

Université de Montréal
Département de Chimie, Faculté des Arts et des Sciences

Cette thèse intitulée

Poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anydride maléique), un élastomère thermoplastique comme liant d'électrodes pour batteries aux ions lithium de puissance

Présentée par

Olivier Rynne

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes

Patrick Hayes
Président-rapporteur

Mickaël Dollé
Directeur de recherche

Dominic Rochefort
Codirecteur

William Skene
Membre du jury

Alejandro Franco
Examineur externe

Université de Montréal

**Poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anydride maléique),
un élastomère thermoplastique comme liant d'électrodes
pour batteries aux ions lithium de puissance**

par Olivier Rynne

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

Décembre 2019

© Olivier Rynne, 2019

Résumé

Les batteries aux ions lithium sont certainement un des moteurs à la mobilité qu'a vu notre vie quotidienne ces 30 dernières années, depuis leur commercialisation par Sony pour alimenter des caméscopes portatifs. Cette électrification est aujourd'hui omniprésente : nous pouvons rester connectés en tout temps à Internet grâce à nos téléphones ou encore nous déplacer dans un véhicule qui n'émet pas de gaz à effet de serre. Cette révolution est en particulier alimentée par une recherche qui ne cesse de croître et qui s'attache à augmenter l'énergie des matériaux d'électrodes, réduire les risques d'incendie ou encore diminuer l'empreinte carbone des procédés de manufactures de batteries. En effet, les électrodes sont communément *enduites*, ce qui nécessite d'énormes quantités de solvant pendant leur phase de fabrication. Ces solvants, nécessaires pour former la porosité des membranes composites et avoir une dispersion homogène des particules, entraînent malheureusement des coûts très importants et sont souvent cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques.

Ce manuscrit détaille les travaux réalisés en partenariat avec une entreprise privée avec laquelle a été mis au point un nouveau procédé de réalisation d'électrodes sans solvant basé sur l'extrusion de poudres et de polymères fondus. La contrainte principale du procédé est la nécessité d'utiliser un élastomère dans la formulation de l'électrode ; or cette classe de matériau est très peu répandue dans le domaine des batteries.

Ces travaux ont donc validé l'emploi d'un nouveau polymère commercial dans les nouvelles formulations sans solvant, grâce à sa très grande stabilité chimique et électrochimique. À l'aide de plans d'expériences de mélange, formalisés et utilisés pour la première fois en formulation d'électrode, il a été possible d'optimiser des électrodes de batteries Li-ion de puissance en maximisant la quantité de matière active. Ces formulations optimales ont alors été utilisées pour réaliser sans solvant des électrodes de nouvelle génération, ce qui a permis d'identifier l'effet néfaste du procédé sur la qualité du réseau électronique, d'où la nécessité de revoir le protocole de réalisation.

Ce projet ouvre la voie vers une utilisation plus systématique de méthodes statistiques et de prédiction pour étudier et optimiser de nouveaux matériaux ou composites.

Mots-clés : batterie, formulation, plan d'expériences, solvant, Li-ion, électrode, optimisation

Abstract

Li-ion batteries are one of the driving forces of everyday mobility since they were introduced on the market in 1991 by Sony to power portable cameras. Today, electrification is ubiquitous. We are always connected to the Internet with our phones and we can travel in vehicles that do not emit greenhouse gases. The ever-growing research in the field is certainly powering this revolution, with improvements towards the maximum energy in a device, as well as increasing their safety or mitigating the carbon footprint related to their manufacture. Indeed, electrodes are usually *tape-casted*, a process that requires huge quantities of solvents. These solvents are often organic and hence very toxic. They are also necessary to create the porosity in the composite membranes and to provide a continuous medium to homogeneously disperse the electrode's components.

This manuscript details the work that was conducted in collaboration with a private industrial partner who developed a new and solvent-free process to manufacture electrodes based on powder extrusions and melted polymers. The main constraint to this process is the need to employ elastomers, a class of materials seldom used in the Li-ion battery community.

Here, the use of a commercial thermoplastic elastomer in the new dry process was thus validated through chemical and electrochemical stability studies. Designs of Experiments were first formalized to optimize the Li-ion battery electrodes' formulations before applying it to two systems. It was found that it is necessary to maximize the active material weight content and keep a very small fraction of carbon additives to maximize the capacity retention. Finally, by extruding these optimal formulations, it was discovered that the dry process has a significant impact on the electronic network's quality, and changes to both formulation and mixing protocol ought to be carried out.

This project certainly opens the way to a more systematic use of predictive and statistical methods to optimize and study new materials and composites.

Keywords: battery, formulation, design of experiments, solvent, Li-ion, electrode, optimization

Table des matières

RÉSUMÉ.....	I
ABSTRACT.....	II
TABLE DES MATIÈRES	III
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
LISTE DES FIGURES.....	VIII
LISTE DES SIGLES.....	XV
REMERCIEMENTS.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1. ENJEUX ÉNERGÉTIQUES	1
1.1.1. <i>Causes et problématiques</i>	1
1.1.1. <i>Le stockage électrochimique</i>	4
1.1.1.1. Principes de base.....	4
1.1.1.2. Batterie au plomb.....	5
1.1.1.3. Batteries Li-ion	6
1.2. GÉNÉRALITÉS SUR LES BATTERIES LI-ION	7
1.2.1. <i>Quelques grandeurs et définitions</i>	7
1.2.2. <i>Composants d'une batterie</i>	9
1.2.2.1. Dans une électrode	10
1.2.2.1.1. Matière active d'électrode négative	10
1.2.2.1.2. Matière active d'électrode positive	14
1.2.2.1.3. Additifs pour la conduction électronique.....	18
1.2.2.1.4. Liant	20
1.2.2.1.5. Collecteur de courant.....	21
1.2.2.1.6. Porosité et tortuosité de l'électrode	22
1.2.2.2. Électrolyte et séparateurs	25
1.3. CONFECTION ET FORMULATION D'ÉLECTRODES.....	27
1.3.1. <i>L'encre</i>	27
1.3.2. <i>L'enduction</i>	28
1.3.3. <i>Problématiques</i>	29
1.4. OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE.....	31
1.5. REFERENCES.....	32

CHAPITRE 2	MÉTHODES ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX.....	41
2.1.	PRÉPARATION DES SOLUTIONS LIANT/SOLVANT	41
2.2.	RÉALISATION DES ÉLECTRODES	42
2.3.	ASSEMBLAGE DES PILES BOUTONS.....	42
2.4.	CYCLAGE GALVANOSTATIQUE AVEC LIMITATION EN POTENTIEL (CGLP)	43
2.5.	VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE (VC).....	45
2.6.	SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)	46
2.7.	CONDUCTIVITÉ ÉLECTRONIQUE TRANSVERSALE	49
2.8.	MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	49
2.9.	RÉFÉRENCES.....	51
CHAPITRE 3	UTILISATION D'UN THERMOPLASTIQUE ÉLASTOMÈRE SANS FLUOR ET DISPONIBLE COMMERCIALEMENT COMME LIANT D'ÉLECTRODES DE BATTERIES LI-ION DE HAUTE PUISSANCE.....	53
3.1.	MISE EN CONTEXTE.....	53
3.2.	ARTICLE.....	54
3.2.1.	<i>Abstract</i>	55
3.2.2.	<i>Introduction</i>	55
3.2.3.	<i>Experimental section</i>	58
3.2.3.1.	Materials, electrode preparation and coin-cell assembly	58
3.2.3.2.	Characterization	59
3.2.4.	<i>Results and discussion</i>	61
3.2.4.1.	Compatibility with the electrolyte.....	61
3.2.4.2.	Composite electrode characterization	65
3.2.5.	<i>Conclusion</i>	73
3.2.6.	<i>Funding</i>	73
3.2.7.	<i>References</i>	73
CHAPITRE 4	LES PLANS D'EXPÉRIENCES POUR DÉBUTANTS, UN PREMIER GUIDE APPLIQUÉ À LA FORMULATION D'ÉLECTRODES.....	80
4.1.	MISE EN CONTEXTE.....	80
4.2.	ARTICLE.....	81
4.2.1.	<i>Abstract</i>	82
4.2.2.	<i>Introduction</i>	82
4.2.3.	<i>Methodology description</i>	84
4.2.3.1.	Setting the study's objectives.....	85
4.2.3.2.	Identifying the responses	86

4.2.3.3.	Defining the parameters	86
4.2.3.4.	Defining the plan	90
4.2.3.5.	Conducting the experiments	92
4.2.3.6.	Refining the data	92
4.2.3.7.	Analyzing the model	97
4.2.4.	<i>Experimental Validation</i>	100
4.2.5.	<i>Materials and Methods</i>	101
4.2.6.	<i>Conclusions</i>	102
4.2.7.	<i>Author Contributions</i>	103
4.2.8.	<i>Funding</i>	103
4.2.9.	<i>References</i>	103
CHAPITRE 5	OPTIMISATION DE LA FORMULATION DE BATTERIES LI-ION DE PUISSANCE VIA PLANS	
D'EXPERIENCES		107
5.1.	MISE EN CONTEXTE	107
5.2.	ARTICLE	108
5.2.1.	<i>Abstract</i>	109
5.2.2.	<i>Introduction</i>	109
5.2.3.	<i>Results and Discussion</i>	112
5.2.3.1.	Design of Experiments	112
5.2.3.2.	Experimental Data	114
5.2.3.3.	Plan Analysis	117
5.2.3.4.	Plan Optimization	125
5.2.3.5.	Microstructure & Plan Inversion	129
5.2.4.	<i>Conclusion</i>	134
5.2.5.	<i>Experimental Section</i>	134
5.2.5.1.	Electrode materials and casting	134
5.2.5.2.	Characterization	135
5.2.6.	<i>Acknowledgments</i>	137
5.2.7.	<i>Supporting Information</i>	137
5.2.7.1.	Analyzing the tortuosity measurements	137
5.2.7.2.	Reading ternary diagrams	137
5.2.7.3.	Quick guide to coded variables	138
5.2.8.	<i>References</i>	143
CHAPITRE 6	EFFET DU PROCEDE DE REALISATION D'ELECTRODES DE BATTERIES LI-ION SUR LEURS	
PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES		149

6.1.	MISE EN CONTEXTE.....	149
6.2.	INTRODUCTION.....	150
6.3.	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	151
6.3.1.	<i>Réalisation des électrodes</i>	151
6.3.2.	<i>Caractérisations</i>	151
6.4.	RESULTATS.....	152
6.4.1.	<i>Électrodes composites</i>	152
6.4.2.	<i>Performances électrochimiques</i>	156
6.4.3.	<i>Microstructure</i>	157
6.5.	DISCUSSION.....	159
6.6.	CONCLUSION.....	161
6.7.	RÉFÉRENCES.....	162
CHAPITRE 7	CONCLUSION	164

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1-1 : Potentiel moyen, capacité et énergies spécifiques d'électrodes positives commerciales. ^{7, 30, 31}	14
Tableau 1-2 : Avantages et inconvénients d'électrodes poreuses et denses.	22

Chapitre 3

Table 3-1 : Summary of the electrochemical characterization.	60
---	----

Chapitre 4

Table 4-1 : Evolution of the descriptive statistics with model order and variance-stabilizing transformation.	97
--	----

Chapitre 5

Table 5-1 : List of all the RUNs conducted with LFP and LTO as the active materials. Unit: weight fraction % _w . Blue lines refer to optimized formulations.	113
Table 5-2 : Descriptive statistics for the models describing the evolution of capacities at C/25, 5C and C/25 vs. the formulation.	121
Table S5-1: Some results of GCPL, tortuosity and electronic conductivity measurements for all LFP-RUNs. Each value is the mean of 3 experiments. Blue lines represent optimized formulations.	141
Table S5-2: Some results of GCPL, tortuosity and electronic conductivity measurements for all LTO-RUNs. Each value is the mean of 3 experiments. Blue lines represent optimized formulations.	142

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1-1 : Consommation énergétique mondiale de 1800 à 2017 en petawatt-heures (PW.h). Les différentes sources sont empilées par ordre croissant. ¹	2
Figure 1-2 : Diagramme représentant la répartition des secteurs émetteurs de gaz à effets de serre à l'échelle mondiale basée sur des données de 2010. ²	3
Figure 1-3 : Schéma de fonctionnement de la pile de Volta	5
Figure 1-4 : Diagramme du potentiel moyen en fonction de la capacité spécifique de quelques matières actives d'électrodes a) positives et b) négatives. Tiré de [7] Les plus connues sont le $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM), LiCoO_2 (LCO), LiMnO_2 (LMO) et LiFePO_4 (LFP) à la positive, et le carbone graphitique (C), Silicium (Si) et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) à la négative.	8
Figure 1-5 : Schéma en coupe d'une électrode composite.	10
Figure 1-6 : Deux cycles d'une batterie Graphite/Lithium métal. ⁸	11
Figure 1-7: Structure cristallographique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Les tétraèdres et octaèdres verts représentent les ions lithium respectivement aux sites 8a et 16d. Les octaèdres bleus représentent les ions titanes et lithium aux sites 16d. Les ions oxygènes aux sites 32e sont représentés par les sphères rouges. ¹⁷	12
Figure 1-8 : Deux premiers cycles d'une batterie LTO/Lithium métal.	13
Figure 1-9: Structure cristallographique du LiFePO_4 . Les octaèdres jaunes représentent les ions fer. Les tétraèdres bleus représentent les ions phosphore, et les sphères rouges aux angles sont les ions oxygène. Les ions lithium sont en verts. ⁶⁰	17
Figure 1-10 : Deux premiers cycles à C/5 d'une batterie LFP/Lithium métal à 30°C.....	17
Figure 1-11 : Clichés par Microscopie Electronique à Balayage de a) Noir de Carbone et de b) Nanofibres de carbone.	18
Figure 1-12 : Représentation en Log_{10} des conductivités d'électrodes composites de LFP et PVDF en fonction de la proportion massique de noir de carbone (Super P), calandrées à 4 tonnes.	

