régimes et jusqu'à un régime de décharge de 5 C, les capacités des électrodes obtenues par les deux procédés sont similaires, ce qui est encourageant pour des applications nécessitant des décharges relativement lentes. À plus hauts régimes, 10 C et 15 C, la rétention de capacité est pourtant bien inférieure pour les électrodes faites avec la voie fondue. Ce résultat est intéressant car il permet de souligner un aspect important du procédé par voie fondue, mais qui est valable aussi pour tout procédé. En effet, il prouve qu'il est nécessaire d'ajuster (ordre de mélange des composés, temps et température de mélange) le procédé à la composition de l'électrode formulée.

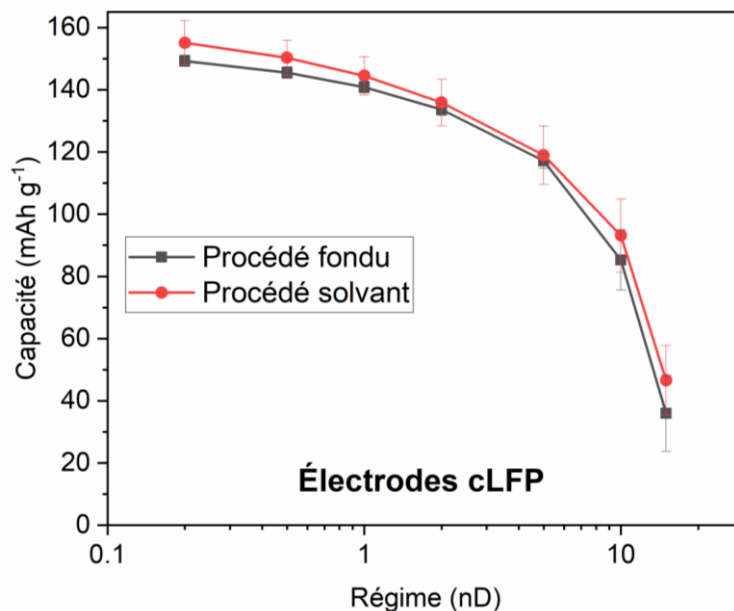


Figure 7.2 Test de puissance en demi-pile (vs Li métal) effectué sur des électrodes au cLFP faites avec le procédé par voie humide (rouge) et avec le procédé par voie fondue (noir). La quantité de matière active des électrodes par voie humide est de $6.7 \pm 0.2 \text{ mg.cm}^{-2}$ et celles des électrodes par voie fondue est de $7.0 \pm 0.1 \text{ mg.cm}^{-2}$. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude sur la mesure calculée avec un triplicata.

Les performances en puissances des cathodes au cLFP, sont similaires et ne dépendent pas du procédé utilisé. De plus, le profil des capacités obtenues pour ces électrodes est caractéristique du HNBR (profil différent avec PVdF, cf Chapitre 4), soulignant l'importance

de bien sélectionner le polymère liant pour une électrode. Finalement, ce résultat est très prometteur et prouve la viabilité du procédé par voie fondue. Ainsi, ce résultat et celui relatif au LTO soulignent le développement et l'optimisation qui ont été réalisés à travers ce projet et montre la complexité d'introduire un nouveau procédé.

Pour conclure, le procédé par voie fondue avec le HNBR permet la fabrication d'électrodes viables pour l'utilisation en batterie.

7.2 Résumés des travaux

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis d'acquérir des connaissances et de l'expertise dans le domaine des polymères ayant une application dans les batteries Li-ion. Cette thèse reflète la pluridisciplinarité, alliant physico-chimie des polymères et électrochimie, de laquelle est née une nouvelle expertise importante pour le développement des batteries Li-ion. La méthodologie développée et les études présentées soulignent les aspects auxquels il est important de s'intéresser lors du choix du liant des électrodes et peut être adaptée à l'étude d'autres polymères. Il est aussi important de souligner que de trouver un polymère pouvant être utilisé dans les batteries Li-ion n'est pas une chose aisée car le polymère doit répondre à de nombreux critères, qui ont été soulevés au travers des travaux de recherche.

En résumé, cette thèse est partie du constat de Hutchinson (entreprise spécialisée dans le domaine des polymères) qui a cherché à développer un nouveau procédé pour la fabrication des électrodes. Il s'agit d'un procédé par voie fondue, communément utilisé dans l'industrie des polymères mais encore jamais adapté à des applications électrochimiques. Ce procédé est sans solvant ce qui lui permet de répondre aux problématiques environnementales soulevées par le procédé actuel qui utilise un solvant toxique, la NMP.

Le procédé par voie fondue implique les étapes suivantes : mélange des composés (matière active, carbones conducteurs, polymère liant (HNBR) et phase sacrificielle polymérique (PPA)), mise en forme par laminoire, dépôt de l'électrode composite sur le

collecteur de courant et traitement thermique pour décomposer la phase sacrificielle à la suite duquel une électrode poreuse est obtenue.