La courbe verte b) est obtenue dans la référence [65]. La figure insérée montre la même conductivité que a) en échelle linéaire.⁶⁶ 20

Figure 1-13 : Structure chimique du PVDF..... 21

Figure 1-14 : Représentation schématique et très simplifiée de quelques géométries de pores dans une électrode composite. Adapté de [69]..... 23

Figure 1-15 : Représentation schématique de la tortuosité L_p empruntée par un ion Li^+ dans une électrode par rapport au chemin sans obstacle L_{cv} .⁷⁴ 24

Figure 1-16 : Structure chimique du a) $LiPF_6$, b) $LiClO_4$, c) $LiTFSI$, d) EC, e) DEC et f) $EMI^+ TFSI^-$ 26

Figure 1-17 : Schéma du procédé d'enduction dans l'industrie. Adapté de [84]..... 28

Figure 1-18 : Photo de l'intérieur d'un mélangeur interne. Les rotors triangulaires servent à apporter une force de cisaillement au mélange pendant que l'enceinte en acier est chauffée.. 30

Chapitre 2

Figure 2-1 : Structure chimique du Lotader 5500, avec $x = 77,2\%$, $y = 20\%$ et $z = 2,8\%$.¹.... 41

Figure 2-2 : Représentation schématique d'une pile bouton. Adapté de [2]. 43

Figure 2-3 : Exemple d'une CGLP avec (en bleu) le courant imposé en fonction du temps, et (en rouge) la réponse en voltage en fonction du temps. 1) La charge, 2) le repos après la charge, 3) la décharge et 4) le repos après la décharge sont aussi indiqués en 4 zones distinctes. 44

Figure 2-4 : Représentation de Nyquist d'une mesure de tortuosité sur des électrodes composites. R_{HFR} et $Z_{EI}|_{\omega \rightarrow 0}$ sont à l'intersection de l'axe des abscisses avec (en trait magenta plein) la tangente au 1^{er} demi-cercle et avec la prolongation de la demi-droite respectivement. 48

Figure 2-5 : Schéma des différentes parties qui composent un MEB. Adapté de [7]. 50

Figure 2-6 : Interactions et informations issues de l'incidence du faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon dans un MEB. Adapté de [7]..... 51

Chapitre 3

Figure 3-1 : Chemical structure of Lotader 5500. $x = 0.772$, $y = 0.2$ and $z = 0.028$	57
Figure 3-2 : Pictures of 14mm-diameter disks of a) Untreated reference disk, b) Lotader 5500 and c) PVDF after five days in 1:2 EC/DEC solvent mixture.	62
Figure 3-3 : Weight change of Lotader 5500 and PVDF after five days soaking (red) followed by two days drying (blue).	63
Figure 3-4 : 1 st (dash) and 6 th (solid line) cyclic voltammetry of a stainless-steel electrode in contact with PVDF or Lotader 5500 film, recorded at 0.1mV/s, in the range of a) 50mV to 1.5V vs. Li ⁺ /Li, and b) from 1V to 4.2V vs. Li ⁺ /Li. The electrolyte was 1:2 EC/DEC with 1M of LiPF ₆	64
Figure 3-5 : Micrographs of an LTO electrode with Lotader 5500 as a binder, a) top view b) cross-section. The analyses were also carried out on a calendered electrode c) top view d) cross-section. On the cross-section image, the current collector is on the right.	66
Figure 3-6 : Micrographs of a cLFP electrode with Lotader 5500 as a binder, a) top view b) cross-section. The analyses were also carried out on a calendered electrode c) top view d) cross-section. On the cross-section image, the current collector is on the right.	67
Figure 3-7 : Peel tests on cLFP composite electrodes with 5% _w PVDF (red) and Lotader 5500 (blue). Error bars represent the standard deviation for 5 peelings.	68
Figure 3-8 : One cycle of half-cells bound by PVDF and Lotader 5500 a) cLFP charged at C/5 and discharged at 1D. b) LTO discharged at D/5 and charged at 1C.	69
Figure 3-9 : Comparison of power rate capabilities of composite electrodes with Lotader 5500 and PVDF as a binder for (a) cLFP as the active material and (b) LTO as the active material. Charges at C/5 and discharges at D/5, respectively. The error bars represent the standard deviation from at least 3 repetition.	70
Figure 3-10 : Comparison of power rate capabilities of PVDF- and Lotader 5500-bound electrodes from C/25 and D/25 to 15C and 15D in a full cell with cLFP vs. LTO. a) The capacity and b) overpotential dependence are displayed.	71

Figure 3-11 : Discharge capacity over 1,000 cycles for cLFP-LTO coin cells with PVDF and Lotader 5500 as a binder. The cells were charged at a Constant Voltage of 2.4 V vs. Li^+/Li until a current of $C/5$ was measured, and then discharged at a Constant Current of 10D. 72

Chapitre 4

Figure 4-1 : Flowchart describing the workflow to plan and conduct a DoE. 85

Figure 4-2 : Schematic representation of a cross-section of a composite electrode on a current collector, with one active material, two types of conductive additives and a binder. The free volume is represented as the porosity. This representation is not to scale. 87

Figure 4-3 : Design plan for a **a**) three-component and **b**) four-component mixture. The 0%_w, 75%_w and 100%_w levels of the AM component are represented. CA stands for Conductive Additive..... 89

Figure 4-4 : Possible candidate points in a **a**) three-component and **b**) four-component design. In red, 1) vertex, green, 2) center of edge, orange, 3) center of face, yellow, 4) center of tetrahedron, pink, 5) axial check blends, and in blue, 6) interior check blends. CA stands for Conductive Additive. 91

Figure 4-5 : **a**) **c**) and **d**) Normal probability plots of the residuals for the capacity at high currents and **b**) Box-Cox plot for power transformation. **a**) exhibits untransformed skewed left data. **c**) has been transformed but normality is yet not achieved due to an outlier. **d**) exhibits a normal distribution with the outlier removed from the study. 94

Figure 4-6 : Ternary diagrams of the evolution of capacity with formulation and 20%_w CB, for electrodes bound by Binder 1 (left) and Binder 2 (right). The lines are iso-capacities with values given in mAh.g^{-1} . Each summit is attributed to an electrode component, with its maximum value (in %_w) closer to the summit, and its minimum value closer to the baseline opposite the summit. Here, height measures 2.5%_w..... 98

Figure 4-7 : Ternary diagrams of the evolution of capacity with formulation and 10%_w CB, for electrodes bound by Binder 1. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g^{-1} . Each summit is attributed to an electrode component, with its maximum value (in %_w) closer to the

summit, and its minimum value closer to the baseline opposite the summit. Here, height measures 12.5%_w. 100

Figure 4-8 : Charge capacities at high current of the best performing cell from the initial design (blue – 85%_w LTO, 6.5%_w CB, 4.5%_w CNF, 3%_w TPE) and the optimum electrode drawn from the DoE (red – 95%_w LTO, 1%_w CB, 1%_w CNF, 3%_w TPE). In plain colors are the experimental values and hatched is the model’s prediction. The black vertical bars represent the standard deviation of 3 different cells. 101

Chapitre 5

Figure 5-1 : Power capabilities of all a) LFP-RUNs and b) LTO-RUNs from C/25 to 30C. The insets are charging and discharging profiles of LFP-RUN26 and LTO-RUN25 respectively. Each RUN number corresponds to a composition planned by the DoE that best encompassed the design space. The exact compositions are found in Table 5-1..... 115

Figure 5-2 : Data distribution for LFP-RUNs of different responses. Charge capacity at a) 5C and b) 15C, c) MacMullin number and d) electronic conductivity. Formulations are indicated in the histograms with an AM/C65/CNF/B notation. 117

Figure 5-3 : Identification of capacity retention limiting factors for in a capacity versus C-rate plot. 118

Figure 5-4 : Capacity at C/25 vs. formulation for (top) 0%_w, (middle) 5%_w and (bottom) 10%_w of CNF. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹ where the electrode’s weight without the current collector is used to normalize the capacity. 120

Figure 5-5 : Capacity measured at 5C vs. the formulation for (top) 3%_w, (middle) 8%_w and (bottom) 15%_w of binder. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹ where the electrode’s weight without the current collector is used to normalize the capacity. 123

Figure 5-6 : Capacity at 15C vs. formulation for (top) 0%_w, (middle) 10%_w and (bottom) 20%_w of C65. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹ where the electrode's weight without the current collector is used to normalize the capacity. 124

Figure 5-7 : Capacity values (plain) and predictions (cross-hatched) at C/25 (blue), 5C (red) and 15C (green) for the best RUN and the optimized formulations with a) LFP and b) LTO as the active materials. The error bars are standard deviations. 127

Figure 5-8 : Power rate capabilities of a) LFP- and b) LTO- based electrodes. Optimized (95%_w AM, 1%_w C65, 1%_w CNF and 3%_w TPE), unoptimized (80%_w AM, 10%_w C65 and 10%_w TPE) and the best performing PVDF-bound electrode of each DoE (LFP-RUN24 and LTO-RUN29) are compared from C/25 to 30C, in a) discharge and b) in charge. 128

Figure 5-9 : Electronic conductivity vs. formulation for (top) 0%_w, (middle) 10%_w and (bottom) 20%_w of C65. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-conductivities with values given in S.m⁻¹ where the electrode's weight without the current collector is used to normalize the capacity. 131

Figure 5-10 : Impact of microstructural properties on capacities at C/25, 5C and 15C for a) LFP and b) LTO electrode with identical loading, porosity and binder type. 133

Figure S5-1: Data distribution for LTOP-RUNs of different responses. Charge capacity at a) 5C and b) 15C, c) MacMullin number and d) electronic conductivity..... 139

Figure S5-2 : a) Electrochemical Impedance Spectroscopy measurement between 200 kHz and 100 mHz with 20 mV amplitude on a symmetrical cell to measure the tortuosity. The electrolyte is 10 mM TBAClO₄ in EC:DEC (w:w). Each curve represents one measurement carried out on one pair of electrodes for LFP-RUN26, the magenta single point is the smallest value of each RUN, R_{HFR}, and the magenta line is the linear fit used to obtain Z_{el}. 140

Figure S5-3: SEM micrographs of a) LTO-RUN02 and b) LTO-RUN27 magnified 5,000 times. The formulation is 86.5-0-10-3.5 (AM-C65-CNF-Binder). The difference between both formulations is binder type, a) Lotader 5500 and b) PVDF. 143

Chapitre 6

Figure 6-1 : Micrographes et analyses élémentaires de la surface d'une électrode extrudée de formulation 95% _w LFP, 2% _w C65 et 3% _w TPE.	153
Figure 6-2 : Micrographes et analyses élémentaires de la surface d'une électrode extrudée de formulation 84% _w LFP, 8,5% _w C65, 4,5% _w CNF et 3% _w TPE.	154
Figure 6-3 : Micrographes et analyses élémentaires de la surface d'une électrode extrudée de formulation 86% _w LTO, 6,5% _w C65, 4,5% _w CNF et 3% _w TPE.	155
Figure 6-4 : Capacité en fonction du régime d'électrodes réalisées par enduction (bleu) contre celles extrudées sans solvant (rouge). a) 95% _w LFP, 2% _w C65, 3% _w TPE. b) 84% _w LFP, 8,5% _w C65, 4,5% _w CNF, 3% _w TPE. c) 95% _w LTO, 1% _w C65, 1% _w CNF, 3% _w TPE. d) 86% _w LTO, 6,5% _w C65, 4,5% _w CNF, 3% _w TPE. Les barres verticales indiquent sont des barres d'erreurs mesurées sur 3 piles boutons.....	157
Figure 6-5 : Comparaison des propriétés microstructurales d'électrodes enduites (bleu) et extrudées (rouge). Les valeurs de a) nombre de MacMullin et b) conductivité électronique sont représentés. Les barres verticales correspondent aux barres d'erreurs mesurées sur au moins trois échantillons.	158

Liste des sigles

Batteries Li-ion : Batteries aux ions de lithium

CMC : Carboxyméthylcellulose

Cyclabilité : capacité à cycler

DEC : Carbonate de diéthyle

EC : Carbonate d'éthylène

EMI⁺ : Cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium

F : Constante de Faraday, vaut 96 485 coulombs par mol (C.mol⁻¹)

FEG-SEM : Microscope Électronique à Balayage – Canon à Émission de Champ

IPCC : Panel Intergouvernemental sur le Changement Climatique (Intergovernmental Panel on Climate Change)

LCO ou LiCoO₂ : Oxyde de cobalt lithié

LFP ou LiFePO₄ : Phosphate de fer lithié, avec un recouvrement de carbone

LiTFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium

LMO ou LiMnO₂ : Oxyde de manganèse lithié

LNO ou LiNiO₂ : Oxyde de nickel lithié

LTO ou Li_xTi₅O₁₂, avec x = 4, 7, 8 : Oxyde de titane lithié

mAh.cm⁻³ : Capacité spécifique volumique, en milliampère heure par centimètre cube

NMC ou Li(NiMnCo)O₂ : Oxydes de nickel-manganèse-cobalt lithiés

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

PC : Carbonate de propylène

PE : Polyéthylène

PP : Polypropylène

PVDF : Poly(1,1-difluoroéthylène), (*polyvinylidene fluoride*, en anglais)

PW.h : Quantité d'énergie, en peta watt heure

Q : Capacité, en ampère heure. Ou Capacité Spécifique en mAh.g⁻¹

S.cm⁻¹ : Mesure d'une conductivité, en siemens par centimètre

SEI : Solid Electrolyte Interphase

TFSI⁻ : Anion N,N-bis(trifluorométhane)sulphonamide

TPE : Thermoplastic elastomer, définit le polymère commercial Lotader 5500

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, en français : Spectrométrie Photoélectronique X

V : Potentiel, en volt

V⁺ : Potentiel de l'électrode positive

V⁻ : Potentiel de l'électrode négative

Wh.kg⁻¹ : Densité d'énergie massique, en watt heure par kilogramme

ΔG : Enthalpie libre, en joule par mole (J.mol⁻¹)

ΔT : Temps écoulé, en secondes

X V vs. Li⁺/Li : différence de potentiel par rapport au couple redox du lithium

X%_v : proportion volumique de X% dans un matériau

°C : degré Celsius

“You miss 100% of the shots you don’t take. – Wayne Gretzky”

– Michael Gary Scott

Remerciements

Pour commencer cette thèse, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné dans cette aventure ainsi qu'à mon jury qui a pris et prendra le temps d'évaluer la qualité de mon travail.

En particulier, je souhaiterais exprimer un immense merci à mon directeur de thèse Mickaël Dollé pour son expertise et sa confiance. Mickaël a été et restera un allié exceptionnel dans ma carrière. Dominic Rochefort a également été un incroyable guide, que je souhaiterais remercier plus particulièrement pour sa patience. La liste d'attributs qui font de vous d'excellents chercheurs, directeurs et amis est certainement trop longue pour cette page, donc je conclurai que cela a été un immense plaisir de travailler avec vous.

Matthieu Dubarry n'est intervenu que plus tard dans mon doctorat, mais en a absolument changé le cours en me montrant comment relier électrochimie, statistiques et programmation. Merci pour ton accueil chaleureux au *Hawaii Natural Energy Institute* et pour ton incroyable disponibilité.

David Lepage, Dorian Ciszewski et Thomas Bibienne sont trois collègues et surtout amis loyaux qui ont été instrumentaux dans mes diverses réussites. Mon doctorat aura certainement été très différent sans votre expertise, conseils et bonne humeur.

Corentin Molson et Éva Nicolas sont deux étudiants qui ont commencé comme stagiaires d'été pour devenir des atouts indéniables dans ma réussite, grâce à leur bonne volonté, prises d'initiatives et rigueur.

Arnaud Prébé a été notre collaborateur industriel ; je voudrais te remercier pour ta disponibilité et tes conseils.

Fadwa Ben Amara, ma meilleure amie et épouse. Merci pour *tout*.

Je souhaiterais également remercier ma famille en Europe ainsi que ma belle-famille en Tunisie pour leur soutien et confiance inconditionnelle.

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour tous mes collègues du LCES et Lab Rochefort avec qui j'ai partagé ces 4 dernières années.

Chapitre 1 Introduction

1.1. Enjeux Énergétiques

1.1.1. Causes et problématiques

La machine à vapeur, dont les premières mentions datent du I^{er} siècle de notre ère, a été la source de nombreuses innovations. L'une d'elles, le cylindre à double-action développé par James Watt, où le piston est entraîné en montée et en descente par de la vapeur d'eau, a propulsé cette technologie comme moyen de transport dans les locomotives à vapeur. Ainsi, les nombreuses connexions ferroviaires entre les grandes villes d'Angleterre sont à l'origine de la révolution industrielle au XIX^e siècle, un changement en profondeur de la société où les activités économiques se sont déplacées des champs de la campagne aux usines des villes. Voyant les progrès scientifiques et technologiques rendus possibles par ce nouveau réseau, le monde a suivi l'exemple britannique et s'est industrialisé à son tour. En moins de 200 ans, l'homme a pu se déplacer d'une vitesse de quelques kilomètres par heure à traverser l'océan Atlantique en moins de trois heures. Ces progrès dans le domaine des transports ne représentent qu'une partie de l'amélioration globale de notre qualité de vie qui a un coût énergétique très important, avec une consommation annuelle plus grande de deux ordres de grandeur, pour atteindre 150 PW.h, Figure 1-1.

Cette augmentation exponentielle n'est pas un problème en tant que tel, car la qualité de vie de l'être humain s'en trouve améliorée. Ce sont les sources énergétiques qui représentent un véritable obstacle à un futur pérenne. En effet, aujourd'hui 95% de l'énergie mondiale provient de sources organiques, émettrices de gaz à effet de serre lors de leur combustion, tels que le dioxyde de carbone CO₂, le méthane CH₄ ou encore le protoxyde d'azote N₂O. Ces gaz à effet de serre sont au centre de beaucoup de débats actuels, car ils sont à l'origine d'un important dérèglement climatique mondial. Ce dérèglement s'exprime par une augmentation de la température entraînant la fonte des glaces aux pôles et donc une augmentation du niveau de la mer. Par conséquent, les zones habitables en bord de mer sont prévues de reculer. Enfin, cette fonte des glaces catalyse un réchauffement d'autant plus rapide, car les gaz à effet de serre piégés dans la glace sont libérés dans l'atmosphère.

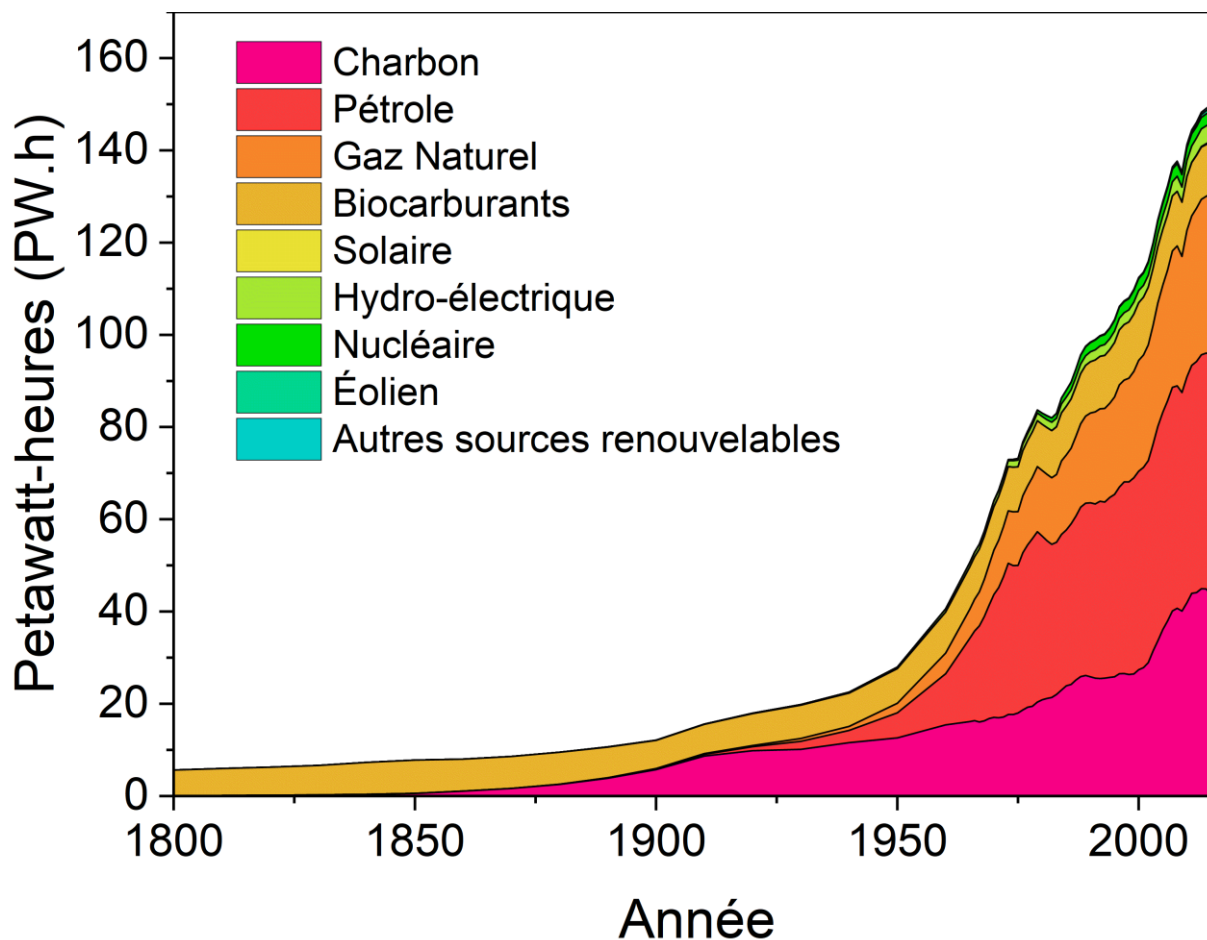


Figure 1-1 : Consommation énergétique mondiale de 1800 à 2017 en petawatt-heures (PW.h). Les différentes sources sont empilées par ordre croissant.¹

Cependant la production d'électricité ne représente que 25 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre, Figure 1-2.² Par exemple, la déforestation pour la production d'huile de palme et l'agriculture intensive représente 24 % des émissions. Le troisième secteur le plus polluant est l'industrie manufacturière avec l'omniprésence du plastique dans nos vies, mais surtout des béton et acier : il est estimé que les surfaces bâties vont doubler en 2060, ce qui équivaut à construire une ville comme New York tous les mois. Du reste, l'énergie utilisée pour éclairer, chauffer ou refroidir ces bâtiments rejette 6 % des gaz à effets de serre mondiaux. Enfin, les transports sont responsables de 14 % des émissions que ce soit par voie routière (75 %), maritime (13 %) ou aérienne (13 %).

Afin de répondre à l'urgence du dérèglement climatique et de limiter l'augmentation de température à moins de 2°C, l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) recommande

d'avoir une balance nulle d'émissions de gaz à effet de serre d'ici 2070, et de commencer à les réduire de 25% dès 2030. Cette diminution doit se faire à travers tous les secteurs décrits à la Figure 1-2, mais également à tous les niveaux de la société. Au niveau individuel, en étant sensible à sa consommation quotidienne, en privilégiant les transports en commun et en consommant des aliments locaux et de saisons tout en réduisant sa consommation de viande. Mais également aux plus hauts niveaux, avec une coopération des États, universités et entreprises pour de la recherche et du développement sur le long terme : une solution unique n'existe pas et nombreuses sont les voies d'amélioration.

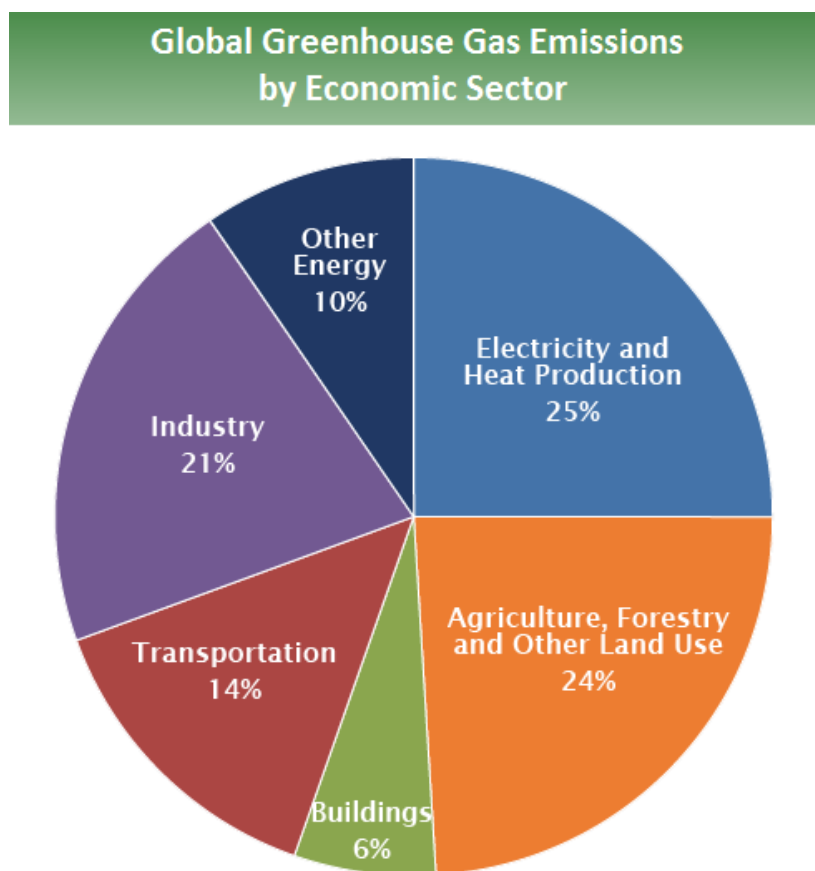


Figure 1-2 : Diagramme représentant la répartition des secteurs émetteurs de gaz à effets de serre à l'échelle mondiale basée sur des données de 2010.²

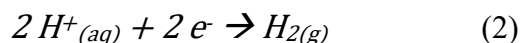
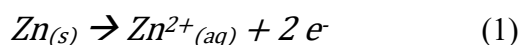
Une de ces solutions pourrait être la popularisation des batteries aux ions lithium. Commercialisées depuis 1991, leurs sécurité, faible densité et très lente autodécharge leur ont

permis de remplacer les dispositifs de stockage existants et de s'ingérer dans notre vie quotidienne. Aujourd'hui, c'est notamment dans le secteur de l'électricité qu'elles pourraient contribuer à atteindre les cibles de l'IPCC. En effet, les batteries aux ions lithium sont d'excellents candidates pour mieux utiliser les énergies renouvelables et intermittentes, en les stockant lorsqu'elles sont disponibles et en les utilisant lorsqu'elles ne le sont plus. De plus, dans le secteur des transports, en concentrant géographiquement les moyens de production de batterie et d'énergie électrique propres (tel que l'hydroélectricité), il devient plus facile et plus économique de traiter les émissions de gaz à effet de serre.

1.1.1. Le stockage électrochimique

1.1.1.1. Principes de base

Une batterie repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique par l'entremise de réactions électrochimiques. Alessandro Volta a formalisé le concept de stockage électrochimique pour la première fois en 1800 en assemblant verticalement une *pile* de disques de zinc et de cuivre séparés par des tissus imbibés d'une solution saline. Essentiellement, l'électrode de zinc métallique $Zn_{(s)}$ s'oxyde et passe en solution sous forme ionique $Zn^{2+}_{(aq)}$ tandis que les protons $H^+_{(aq)}$ de la solution saline se recombinaient à l'électrode de cuivre pour former du dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$, Équations 1 et 2 respectivement et Figure 1-3 :



Les potentiels standards de ces deux réactions sont -0,76 V vs. ENH et 0 V vs. ENH respectivement. Ces réactions sont dites électrochimiques, car elles impliquent l'échange d'électrons e^- , qui se déplacent d'une électrode à l'autre (ici du Zinc vers le Cuivre) par le circuit électronique extérieur ce qui génère un courant électrique et alimente un système électronique. En particulier, comme cette première itération implique la formation de H_2 à la surface d'une des électrodes alors la réaction est irréversible, et ce système de stockage, une pile, n'est pas rechargeable. Enfin, comme le potentiel standard de l'électrode de zinc est inférieur à celui de l'électrode de cuivre, alors elles sont respectivement définies comme *électrode négative* et *électrode positive*.

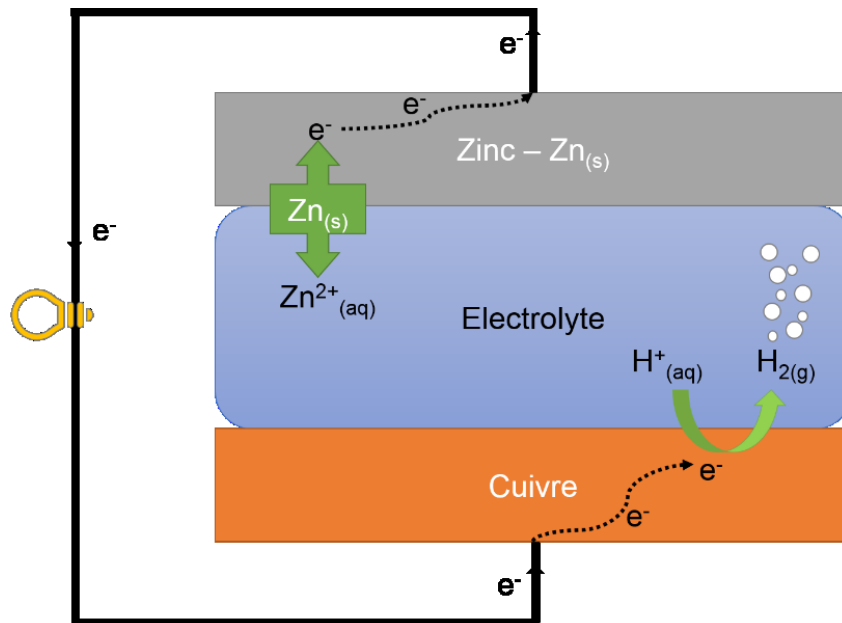


Figure 1-3 : Schéma de fonctionnement de la pile de Volta.

1.1.1.2. Batterie au plomb

Depuis cette invention, le principe général d'une pile est resté le même, mais avec des chimies et architectures différentes. Par exemple, Gaston Plante a inventé le premier système de stockage rechargeable, une batterie, en 1859 autour d'électrodes au plomb et dioxyde de plomb immergées dans un électrolyte aqueux d'acide sulfurique ($2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$). En décharge, l'électrode négative de plomb $\text{Pb}_{(\text{s})}$ s'oxyde pour former du sulfate de plomb $\text{PbSO}_4_{(\text{s})}$ et générer des électrons pendant que l'électrode positive d'oxyde de plomb $\text{PbO}_{(\text{s})}$ se réduit en sulfate de plomb $\text{PbSO}_4_{(\text{s})}$ en produisant de l'eau. Pour recharger la batterie, un courant est appliqué pour faire la réaction inverse. Malgré la toxicité reconnue du plomb, il est très facile de le fondre et le réutiliser. Ce marché très lucratif³ a recyclé plus de 99% des batteries au plomb entre 2012 et 2016 aux États-Unis et en Europe, soit plus de 5 milliards de tonnes. Les batteries au plomb ont cependant quelques inconvénients qui les limitent aux démarreurs de voitures, car leur densité d'énergie est très faible (quelques dizaines de Wh.kg^{-1}), chargent très lentement, et ont une durée de vie utile limitée de 200-300 cycles avec une profondeur de décharge de 100%.