La méthode adoptée dans cette thèse a été de se concentrer sur le nouveau polymère liant utilisé dans ce procédé, à savoir le HNBR, et d'étudier son application dans le domaine des batteries ainsi qu'avec le nouveau procédé par voie fondue. La **Figure 7.1** présente un résumé des différentes étapes et le cheminement utilisé dans cette thèse de doctorat.

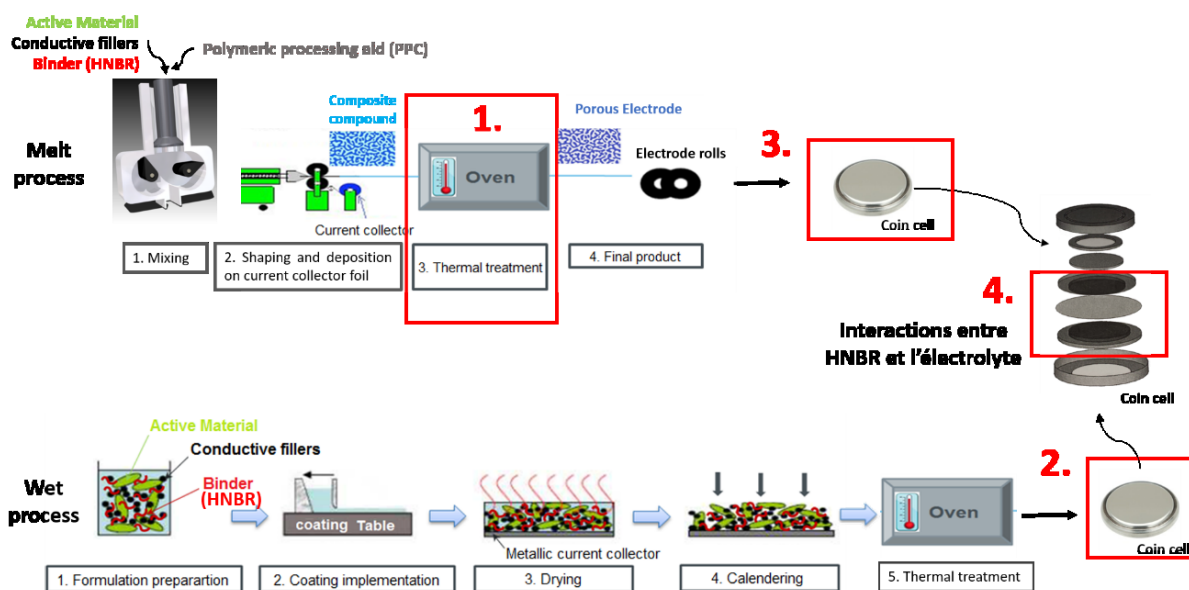


Figure 7.3 Résumé des travaux présentés dans cette thèse : 1. Étude du traitement thermique sur HNBR; 2. Utilisation du HNBR comme liant d'électrodes faites par le procédé en voie humide; 3. Maîtrise du procédé en voie fondue développé par Hutchinson pour fabriquer des électrodes avec HNBR comme liant; et 4. Étude des interactions entre les fonctions nitriles du HNBR et les ions Li^+ de l'électrolyte.

Bien que le HNBR soit connu pour sa haute tenue en température (jusqu'à 180 °C), la première étape de mes travaux a été d'étudier l'impact du traitement thermique à des températures supérieures à 200 °C sur le HNBR. Cette plage de température n'a été que très peu étudiée puisque seulement des temps courts ont été envisagés, ce qui n'était pas assez représentatif de notre système. Nous nous sommes donc intéressés à des temps supérieurs à 1 heure et cette étude a montré que le traitement thermique entraîne la réticulation par les fonctions

nitriles du HNBR. Cette contribution au domaine fondamentale de la chimie est primordiale puisqu'elle ouvre la porte à une nouvelle voie de réticulation du HNBR, et potentiellement de tout polymère possédant des fonctions nitriles. Dans le cas du HNBR, la réticulation se fait classiquement par peroxydes ou vulcanisation or ne plus utiliser ces composés peut étendre le domaine d'utilisation de ce polymère à des systèmes sensibles aux agents de réticulation classiques.

À la suite de ce constat, nous avons remarqué qu'il était effectivement nécessaire de procéder au traitement thermique sur des électrodes utilisant le HNBR comme liant car celui-ci était soluble dans les solvants carbonatés utilisés comme électrolyte. Cependant, une fois réticulé, le HNBR est stable dans le solvant et dans l'électrolyte.