1.1.1.3. Batteries Li-ion

Par rapport au plomb, le lithium est un métal 22 fois moins dense. Sa structure électronique en $1s^2 2s^1$ implique que ses électrons de valence ont une grande énergie pouvant participer facilement à des réactions électrochimiques. Ces propriétés ont ainsi pu être implantées dans les premières batteries aux ions lithium par Michael Stanley Whittingham, qui travaillait pour Exxon pendant les crises pétrolières des années 1970. Ces premiers systèmes étaient construits autour d'une électrode positive de disulfure de titane $TiS_{2(s)}$ et soit de lithium métal pur soit d'un alliage de lithium-aluminium $Li-Al_{(s)}$ à la négative. Le premier choix rendait la batterie très dangereuse à cause de l'électrodépôt de lithium métal à la surface de la négative créant des dendrites qui, une fois en contact avec la positive, court-circuitaient les deux électrodes et causaient feux et explosions. L'utilisation d'un alliage quant à lui entraînait d'importantes expansions volumiques dans la batterie entraînant une très courte durée de vie.

Ces premiers travaux ont déclenché d'importantes avancées et découvertes. John Bannister Goodenough a ainsi développé plusieurs électrodes positives encore utilisées aujourd'hui : l'oxyde de cobalt lithié $LiCoO_2$ présent dans nos appareils électroniques, l'oxyde de manganèse lithié $LiMn_2O_4$ qui propulsait la majorité des véhicules électriques (au moins jusqu'en 2013⁴) et le phosphate de fer lithié $LiFePO_4$ utilisé dans les outils électriques. Enfin, Akira Yoshino a découvert dans les années 1980 que certaines structures de carbone étaient propices à l'insertion et désinsertion des ions lithium, ce qui en fait d'excellents candidats d'électrodes négatives pour remplacer le lithium métal.⁵ Avec la découverte du collecteur de courant en aluminium et la mise au point de batteries cylindriques pour augmenter la densité volumique d'énergie des systèmes de stockage électrochimique, Akira Yoshino représente une des dernières avancées majeures dans le domaine qui ont permis à Sony de commercialiser des batteries Li-ion pour le grand public à partir de 1991. Michael Stanley Whittingham, John Bannister Goodenough et Akira Yoshino sont aujourd'hui les récipiendaires du prix Nobel de chimie 2019 pour leurs contributions au développement des batteries aux ions lithium.

Aujourd'hui, les batteries Li-ion sont partout et alimentent la révolution électronique. Elles permettent par exemple de mettre sur la route des véhicules dont l'empreinte carbone est essentiellement regroupée autour des chaînes de production de batteries et d'énergie électrique,

rendant le traitement des gaz à effets de serre plus simple et efficace. De plus, si la source d'énergie pour recharger les batteries est renouvelable, alors les véhicules électriques sont des alternatives plus propres aux véhicules à combustion interne. Les batteries Li-ion sont également utilisées pour fournir de l'électricité à des habitations lorsque le réseau électrique est en panne, comme dans les pays en voie de développement où ce marché pourrait représenter 50 milliards de dollars annuels d'ici 2025.

En effet, bien que ne représentant pas aujourd'hui la plus grande part de marché avec 16 milliards de dollars, les batteries Li-ion jouissent de la plus grande croissance parmi les systèmes de stockage. En 2016, la moitié des batteries Li-ion produites étaient destinées aux véhicules électriques ; or ces derniers ne représentaient que 2% des ventes d'automobiles dans le monde, avec 1 million d'unités. Bloomberg New Energy Finance prédit une croissance d'un ordre de grandeur en 2025, et qu'un tiers de tous les véhicules circulant en 2040 seront électriques, soit 41 millions d'unités.⁶

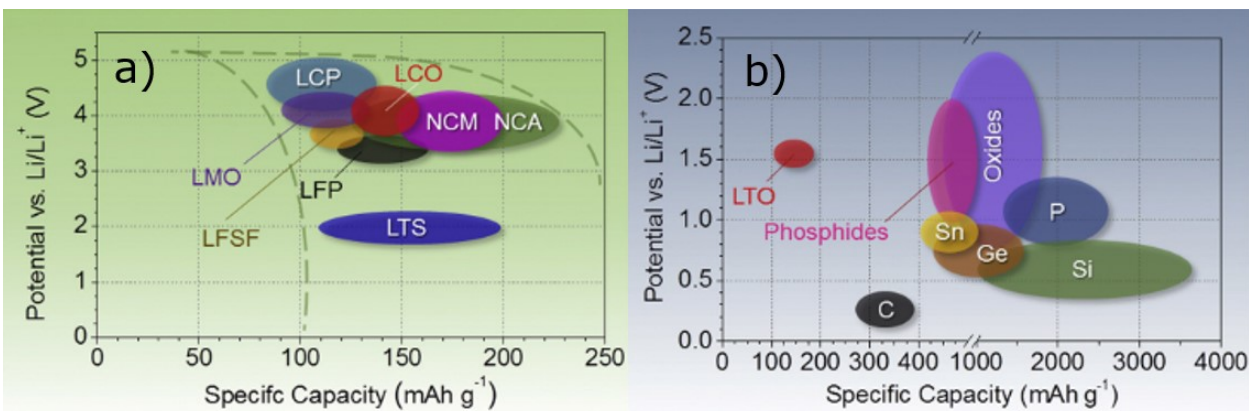
Pour ainsi augmenter l'adoption des batteries Li-ion, de nombreuses initiatives privées et gouvernementales lancent des campagnes ambitieuses pour améliorer leur sécurité ainsi qu'augmenter leurs densité d'énergie, puissance et durée de vie. En parallèle, le California Energy Commission estime que les coûts de fabrication doivent encore être divisés par deux pour atteindre 100 \$/kWh en 2025. Le recyclage permettrait également de réduire l'empreinte carbone des batteries, mais aussi de diminuer les coûts, principalement représenté par le minage et le raffinement des métaux tels que le cobalt. Enfin, certaines équipes et compagnies industrielles recherchent des méthodes de réalisations d'électrodes plus écologiques et moins coûteuses. Avant d'aborder ce dernier point, ce chapitre présentera plus en détail la constitution d'une batterie Li-ion et les différentes limitations qu'il s'impose de surpasser.

1.2. Généralités sur les batteries Li-ion

1.2.1. Quelques grandeurs et définitions

Depuis leur commercialisation en 1991 par Sony pour alimenter des caméscopes, les batteries Li-ion ont continué d'être développées pour diminuer leur coût, améliorer leur sécurité

et généralement augmenter leur densité d'énergie et de puissance disponibles pour le plus grand nombre de cycles possibles. Cette technologie est constituée de 2 électrodes connectées ioniquement par un électrolyte, et reliées électroniquement par un circuit extérieur. Une membrane, souvent un polymère, est généralement ajoutée à l'électrolyte pour assurer une séparation physique entre les 2 électrodes, afin d'empêcher les courts-circuits. Contrairement aux batteries au plomb, les batteries Li-ion reposent sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans une partie de l'électrode : la matière électrochimiquement active (résumée « *matière active* »). La Figure 1-4 rassemble plusieurs matières actives différentes dans un diagramme Potentiel/Capacité spécifique. Le potentiel correspond ici au potentiel moyen d'insertion et désinsertion du lithium dans la matière active, donné par rapport au couple Li^+/Li , qui est défini à -3,04 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Quant à la capacité en abscisse, notée Q et exprimée en ampère.heure par gramme de matière active (A.h/g), simplement, elle est une grandeur décrivant la quantité de charges qu'il est possible de stocker et récupérer dans un système. Elle est généralement normalisée par unité de masse de matière active.



Dans une batterie Li-ion, les deux électrodes sont toujours différentes, et nous les différencions, pour tout système, en fonction de leur potentiel standard : l'électrode qui a le plus haut potentiel U^+ des deux est appelée *électrode positive*, et l'autre dont le potentiel U^- est le

plus bas est naturellement appelée *électrode négative*. La différence de potentiel en application d'une batterie $U_{batterie}$ peut ainsi être définie par l'Équation 3 :

$$U_{batterie} = U^+ - U^- + Z \times i \quad (3)$$

Avec $Z \times i$ la chute ohmique, ou Z est l'impédance du système et i la valeur algébrique du courant servant à charger ($i > 0$) ou décharger ($i < 0$) la batterie. Pour recharger une batterie, il faut lui fournir un travail, sous la forme d'un courant ou d'une différence de potentiel. Ce travail a pour effet d'oxyder l'électrode positive et de réduire l'électrode négative. Ainsi, les ions lithium se désinsèrent de l'électrode positive pour s'insérer à la négative en diffusant et migrant à travers l'électrolyte. Lorsque la batterie se décharge, la réaction est spontanée et les phénomènes décrits sont inversés.

L'énergie impliquée lors de la charge et de la décharge, notée E et exprimée en watt.heure W.h, est l'aire sous la courbe $U=f(Q)$ ou parfois plus simplement par le produit du potentiel moyen de la batterie par sa capacité, Équation 4 :

$$E = E_{batterie} \times Q \quad (4)$$

La puissance quant à elle, notée P et exprimée en watt W, est déterminée en divisant l'énergie par le temps nécessaire pour charger ou décharger la batterie, Équation 5 :

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (5)$$

Ainsi, pour une application à haute énergie, il est préférable d'avoir une électrode positive avec le potentiel le plus élevé possible, et une électrode négative avec le potentiel le plus près possible de 0 V vs. Li^+/Li .

1.2.2. Composants d'une batterie

La matière active est rarement le seul composant d'une électrode. En effet, comme la batterie repose sur des réactions électrochimiques, il est nécessaire de pouvoir transporter les électrons de la matière active au circuit extérieur. Ceci est réalisé par des additifs conducteurs qui existent sous des natures et des formes très différentes. Un polymère apporte quant à lui une cohésion mécanique à l'électrode, assurant que le réseau électronique ou la matière active restent

connecter et ainsi prévenir une perte de capacité. Cette cohésion mécanique est d'ailleurs souvent renforcée par le collecteur de courant qui sert de substrat à l'électrode. Enfin, un contrôle de la porosité est critique pour permettre aux ions lithium de l'électrolyte d'accéder à toute la matière active de l'électrode. Tous ces différents éléments sont identifiés schématiquement à la Figure 1-5.

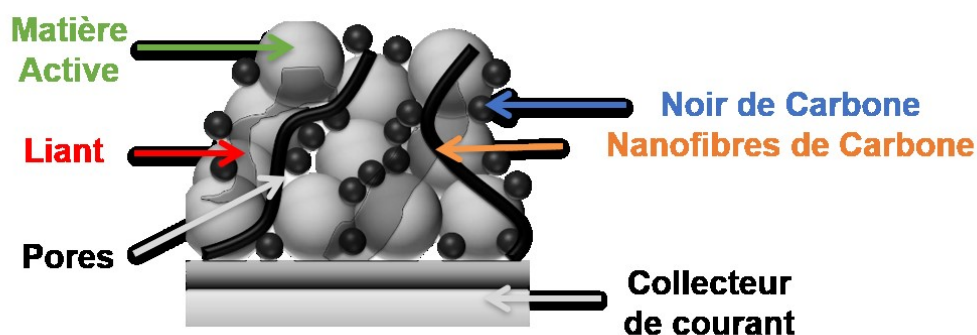


Figure 1-5 : Schéma en coupe d'une électrode composite.

Le reste de cette partie servira à présenter plus en détail les différents constituants d'une batterie qui ont été introduits.

1.2.2.1. Dans une électrode

1.2.2.1.1. Matière active d'électrode négative

Comme mentionné plus haut, une des principales propriétés recherchées dans une électrode négative est un potentiel d'insertion et de désinsertion du lithium le plus proche possible de 0 V vs. Li^+/Li . Ainsi, le lithium métal pur est l'ultime électrode négative, avec une capacité théorique de 3800 mAh/g. Toutefois, comme mentionné précédemment, il présente d'importants risques de formations de dendrites et donc d'explosions de la batterie en cas de court-circuit avec l'électrode positive.

Ces problèmes sont mitigés par l'adoption du carbone graphitique comme électrode négative. L'observation du diagramme Potentiel-Capacité, Figure 1-6, révèle plusieurs plateaux, à 210, 120 et 85 mV vs. Li^+/Li .

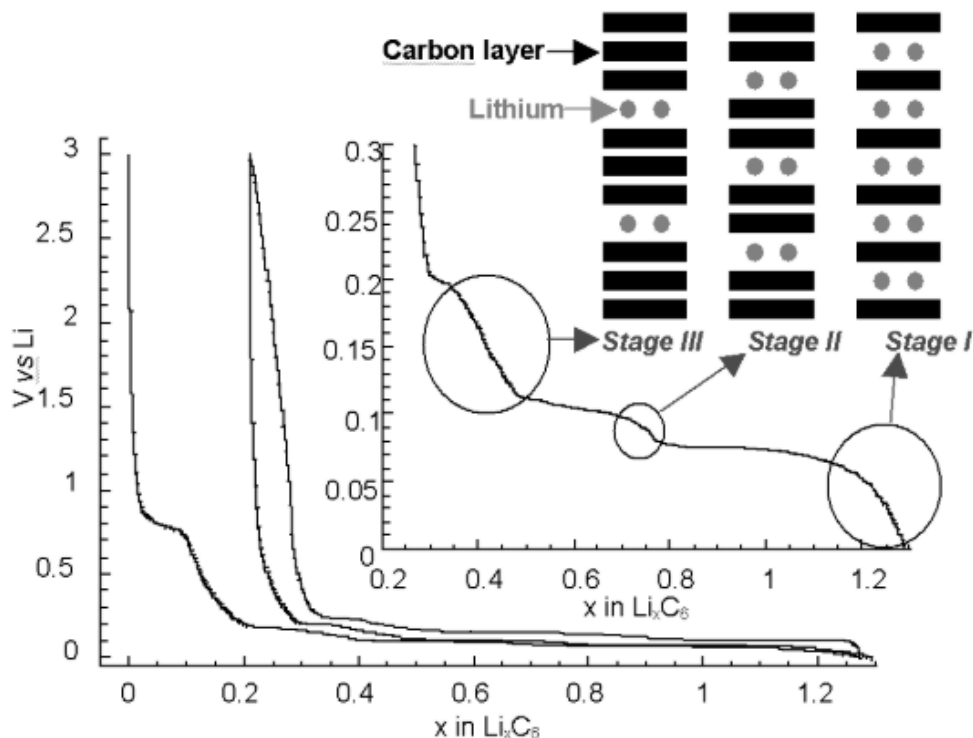


Figure 1-6 : Deux cycles d'une batterie Graphite/Lithium métal.⁸

Ici, un courant constant négatif est d'abord appliqué à la batterie ce qui permet aux ions lithium de s'insérer entre les feuillets du graphite. Cette lithiation de l'électrode négative fait diminuer le potentiel. Il est d'ailleurs possible d'observer trois plateaux, qui correspondent à des phases cristallines stables du graphite. Lorsque la lithiation est maximale, un taux d'un ion lithium pour six carbones est atteint et le potentiel devient nul. La capacité maximale du graphite peut ainsi atteindre 372 mAh.g^{-1} . Un courant positif constant est ensuite appliqué, et la délithiation réversible a lieu jusqu'à ce qu'elle soit complète, à environ $800 \text{ mV vs. Li}^+/\text{Li}$.

Aux potentiels de fonctionnement du graphite la réduction électrochimique irréversible de l'électrolyte forme une couche composite insoluble et résistive à la surface de la négative, la *Solid Electrolyte Interphase* (abrégé SEI), ce qui réduit souvent la capacité de 15 à 20% entre le 1^{er} et le 2^e cycle.⁹ Ce phénomène est souvent contrôlé par l'ajout d'additifs dans l'électrolyte, ou encore en ayant un excès d'électrode négative dans la batterie par rapport à la positive. Cet excès permet également de s'assurer que la quantité de graphite pour insérer du lithium lors de la charge de la batterie est suffisante, car sinon les ions lithium pourraient s'électrodamper à la

surface du graphite, former des dendrites et être la source de feux et d'explosions. Malgré ces limitations, le graphite est présent dans presque toutes les batteries Li-ion du marché.

La majorité des limitations du carbone graphitique peuvent être contournées en augmentant le potentiel de lithiation/délithiation de la négative, au prix d'une perte en énergie. L'oxyde de titane lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (abrégé LTO) est un bon candidat, avec un potentiel d'insertion et désinsertion des ions lithium autour de 1.5 V vs. Li^+/Li , Figure 1-7. Le LTO a une structure cristallographique de type spinelle avec un groupe d'espace $Fd-3m$.¹⁰⁻¹⁶ À température ambiante, seuls les atomes de lithium occupent les sites tétraédriques 8a tandis que les sites octaédriques 16d sont occupés par le lithium et le titane en proportion 1/6 et 5/6 respectivement. L'oxygène occupe quant à lui tous les sites 32e, Figure 1-7. Lors de la lithiation, les ions lithium peuvent alors s'insérer et s'extraire du reste des sites octaédriques 16c et dans les sites tétraédriques 8b et 48f. Cette particularité engendre une expansion volumique de seulement 0,2% pendant la lithiation, et s'observe également par la faible hystérésis entre le potentiel de charge et de décharge.

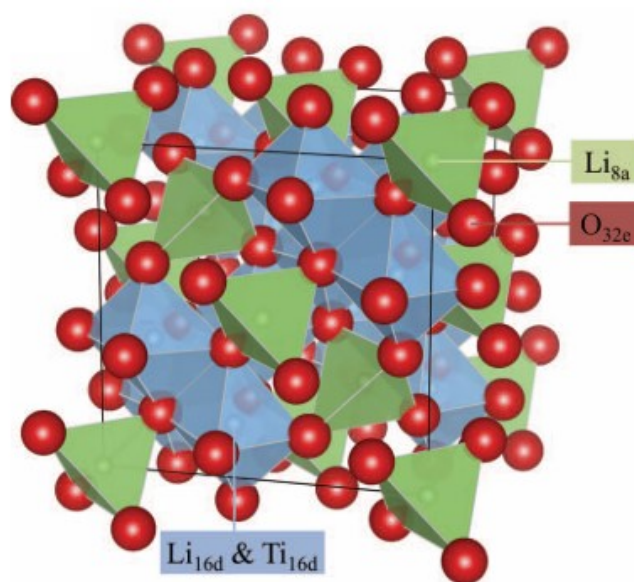


Figure 1-7: Structure cristallographique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Les tétraèdres et octaèdres verts représentent les ions lithium respectivement aux sites 8a et 16d. Les octaèdres bleus représentent les ions titanes et lithium aux sites 16d. Les ions oxygènes aux sites 32e sont représentés par les sphères rouges.¹⁷

Lors de la décharge du LTO, donc de la charge de la batterie, le titane passe d'un état d'oxydation Ti^{4+} à Ti^{3+} et le $Li_4Ti_5O_{12}$ devient du $Li_7Ti_5O_{12}$ de structure cristallographique *rock-salt*.^{18, 19} Lors de la décharge de la batterie, donc de la charge du LTO, le phénomène inverse se produit de façon réversible, Figure 1-8.

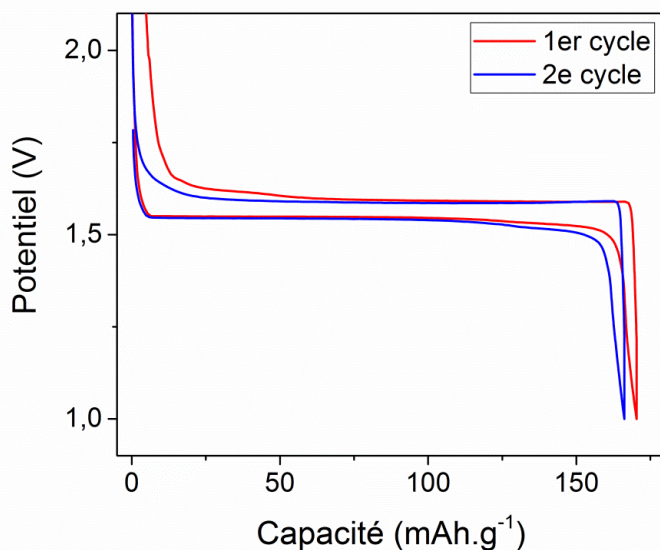


Figure 1-8 : Deux premiers cycles d'une batterie LTO/Lithium métal.

Comparée au carbone graphitique, la capacité gravimétrique du LTO à 175 $mAh.g^{-1}$ est deux fois plus faible. Toutefois, sa capacité volumétrique de 600 $mAh.cm^{-3}$ est presque deux fois plus grande que celle du graphite (380 $mAh.cm^{-3}$), ce qui fait du LTO un excellent choix pour des applications plus compactes. En cas de surdécharge, notamment pour des courants élevés, il est possible de surlithier le LTO en $Li_8Ti_5O_{12}$ dans une structure de type *rock-salt* irréversible.²⁰ L'irréversibilité de cette configuration n'est pas claire encore aujourd'hui : certains chercheurs affirment par exemple que le lithium du $Li_8Ti_5O_{12}$ peut diffuser au sein de la particule pour venir s'insérer dans du $Li_4Ti_5O_{12}$ restant pour reformer le $Li_7Ti_5O_{12}$.²¹

La formation d'une SEI à la surface des électrodes de LTO est de plus en plus reportée. En effet, elle serait partiellement réversible et son épaisseur dépendrait de la nature de l'électrode positive.²²⁻²⁴ En pratique toutefois, le LTO commercial est large de quelques dizaines à centaines de nanomètres de diamètre ce qui en fait un excellent candidat pour des applications de puissance, à défaut d'être exploitable pour des applications requérant une haute densité d'énergie. Couplées à une très faible expansion volumique en cyclage, et une excellente stabilité

thermique, des équipes de chercheurs ont démontré que le LTO est un excellent matériau d'électrodes de puissance avec une très longue durée de vie de plus de 10 000 cycles.^{25, 26}

1.2.2.1.2. Matière active d'électrode positive

Les matières actives d'électrodes positives sont des oxydes métalliques avec une structure cristalline dans laquelle les ions lithium peuvent venir s'insérer et se désinsérer. Ces matières actives représentent une part significative de la recherche dans le domaine des batteries Li-ion pour optimiser leur coût, sécurité et performances électrochimiques en général. Les plus connues et répandues sont des oxydes de métaux de transition lamellaires LiXO_2 , avec X du cobalt Co, nickel Ni, manganèse Mn, voire un mélange de métaux, Tableau 1-1.

Le LiCoO_2 (abrégé LCO) est le matériau de positive le plus connu. Premièrement reporté par John B. Goodenough²⁷ dans les années 1970, il fut ensuite utilisé par Sony dans ses premières batteries Li-ion pour caméscope en 1991. En plus de ses capacités massiques et volumiques relativement élevées, le LCO présente une faible autodécharge, un haut potentiel moyen d'insertion et de désinsertion ainsi qu'une bonne rétention de capacité en cyclage.²⁸ Toutefois, la liaison entre l'oxygène et le cobalt est d'autant plus faible que la température de fonctionnement augmente, avec une température d'emballement thermique de 200°C.^{29, 30} Enfin, comme le cobalt est un métal très dispendieux à extraire et raffiner, et présent dans des régions politiquement instables, la communauté internationale cherche à minimiser son utilisation.

Tableau 1-1 : Potentiel moyen, capacité et énergies spécifiques d'électrodes positives commerciales.^{7, 30, 31}

Potentiel moyen (V vs. Li^+/Li)	3.8	3.3	3.8	3.7	3.4
Densité d'énergie massique (Wh.kg^{-1})	200	150	N/D	220	120
Emballement thermique ($^{\circ}\text{C}$)	200	150	200	190	240

La substitution du cobalt par du nickel ou du manganèse, LiNiO_2 et LiMnO_2 respectivement, est ainsi étudiée. Le premier composé lamellaire est toutefois moins stable que le LCO en plus de la propension du lithium à être substitué par le nickel, bloquant ainsi les chemins de diffusion des ions Li^+ .^{31,32} Le LiMnO_2 quant à lui est moins cher et moins toxique, mais le manganèse (III) Mn^{3+} est soluble dans les électrolytes organiques : l'électrode se décompose ce qui est extrêmement néfaste pour sa durée de vie.³³⁻³⁵ Une alternative plus thermodynamiquement stable est le LiMn_2O_4 qui a une structure cristallographique de type spinelle.³⁶⁻³⁹ Sa meilleure réponse en charge et décharge à des régimes élevés en ont fait un excellent candidat pour propulser les premiers véhicules électriques.⁴

Les problèmes de stabilité de la structure cristallographique, de coût et de dissolution sont mitigés avec le matériau lamellaire $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, abrégé NMC.⁴⁰ Les coefficients x , y et z les plus répandus valent chacun 1/3 (dit NMC 1-1-1), mais une volonté de réduire l'utilisation de cobalt au maximum et d'augmenter l'autonomie des batteries pousse l'industrie vers des composés de type 6-2-2 voire 8-1-1. La dissolution^{41,42} et le coût de ces matériaux, leur réactivité à l'humidité et l'air restent un frein à leur adoption globale, même si leur très haute densité d'énergie en font d'excellents candidats pour des batteries de véhicules électriques comme la Nissan Leaf.

Le $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (NCA) est une autre alternative découverte en 1999 pour stabiliser le matériau de base LCO.⁴³⁻⁴⁵ La raison exacte n'a pas été totalement élucidée, mais l'aluminium est inerte électrochimiquement et semblerait pouvoir stabiliser la structure lamellaire du matériau en évitant une délithiation complète.^{46,47} La rétention de capacité semble toutefois être toujours impactée par les forts courants à des températures élevées.⁴⁸

Pour des applications requérant moins d'énergie, mais une plus grande stabilité, les matériaux polyanioniques se révèlent être de bonnes alternatives. Par exemple, le phosphate de fer lithié LiFePO_4 (abrégé LFP) attire beaucoup d'attention pour son faible coût potentiel dû à l'abondance des matériaux dans la croûte terrestre et à sa faible toxicité. Sa structure cristallographique, Figure 1-9, est de type olivine dans le groupe d'espace $Pnma$. La moitié des sites octaédriques est occupée par le fer et 1/8 par du lithium. Des octaèdres de LiO_6 occupent les arrêtes et s'alternent avec les FeO_6 aux coins selon la direction b . Les plans $a-c$ où se trouvent les atomes de lithium sont reliés à des tétraèdres PO_4 .^{49,50} Ainsi, il a été mis en évidence que la

diffusion des ions lithium dans le LFP se fait selon deux directions : (0 1 0) et (1 0 0).⁵¹ Cette caractéristique rend le LFP très sensible aux défauts de structure vis-à-vis de sa conduction ionique, avec jusqu'à 7% des chemins de diffusions bloqués ayant été reportés.⁵² Ce problème a été résolu en réduisant la taille des particules de LFP, ce qui a aussi permis de réduire la longueur des chemins de diffusion des ions lithium.⁵³

Ici, la liaison covalente P-O diminue l'énergie de la liaison Fe-O par effet inductif ce qui défavorise l'oxydation des ions O^{2-} du matériau en évitant le chevauchement des bandes Fe3d et O2p.⁵⁴⁻⁵⁶ Le LFP est donc un matériau relativement sécuritaire par rapport aux oxydes (tels que LCO...) en particulier à haute température : sa température d'emballement thermique est de 250°C avec une énergie libérée 5 fois plus faible que les matériaux lamellaires.^{30, 57}

Enfin, le LFP souffre d'une très mauvaise conductivité électronique le rendant peu adéquat à des applications de puissance. En 1999, Natalie Ravet de l'Université de Montréal présenta pour la première fois une solution qui propulsa le LFP comme un candidat sérieux pour de nouvelles batteries plus sûres et moins dispendieuses : un recouvrement de carbone conducteur à la surface des particules de matières actives.^{58, 59} L'abréviation LFP sera conservée dans le reste de la thèse pour nommer le matériau composite $LiFePO_4$ recouvert de carbone conducteur.

Comme le LTO, son profil de charge et décharge est un plateau, ici à environ 3,5 V vs. Li^+/Li , Figure 1-10, où le fer passe d'un état d'oxydation (II) à (III) lors de la charge de la batterie (et donc du LFP). Cette oxydation du Fe^{2+} entraîne la délithiation du LFP qui devient du $FePO_4$ lorsque complètement chargé.

Les capacités gravimétriques et volumiques théoriques du LFP sont de 165 mAh.g⁻¹ et 600 mAh.cm⁻³ respectivement. L'excellente stabilité du LFP, ses faibles coût et toxicité et sa résilience aux très hauts courants en font un candidat de choix pour des applications de puissance.^{7, 61} Le couple LFP/LTO a d'ailleurs été documenté comme étant capable de réaliser plus de 20 000 cycles à de très hauts courants avec moins de 10% de perte de sa capacité initiale, même à haute température.^{25, 26} C'est également le seul couple connu qui n'explose pas lorsque perforé par un clou, donc lorsqu'un court-circuit a lieu entre la positive et la négative.⁵⁷

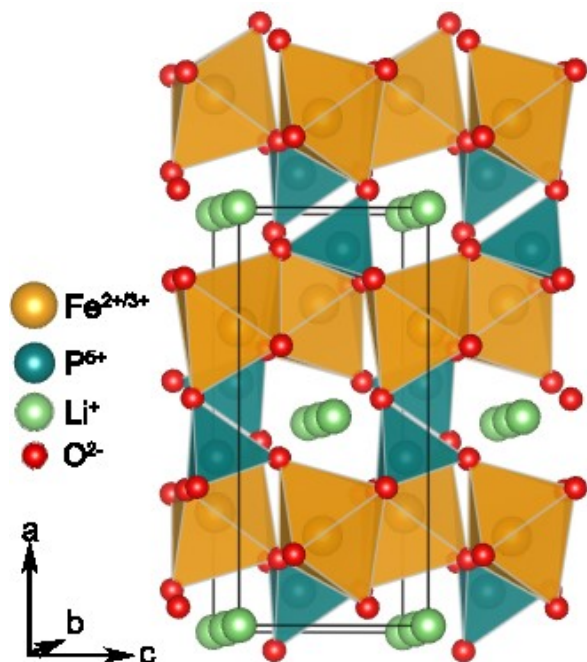


Figure 1-9: Structure cristallographique du LiFePO_4 . Les octaèdres jaunes représentent les ions fer. Les tétraèdres bleus représentent les ions phosphore, et les sphères rouges aux angles sont les ions oxygène. Les ions lithium sont en verts.⁶⁰

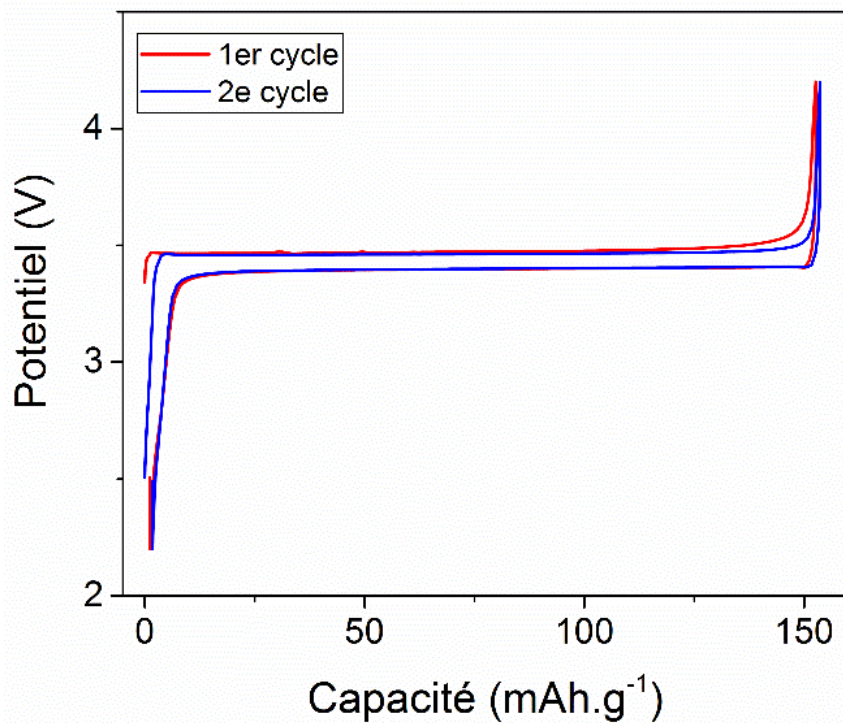


Figure 1-10 : Deux premiers cycles à C/5 d'une batterie LFP/Lithium métal à 30°C.