La deuxième étape a été la vérification de la stabilité électrochimique du HNBR réticulé et de son application en tant que liant dans une électrode. Étant donné que le procédé par voie fondue représentait déjà une nouveauté, la méthode choisie pour étudier la viabilité du HNBR en tant que liant a été de le tester avec le procédé par voie humide. Ce procédé est établi dans la communauté depuis des années et nous permet de pouvoir comparer les électrodes de HNBR avec d'autres faites avec le PVdF, polymère utilisé dans les batteries commercialisées et largement étudié dans la littérature. Nous avons ainsi constaté que le HNBR est électrochimiquement stable sur les plages de potentiel relatives à l'application avec des matériaux de puissance, i.e le cLFP et le LTO. De plus, les piles dont les électrodes sont faites en utilisant le HNBR comme liant sont stables en cyclage (peu de perte de capacité sur 200 cycles) et permettent d'envisager des applications de puissances. Enfin, les performances électrochimiques des électrodes à base de HNBR sont comparables, si ce n'est supérieures, à celles faites au PVdF.

En parallèle, le procédé par voie fondue a nécessité une attention particulière tant pour le développement que pour l'amélioration du procédé afin d'obtenir des électrodes robustes et à la fois malléables mais surtout viables pour l'application en batterie. De ce travail, en résultent des électrodes négatives et positives à base de HNBR présentant une bonne tenue en cyclage et des performances intéressantes pour des applications avec des régimes jusqu'à 5 C.

Enfin, avec l'un ou l'autre des procédés de fabrication des électrodes, le liant HNBR est en contact avec l'électrolyte. Au cours des travaux précédents, nous avons constaté que le HNBR avait la capacité d'absorber de l'électrolyte. Basé sur cette observation expérimentale ainsi que sur la littérature se rapportant au PAN, nous avons souhaité mieux comprendre le système HNBR-électrolyte et utiliser le HNBR comme électrolyte gel polymère par la même occasion. Pour se faire, plusieurs paramètres ont été pris en compte, à savoir le solvant de l'électrolyte, la concentration du sel de lithium et la composition en monomère acrylonitrile. Nous avons ainsi constaté que le HNBR, par ses fonctions nitriles, interagit avec les ions Li^+ . Cette interaction est croissante avec la concentration de sel présente dans l'électrolyte liquide et dépend du solvant organique utilisé. Finalement, l'interaction entre les nitriles et les ions lithium est favorable et un nombre accru de monomères acrylonitriles permet d'augmenter la conductivité du gel (à solvant organique identique).

En résumé, ces travaux ont permis de valider l'application du HNBR comme liant d'électrode pour batterie Li-ion qui avait été breveté par Hutchinson. Ceci grâce à une compréhension approfondie de l'impact de l'environnement, autant lié au procédé qu'aux constituants présents dans une batterie. Cette thèse représente une contribution autant appliquée, avec l'utilisation du HNBR dans les batteries, que fondamentale avec la compréhension de la réticulation thermique ou du rôle des interactions entre les fonctions nitriles et les ions Li^+ . Elle permet l'amélioration du fonctionnement des batteries dans l'optique de remplacer le procédé de fabrication des électrodes par un procédé en voie fondue. Cette étude démontre aussi toute l'importance de s'intéresser à la structure chimique du polymère liant car même s'il est présent en faible quantité dans une électrode, il impacte les performances de la batterie. Ainsi, l'originalité des travaux que j'ai réalisés repose sur l'étude d'élastomères, type de polymère encore peu répandu pour application dans les batteries Li-ion, en se focalisant sur les répercussions de sa composition chimique. Cette approche développée pour la recherche de polymère liant peut être transposée à l'étude d'autres polymères, tels que les thermoplastiques qui sont aussi utilisables par voie fondue.

7.3 Perspectives

Les avancées scientifiques présentées dans ce manuscrit permettront à la communauté scientifique d'envisager le remplacement de procédé par voie humide par le procédé par voie fondue et ce avec le HNBR, élastomère à base d'acrylonitrile, permettant d'apporter de la flexibilité aux électrodes. Ainsi, de manière plus large et indépendamment du procédé, l'utilisation du HNBR pourrait être étendue dans le domaine des systèmes de stockage de l'énergie déformables, par exemple des accessoires ou vêtements, même s'il est certain qu'une étude plus poussée est nécessaire à cette application. Il pourrait aussi être envisagé comme liant d'électrodes au Si (matériau qui présente une grande variation de volume à l'insertion des ions lithium) compte tenu de son élasticité.

Une perspective des travaux présentés sur le HNBR serait de contrôler précisément le taux de réticulation et de manière sélective selon le taux d'acrylonitrile pour potentiellement permettre une augmentation de la conductivité. Ainsi si la conductivité d'un système HNBR gélifié est augmentée, cette propriété s'appliquerait aussi lorsque le HNBR est utilisé comme liant d'électrode.

Un autre aspect à envisager serait de déterminer la répartition du HNBR dans une électrode. L'objectif de ces travaux serait double : dans un premier temps, il serait intéressant de voir si le procédé impacte la répartition du HNBR pour pouvoir ainsi le modifier dans le but de permettre la meilleure dispersion du polymère liant. L'autre aspect, serait de voir la distribution du HNBR et de la comparer à d'autres liants. Ces deux approches menant au même but : accroître les performances en cyclage et/ou en puissance des électrodes à base de HNBR.