Le LFP et le LTO ont des conductivités électroniques de l'ordre de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, et l'ajout de conducteurs électroniques dans l'électrode semble nécessaire pour pouvoir utiliser ces matériaux dans des applications de puissances.

1.2.2.1.3. Additifs pour la conduction électronique

Lorsque la batterie est en charge et en décharge, les métaux de transitions de la matière active vont s'oxyder ou se réduire pour compenser la différence de charge due à l'insertion et à la désinsertion des ions lithium dans leur structure. Toutefois, cette réaction redox s'accompagne également de la libération ou capture d'un électron, et il est crucial que ces électrons puissent circuler le plus rapidement possible de la surface de l'électrode jusqu'au circuit extérieur. Plusieurs additifs existent pour que la conduction électronique ne soit pas limitante au fonctionnement de la batterie,⁶²⁻⁶⁴ mais pour des raisons de concision seuls deux seront traités dans cette thèse : le noir de carbone et les nanofibres de carbone, Figure 1-11.

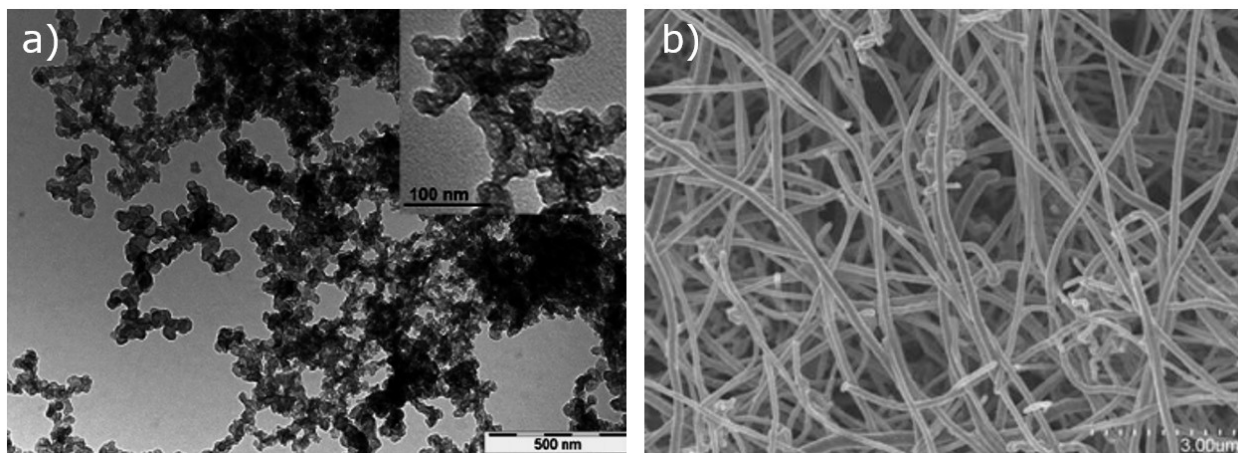


Figure 1-11 : Clichés par Microscopie Electronique à Balayage de a) Noir de Carbone et de b) Nanofibres de carbone.

Le noir de carbone peut s'obtenir par la combustion à très haute température d'un très grand nombre de matières organiques. Il se présente sous la forme de nanoparticules de 50 nm de diamètre, souvent agrégées en chapelets de quelques centaines de nanomètres de long. L'avantage du noir de carbone est donc son très faible coût, son abondance et surtout de pouvoir relier électroniquement deux particules de matière active proches.

Les nanofibres de carbones quant à elles peuvent avoir un diamètre de 50 à 200 nm pour une longueur de 50 à 200 μm . Pour des électrodes de puissance dont l'épaisseur dépasse rarement 100 μm , les nanofibres de carbones sont idéales pour apporter des chemins de conduction électroniques transversaux entre la surface de l'électrode et le collecteur de courant, et latéralement.

Bien que la polarisation soit réduite avec l'ajout de carbones conducteurs, ceux-ci ne participent pas significativement au stockage d'énergie de la batterie (notamment pour les électrodes positives). Il est donc nécessaire d'atteindre un compromis où l'énergie et la puissance sont maximisées avec le minimum d'additifs possible. Ce minimum dépendra également de l'application visée pour le système. En effet, plusieurs études montrent qu'il existe un seuil de percolation électronique, Figure 1-12.⁶⁵⁻⁶⁸

Les charges et décharges d'une batterie sont toujours limitées par la somme de toutes les impédances des phénomènes mis en jeu : transfert de charge, diffusion des ions Li^+ , conductivité électronique... La diffusion d'une espèce dans un milieu étant systématiquement plus lente que celle d'un électron dans un conducteur, il devrait alors être facile de rendre la résistance électronique négligeable face à toutes les autres. En effet, à partir d'une certaine proportion massique de carbones dans une électrode composite, il y a en a assez pour former un réseau électronique continu et omniprésent : c'est le seuil de percolation électronique. Un rendement décroissant sera atteint à partir d'une certaine valeur, où l'augmentation de la conductivité électronique sera beaucoup plus faible avec l'ajout d'additifs carbonés. Toutefois, tout ajout d'additifs carbonés se fait au détriment de la matière active, et un compromis entre énergie et puissance doit être trouvé selon l'application visée par la batterie.

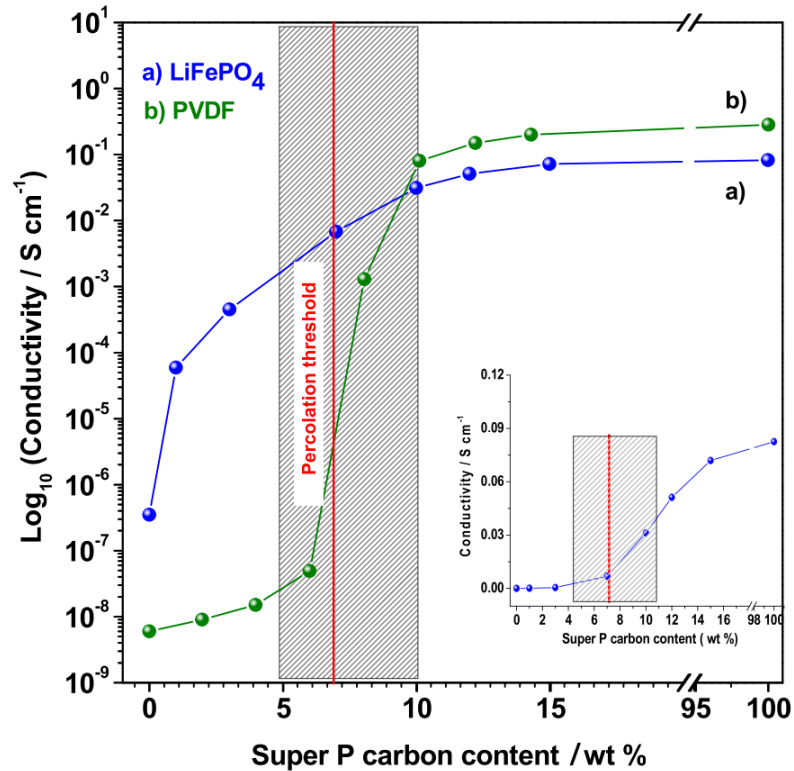


Figure 1-12 : Représentation en Log_{10} des conductivités d'électrodes composites de LFP et PVDF en fonction de la proportion massique de noir de carbone (Super P), calandrées à 4 tonnes. La courbe verte b) est obtenue dans la référence [65]. La figure insérée montre la même conductivité que a) en échelle linéaire.⁶⁶

1.2.2.1.4. Liant

La matière active et les carbones conducteurs sont des poudres de (nano)-particules qui nécessitent une cohésion mécanique pour former une électrode. La façon la plus commune d'y arriver est d'ajouter un polymère lors de la fabrication de l'électrode pour lier les particules entre elles. Grâce à son excellente stabilité chimique et thermique, le poly(1,1-difluoroéthylène) (abrégé de l'anglais *polyvinylidene fluoride*, PVDF) est depuis 1991 le liant le plus utilisé à la fois dans l'industrie et dans la recherche académique, Figure 1-13.

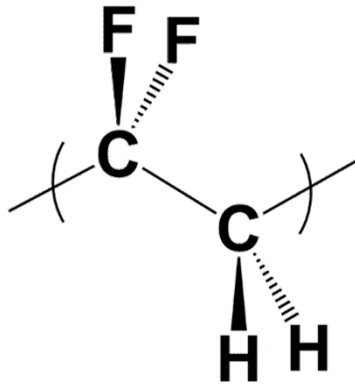


Figure 1-13 : Structure chimique du PVDF.

Comme les carbones conducteurs, le liant ne participe pas directement au stockage de l'énergie de l'électrode ; il convient donc d'en minimiser la proportion tout en s'assurant de la bonne tenue mécanique de l'électrode. La voie de réalisation industrielle pour créer une électrode est de disperser les poudres et dissoudre le polymère liant dans un solvant. Dans le cas du PVDF, ce solvant est le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et il sera discuté dans la troisième partie de ce chapitre. Après un temps de mélange suffisant pour avoir une dispersion homogène, cette suspension, ou *encre* (en référence aux procédés d'imprimerie), est enduite avec une racle sur un collecteur de courant.

1.2.2.1.5. Collecteur de courant

Le collecteur de courant apporte un soutien mécanique supplémentaire à l'électrode, et assure sa connexion avec le circuit extérieur. Un feuillard de cuivre est souvent privilégié pour des électrodes négatives dû à sa stabilité électrochimique entre 0 et 2,7 V vs. Li^+/Li . Du côté des plus hauts potentiels, ce sont des feuillards d'aluminium qui sont généralement employés pour les électrodes positives, car leur fenêtre de stabilité électrochimique se situe entre 0,3 et 4,7 V vs. Li^+/Li . Pour des potentiels plus bas que 300 mV, l'aluminium et le lithium forment un alliage à l'expansion volumique importante. Pour des potentiels au-dessus de leur fenêtre de stabilité, la corrosion du cuivre et de l'aluminium réduit drastiquement la cohésion mécanique de l'électrode et finit par déconnecter la matière active du réseau électronique.

Un autre critère important dans le choix du collecteur de courant est l'adhésion avec l'électrode/le liant. En effet, dans le cas contraire, l'électrode pourrait délaminer ce qui, à

nouveau, déconnecterait la matière active. Des traitements physiques comme la gravure chimique du métal ou son recouvrement par une couche carbonée poreuse sont quelques techniques pour avoir un excellent contact entre l'électrode et le collecteur de courant.

1.2.2.1.6. Porosité et tortuosité de l'électrode

Après l'enduction de l'encre sur le collecteur de courant, il est nécessaire de se débarrasser du solvant pour obtenir une électrode composite. Ce processus laisse place à un volume libre dans l'électrode : la porosité. Celle-ci est nécessaire puisqu'elle sera remplie par l'électrolyte liquide, et permet donc de maximiser la surface d'échange entre les ions Li^+ de l'électrolyte et la matière active de l'électrode. Selon l'application, la porosité peut être plus ou moins grande, Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Avantages et inconvénients d'électrodes poreuses et denses.

<i>Avantages</i>	Matière active très accessible → Favorable à la puissance	Encombrement plus faible → Plus grande densité d'énergie
------------------	--	---

La *porosité* est une grandeur simple à calculer donnant la proportion de volume libre dans l'électrode. Toutefois, elle n'est pas suffisante pour décrire complètement la microstructure d'une électrode composite, Figure 1-14.

Il faut également caractériser la géométrie des pores pour pouvoir comprendre et prévoir les performances d'une électrode, en particulier lors de charges et décharges rapides. En effet, à ces régimes, bien que les ions lithium ne se déplacent pas plus vite ils sont plus nombreux à se déplacer par unité de surface et peuvent s'engorger aux points où les pores sont resserrés, Figure 1-14 pores 2, 3 et 4. Ce goulot d'étranglement augmente alors localement la charge électronique dans l'électrode, et s'il existe trop de bouchons alors le potentiel moyen de l'électrode peut atteindre des valeurs qui favorisent d'autres réactions que seulement l'insertion et la désinsertion des ions lithium. La charge ou la décharge est généralement interrompue avant

que ces potentiels soient atteints, et la batterie demeure dans un état partiellement chargé ou déchargé. En pratique, une période de repos, ou une vitesse de charge/décharge plus lente permet de désengorger les bouchons et d'atteindre un état de charge de la batterie de 100 ou 0%.

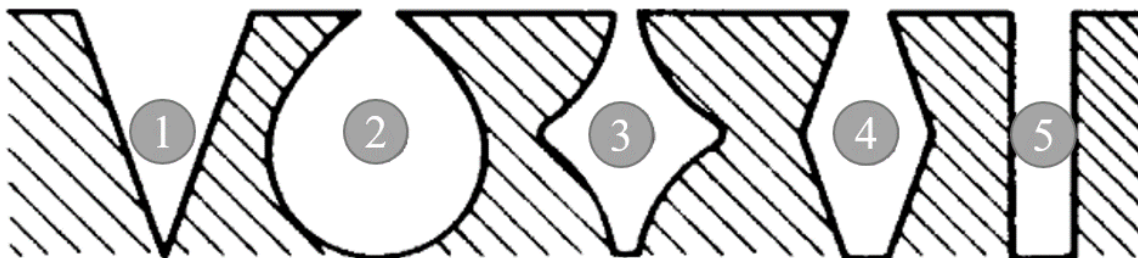


Figure 1-14 : Représentation schématique et très simplifiée de quelques géométries de pores dans une électrode composite. Adapté de [69].

En plus de leurs tailles et formes, la connexion des pores entre eux est une autre propriété relative à leur géométrie qui est très importante pour décrire une électrode. Dans un système idéal, l'électrolyte doit atteindre toute la matière active de l'électrode de façon uniforme. Certaines électrodes sont, par exemple, nanoarchitecturées sous forme de longues colonnes verticales⁷⁰⁻⁷³, mais cela reste un processus encore peu adapté à une production industrielle. Lorsque les électrodes sont enduites, il y existe naturellement des pores traversants qui peuvent transporter des ions lithium de la surface au collecteur de courant, ou encore des pores *tunnels* qui connectent 2 points distincts de la surface de l'électrode. Enfin, certains pores peuvent être complètement isolés des autres, et ne sont donc pas remplis par l'électrolyte. Ce dernier cas est critique, car une partie de la matière active ne sera jamais lithiée ou délithiée, ce qui signifie une perte de capacité par rapport à la valeur théorique prédite par la formulation.

La distribution de taille des pores peut être obtenue par pycnométrie, où un fluide est adsorbé et désorbé à différentes pressions pour rendre compte de la microstructure. En comparant la valeur de porosité totale obtenue avec celle calculée avec des considérations géométriques (voir Chapitre 3), il est possible d'estimer la proportion de volume inaccessible par l'électrolyte. Les fluides en question peuvent être de l'azote gazeux ou du mercure liquide, qui peuvent respectivement mesurer des pores inférieurs à 3 nm ou de 30 nm à plusieurs micromètres.

Enfin, la façon dont les pores sont connectés entre eux est un sujet de très grand intérêt, et est simplement appelée la tortuosité. Cette grandeur décrit la complexité du chemin parcouru par les ions lithium (L_p) par rapport au chemin à vol d'oiseau (L_{cv}), sans obstacle, Figure 1-15. Parfois, la tortuosité est décrite par le nombre de Mac Mullin, qui est une grandeur adimensionnelle. En normalisant la tortuosité par la porosité, le nombre de Mac Mullin devient un meilleur indicateur pour comparer des électrodes différentes. Le *Chapitre 2 Partie 6* décrit ces équations avec plus de détails.

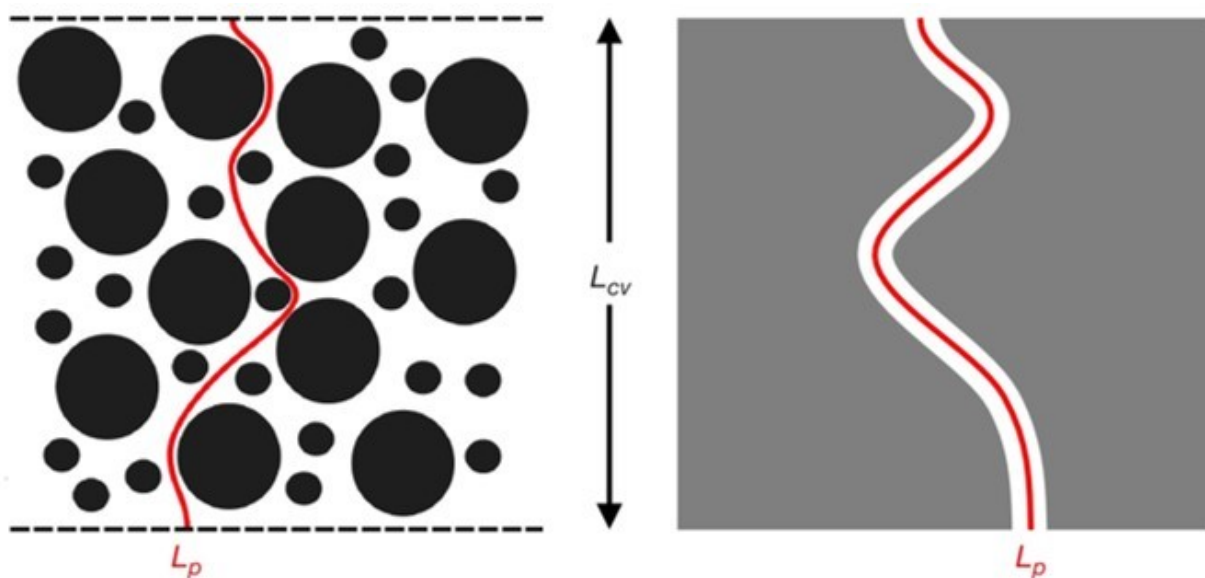


Figure 1-15 : Représentation schématique de la tortuosité L_p empruntée par un ion Li^+ dans une électrode par rapport au chemin sans obstacle L_{cv} .⁷⁴

Un système complètement passant, comme des nanotiges verticales, aurait une tortuosité de 1. À l'inverse, la tortuosité pour atteindre un pore isolé vaudrait $+\infty$. En pratique toutefois, il n'y a pas de consensus pour mesurer la tortuosité. Par exemple, dans sa forme la plus simple, elle est le rapport entre le chemin parcouru et le chemin sans obstacle. Des chercheurs ont alors simplement fait passer des ions Li^+ à travers des membranes autosupportées par des applications successives et croissantes de courants positifs et négatifs. Des formules permettent ensuite de relier les potentiels mesurés lors de l'application de courant ou de la relaxation avec la tortuosité.⁷⁵⁻⁷⁸ Cependant, bien que la technique soit triviale et intuitive, elle requiert de réaliser des électrodes sans collecteur de courant, ce qui est impossible avec certaines formulations.

D'autres équipes reconstruisent un volume depuis des clichés obtenus par tomographie à rayons X, et estiment statistiquement la valeur de la tortuosité. Cette technique a toutefois été démontrée comme sous-estimant les valeurs,⁷⁹ en partie car le liant qui entoure chaque particule n'est pas discernable de la porosité, mais également, car il n'est pas possible aujourd'hui d'avoir une résolution d'un nanomètre sur une épaisseur de quelques dizaines de micromètres.

Enfin, une équipe allemande menée par Gasteiger a développé un modèle et une méthode pour calculer la tortuosité à partir de mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).⁸⁰⁻⁸² Avec un électrolyte dépourvu d'ion lithium, les oscillations de potentiels à différentes fréquences permettent d'adsorber et désorber l'électrolyte sur toute la surface développée de l'électrode. Les auteurs ont par ailleurs démontré la précision de cette méthode en l'appliquant sur un système analogue de billes d'acier inoxydable dans un cylindre en verre. Connaissant la géométrie et la quantité de bille, la tortuosité a pu être calculée mathématiquement par la relation de Bruggeman et comparée à la mesure par SIE avec une erreur de 3%. Cette erreur a été attribuée aux effets de bords entre les billes et le contenant.⁷⁹

1.2.2.2. Électrolyte et séparateurs

L'électrolyte est le milieu permettant aux ions lithium de diffuser d'une électrode à l'autre lors de la charge et la décharge de la batterie. Il est généralement liquide : un sel de lithium est dissout dans un solvant, ou mélange de solvants. Le hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le perchlorate de lithium LiClO_4 ou encore le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium LiTFSI , Figure 1-16abc, sont les sels de lithium les plus connus. Les solvants quant à eux peuvent être des carbonates comme carbonate d'éthylène EC ou le carbonate de diéthyle DEC, aqueux ou des liquides ioniques comme le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium EMI avec l'anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide TSFI, Figure 1-16def.

Des batteries de nouvelles générations sont actuellement en voie de développement, avec la particularité d'avoir un électrolyte solide ou gélifié, de nature céramique ou polymérique. Cette propriété a pour le moment un effet néfaste sur la conductivité des ions lithium, et n'est pas encore adaptée à des applications de haute puissance. Au contraire, les électrolytes liquides

à base de solvants carbonatés ont une conductivité ionique d'environ 10 mS.cm^{-1} qui fait d'eux les plus utilisés dans les batteries commerciales.⁸³

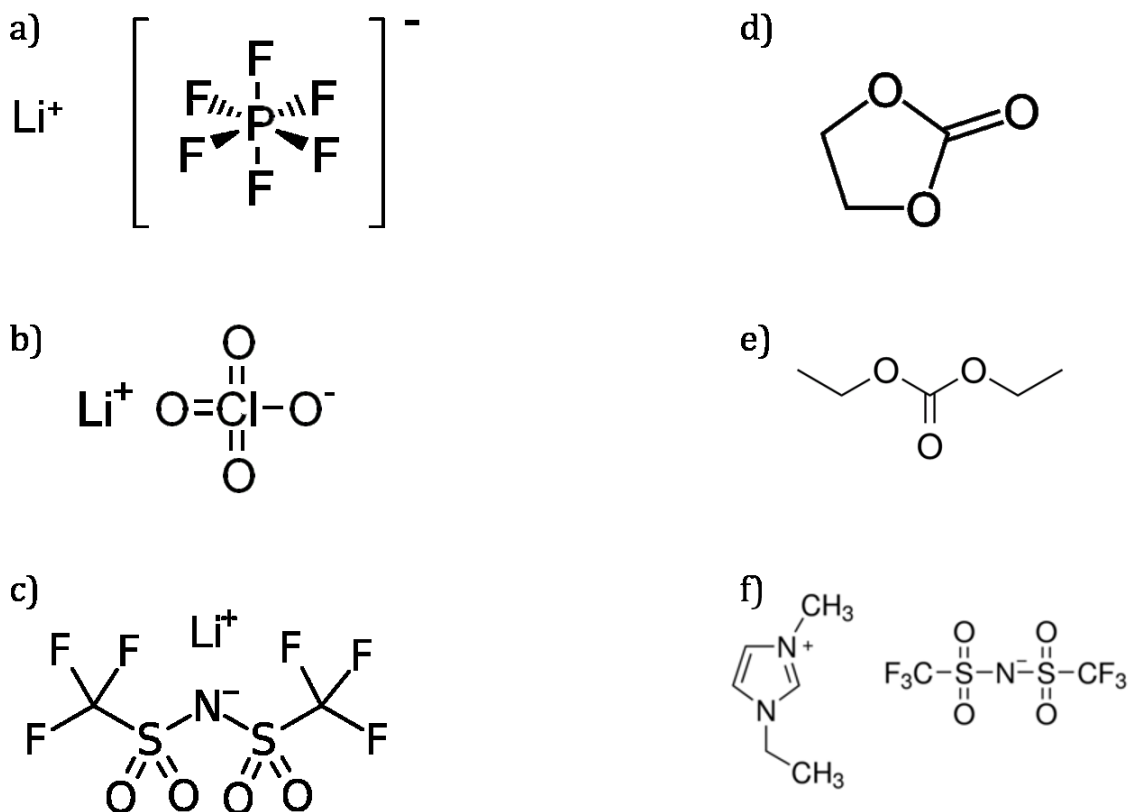


Figure 1-16 : Structure chimique du a) LiPF_6 , b) LiClO_4 , c) LiTFSI , d) EC, e) DEC et f) EMI^+ TFSI $^-$.

Enfin, pour des raisons d'encombrements, les électrodes sont positionnées le plus près possible l'une de l'autre. Pour empêcher les courts-circuits, un séparateur est utilisé. C'est généralement une membrane très fine et poreuse pour être perméable à l'électrolyte. L'isolation électronique est quant à elle obtenue en choisissant un polymère pour remplir le rôle de séparateur, *p. ex.* le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) voire une membrane composée d'une ou plusieurs couches de PP et PE. Un traitement de surface est parfois réalisé pour améliorer la mouillabilité de la membrane avec l'électrolyte et empêcher la croissance de dendrites.

1.3. Confection et formulation d'électrodes

La façon la plus rapide et maîtrisée de faire des électrodes est par enduction, un procédé très largement utilisé dans l'industrie ainsi que dans le milieu académique. Cela commence par mélanger les différents composés de l'électrode, puis la suspension est répandue sur un substrat avant d'être séchée pour créer la porosité.

1.3.1. L'encre

Une électrode est un matériau composite d'une épaisseur de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Pour obtenir un film homogène sur toute sa longueur (jusqu'à des kilomètres dans l'industrie), il est crucial que le mélange initial le soit également, mais aussi que le procédé n'introduise pas d'hétérogénéité.

La matière active et les carbones conducteurs se présentent sous forme de poudres et sont les composants principaux d'une électrode. Leur énergie de surface, leur distribution de taille et leur charge ont un impact très important sur l'arrangement qu'ils prendront dans le produit final. Le liant polymérique est quant à lui ajouté pour garantir un réseau robuste au système chimique que forment les poudres. Un solvant est ajouté lors de la formulation pour représenter environ 90% volumique de la dispersion ; ce milieu continu permet aux poudres d'être correctement dispersées pour avoir une suspension homogène. De plus, le solvant doit dissoudre le polymère liant, ce qui permet d'homogénéiser d'autant plus le mélange. Une agitation énergétique, et parfois longue de quelques heures, garantit que les agglomérats secs de poudres soient cassés et que toutes les particules secondaires restantes soient enrobées de liant. Par analogie au domaine de l'imprimerie et en vertu de sa couleur noire due aux carbones, la suspension est appelée une *encre*.

Généralement, la composition d'une électrode est donnée en pourcentage massique représenté par chaque constituant, noté %_w. Par exemple, une formulation commune de la littérature contient 80%_w de matière active, 10%_w de C65 et 10%_w de PVDF.

1.3.2. L'enduction

L'enduction est un procédé simple et peu coûteux pour former des films composites d'un millimètre ou moins. L'encre est appliquée sur le collecteur de courant par l'intermédiaire d'une racle qui se déplace relativement au substrat et dont la distance de l'un par rapport à l'autre définit l'épaisseur de l'électrode, Figure 1-17.

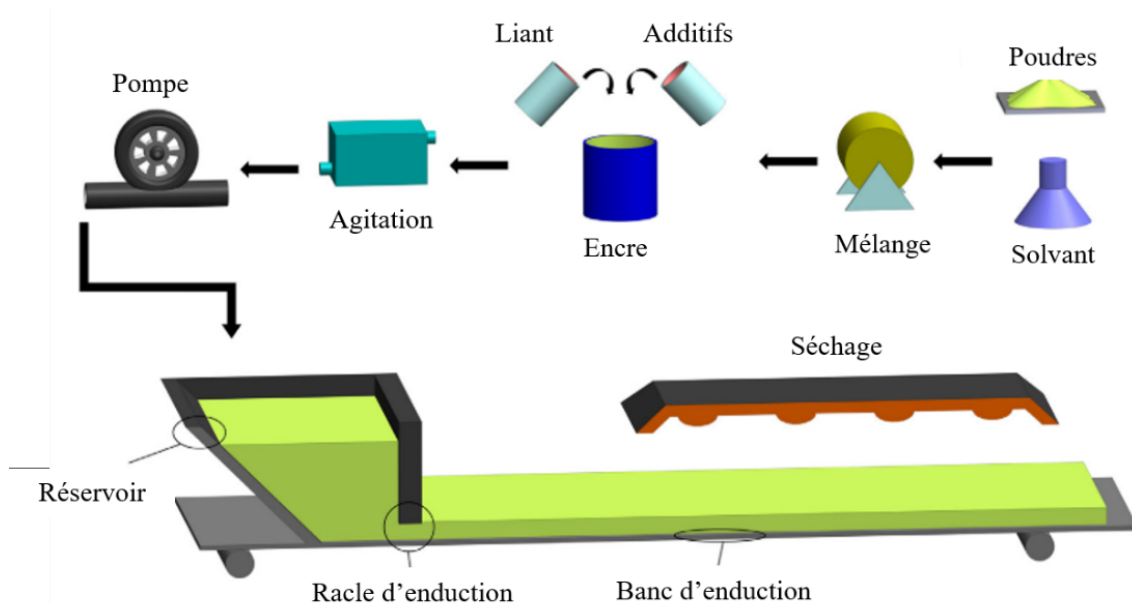


Figure 1-17 : Schéma du procédé d'enduction dans l'industrie. Adapté de [84].

Comme mentionné plus haut, il est impératif que l'homogénéité de la suspension ne soit pas altérée par le procédé. Cela peut être assuré par un comportement rhéologique particulier de l'encre, *c.-à-d.* comment le fluide réagit sous des contraintes mécaniques. Plusieurs grandeurs physiques sont utilisées pour décrire une encre, et la viscosité en est une. Celle-ci peut en effet avoir trois comportements différents lorsqu'une force de cisaillement externe est appliquée au fluide. Le premier est une dépendance linéaire, et le fluide est qualifié de *newtonien*. C'est le cas de l'eau en conditions normales de pression et température par exemple. Suivent ensuite deux cas plus complexes et non linéaires, faisant des systèmes étudiés des *fluides non newtoniens*. Dans un premier cas, la viscosité du mélange *rhéoépaississant* peut augmenter plus que linéairement par rapport aux forces de cisaillement. Autrement dit, le fluide peut sembler liquide au repos et durcit comme un solide avec des contraintes mécaniques externes croissantes. C'est par exemple le cas du mélange eau/amidon de maïs. À l'inverse, un fluide *rhéofluidifiant*,

comme de la peinture ou du sable mouillé, se comporte comme un solide au repos, mais s'étale très facilement sous des contraintes extérieures.

Les encres en particulier doivent donc avoir un comportement rhéofluidifiant. Cela leur permet de conserver une dispersion de particules homogène lorsqu'elles sont au repos, *c.-à-d.* empêcher la sédimentation des particules plus lourdes de matière active dans le réservoir ou pendant le séchage. De plus, cette propriété permet d'obtenir des films de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur, car l'encre garde la largeur imposée par la racle et ne s'écoule pas latéralement.

1.3.3. Problématiques

L'enduction est un procédé très simple et maîtrisé pour faire des films composites minces comme des électrodes de batterie. Néanmoins, 90%_v est une énorme quantité de solvant en termes de coût, mais également en quantité à évaporer lors du séchage. De plus, quand celui-ci est cancérigène, mutagène et reprotoxique, il est d'autant plus critique de mettre en place des normes de sécurité dispendieuses tout au long de la chaîne de fabrication de l'électrode pour protéger le personnel, mais aussi l'environnement.

Le PVDF est le liant le plus commun, et se dissout le mieux dans le NMP, un solvant organique très toxique. Des alternatives sont toutefois recherchées pour formuler les électrodes par voie aqueuse, liée par du carboxyméthylcellulose CMC (qui est aussi utilisé comme épaississant dans l'industrie agroalimentaire) ou par du caoutchouc de styrène-butadiène SBR. Utiliser de l'eau comme solvant présente toutefois des défis importants à relever.

Par exemple, l'eau est un milieu favorisant grandement la corrosion des métaux, en particulier à haute température. Le collecteur de courant, ainsi que les métaux de transitions de la matière active, peuvent alors être oxydés après l'enduction et pendant le séchage, qui se fait souvent de 70 à 100°C. Le collecteur de courant servant de substrat, une perte d'intégrité structurelle entraînerait une déconnexion de parties de l'électrode. Pour la matière active d'électrode positive, comme l'insertion et désinsertion des ions lithium se fait par la réduction et l'oxydation des métaux de transitions, alors une oxydation pendant la formulation entraînerait une perte irréversible de capacité. Un autre problème de la formulation aqueuse est la grande

hydrophobicité des structures carbonées qui entrainerait une dispersion non uniforme dans l'encre, et donc un réseau électronique qui n'est pas continu. Ceci peut être résolu par l'ajout d'un surfactant dans l'encre en faible quantité. Toutefois, la phase de séchage ne peut pas retirer cet additif qui se retrouvera donc dans le produit final, et dont la stabilité électrochimique doit être supérieure à tous les autres composants de la batterie.

Devant les coûts et difficultés liés aux solvants, des équipes de chercheurs se sont détournées de l'enduction pour complètement les éliminer de la chaîne de production. L'extrusion de poudres est ainsi un nouveau procédé de réalisation d'électrodes qui remplacent le solvant liquide par un polymère. En effet, un milieu continu pendant le mélange est toujours nécessaire pour permettre de casser les agglomérats de poudres et obtenir une dispersion uniforme des matériaux. Pour atteindre une viscosité qui permet cette homogénéisation, le mélange se fait à des températures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère qui constitue la matrice principale, Figure 1-18. Ce dernier doit ensuite être retiré de l'électrode. Dans la littérature récente, cette étape passe par l'immersion successive de l'électrode dans des solvants à haute température.⁸⁵ L'avantage environnemental du procédé demeure donc discutable.

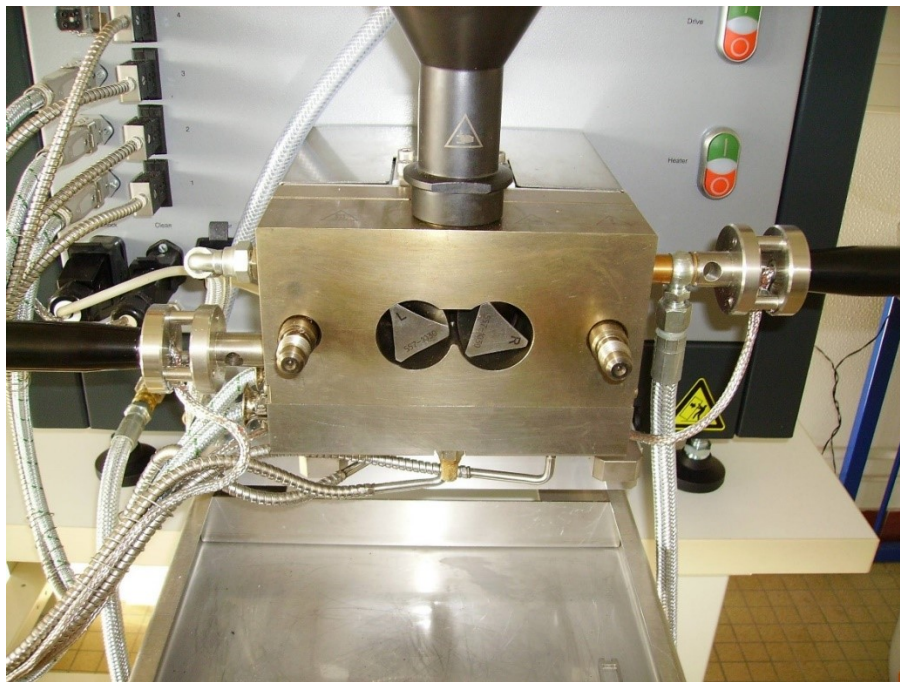


Figure 1-18 : Photo de l'intérieur d'un mélangeur interne. Les rotors triangulaires servent à apporter une force de cisaillement au mélange pendant que l'enceinte en acier est chauffée.

1.4. Objectifs et Méthodologie

Ma thèse s'inscrit dans un projet global avec un partenaire industriel qui a pour but d'adresser les différentes problématiques liées à la sécurité et toxicité des batteries présentées plus haut, en délivrant des électrodes de haute puissance et d'une durée de vie de 15 000 cycles. Hutchinson S.A. a ainsi développé son expertise en plasturgie et mise en forme de polymère pour proposer une nouvelle façon de réaliser des électrodes par extrusion de poudres. Ici, la matrice polymérique principale est simplement dégradée thermiquement en CO₂ et H₂O, laissant place à une porosité. En absence de solvant couteux et toxique à évaporer et récupérer, ce nouveau procédé de formulation sec est moins toxique, moins énergivore et est donc 15 % moins couteux que l'enduction. Enfin, en raison des forces de cisaillement qui permettent le mélange, il n'est plus possible d'utiliser le PVDF comme liant : il manque d'élasticité, *c.-à-d.* 50 % d'élongation à la rupture, et il n'est pas désirable d'avoir un composé fluoré dans un système qui peut le dégrader et mener à la formation d'acide fluorhydrique HF en présence d'eau, HF étant un composé hautement corrosif et nocif.

Mon projet de doctorat vise à prouver la possibilité d'utiliser un élastomère thermoplastique comme liant dans une batterie Li-ion soumise à de hauts courants. Toutefois, au début du projet, de nombreuses voies d'amélioration restaient à être développées sur le nouveau procédé, qui manquait de reproductibilité et fiabilité par rapport à l'enduction. J'ai donc étudié un nouveau polymère principalement par enduction, en supposant que si le système maîtrisé est stable, alors l'adaptation au procédé par extrusion est possible. J'ai commencé par identifier ce qui fait qu'un polymère est un bon liant, et l'ai validé en complexifiant le système, d'une membrane de polymère pur à une électrode complète. À chaque étape, l'élastomère est comparé à un système équivalent où il est remplacé par du PVDF, polymère standardisé par l'industrie et la recherche scientifique. Pour réaliser une électrode complète, les matériaux actifs LFP et LTO ont été choisis pour leur très grande stabilité, faible toxicité et leur possibilité de cycler plus d'une dizaine de milliers de fois sous de hauts courants avec une perte minimale de capacité. Ce choix de matériaux très stables permet en plus de ne pas les considérer comme cause de défaillance de la batterie, et de pouvoir se concentrer sur les limites de l'élastomère et du nouveau procédé. Enfin, pour repousser les limitations du système dues à la polarisation, deux types de carbones conducteurs ont été ajoutés : du noir de carbone et des nanofibres de

carbone. Cette validation a fait l'objet d'un article scientifique, que le lecteur pourra trouver au Chapitre 3 de cette thèse.

La compatibilité de l'élastomère dans une batterie à haute puissance a ainsi été prouvée sur une seule formulation, sans savoir si celle-ci était optimale pour un fonctionnement de haute puissance. Des plans d'expériences ont alors été mis en place pour identifier l'importance de chaque composant de l'électrode par rapport à différentes grandeurs expérimentales, telles que la puissance maximale ou la tortuosité. De cette manière, les meilleures formulations peuvent être réalisées par voie sèche, et comparées aux électrodes enduites. La méthodologie des plans d'expériences appliquée à la formulation d'électrode a été publiée et constitue le Chapitre 4 de cette thèse. L'analyse et les conclusions de ces plans, pour chaque matière active, ont également été soumises pour publication et sont disponibles au Chapitre 5. Le Chapitre 6 décrit les différences électrochimiques et microstructurales entre des électrodes enduites et des électrodes extrudées. Une conclusion ainsi que les perspectives pour aller plus loin dans ces études se trouveront à la fin de ce manuscrit, au Chapitre 7.

1.5. Références

1. Smil, V. Global primary energy consumption. <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources> (accessed 20th, November 2019).
2. Edenhofer, O.; Pichs-Madruga, R.; Sokona, Y.; Minx, J. C.; Kadner, S.; Seyboth, K.; Adler, A.; Baum, I.; Brunner, S.; Eickemeier, P.; Kriemann, B.; Savolainen, J.; Schlömer, S.; Stechow, C. v.; Zwickel, T. *Climate Change 2014 - Mitigation of Climate Change - Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press, 2014; p 1454.
3. International, B. C. *National Recycling Rate Study*; https://cdn.ymaws.com/batterycouncil.org/resource/resmgr/Recycling_Rate/BCI_201212-17_FinalRecycling.pdf, 2017.
4. Young, K.; Wang, C.; Wang, L. Y.; Strunz, K., Electric Vehicle Battery Technologies. In *Electric Vehicle Integration into Modern Power Networks*, Garcia-Valle, R.; Peças Lopes, J. A., Eds. Springer New York: New York, NY, 2013; pp 15-56.

5. Yoshino, A., The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (24), 5798-5800.
6. McKerracher, C. Electric Vehicle Outlook. <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/> (accessed 11-11).
7. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252-264.
8. Beguin, F.; Flahaut, E.; Linares-Solano, A.; Pinson, J., Surface properties, porosity, chemical and electrochemical applications. **2019**, *677*, 495-549.
9. Zheng, T. A. O.; Dahn, J. R., Chapter 11 - Applications of Carbon in Lithium-Ion Batteries. In *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Burchell, T. D., Ed. Elsevier Science Ltd: Oxford, 1999; pp 341-387.
10. 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. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142* (5), 1431-1435.
11. Murphy, D. W.; Cava, R. J.; Zahurak, S. M.; Santoro, A., Ternary Li_xTiO_2 phases from insertion reactions. *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 413-417.
12. Colbow, K. M.; Dahn, J. R.; Haering, R. R., Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_4$. *Journal of Power Sources* **1989**, *26* (3), 397-402.
13. Harrison, M. R.; Edwards, P. P.; Goodenough, J. B., Localized moments in the superconducting $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel system. *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *54* (2), 136-155.
14. Mosa, J.; Vélez, J. F.; Lorite, I.; Arconada, N.; Aparicio, M., Film-shaped sol-gel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode for lithium-ion microbatteries. *Journal of Power Sources* **2012**, *205*, 491-494.
15. Leonidov, I. A.; Leonidova, O. N.; Perelyaeva, L. A.; Samigullina, R. F.; Kovyazina, S. A.; Patrakeev, M. V., Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Physics of the Solid State* **2003**, *45* (11), 2183-2188.
16. Allen, J. L.; Jow, T. R.; Wolfenstine, J., Low temperature performance of nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* **2006**, *159* (2), 1340-1345.

17. Tsai, P.-C.; Lin, S.-k., Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Defect Spinel for Li Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, A439-A444.
18. Ganapathy, S.; Vasileiadis, A.; Heringa, J. R.; Wagemaker, M., The Fine Line between a Two-Phase and Solid-Solution Phase Transformation and Highly Mobile Phase Interfaces in Spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (9), 1601781.
19. Vasileiadis, A.; Klerk, N. J. J. d.; Smith, R. B.; Ganapathy, S.; Harks, P. P. R. M. L.; Bazant, M. Z.; Wagemaker, M., Toward Optimal Performance and In-Depth Understanding of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrodes through Phase Field Modeling. *Advanced Functional Materials* **2018**, *0* (0), 1705992.
20. Han, C.; He, Y.-B.; Wang, S.; Wang, C.; Du, H.; Qin, X.; Lin, Z.; Li, B.; Kang, F., Large Polarization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithiated to 0 V at Large Charge/Discharge Rates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (29), 18788-18796.
21. Liu, H.; Zhu, Z.; Huang, J.; He, X.; Chen, Y.; Zhang, R.; Lin, R.; Li, Y.; Yu, S.; Xing, X.; Yan, Q.; Li, X.; Frost, M. J.; An, K.; Feng, J.; Kostecki, R.; Xin, H.; Ong, S. P.; Liu, P., Elucidating the Limit of Li Insertion into the Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *ACS Materials Letters* **2019**, *1* (1), 96-102.
22. Gauthier, N.; Courrèges, C.; Goubault, L.; Demeaux, J.; Tessier, C.; Martinez, H., Influence of the Positive Electrode on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (13), A2925-A2934.
23. Song, M.-S.; Benayad, A.; Choi, Y.-M.; Park, K.-S., Does $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity. *Chemical Communications* **2012**, *48* (4), 516-518.
24. Song, M.-S.; Kim, R.-H.; Baek, S.-W.; Lee, K.-S.; Park, K.; Benayad, A., Is $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion batteries? Reactivity between the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode and electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (3), 631-636.
25. 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. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (8), 3949-3954.

26. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Trottier, J.; Hamel-Paquet, J.; Gariépy, V.; Galoutov, K.; Hovington, P.; Mauger, A.; Groult, H.; Julien, C. M., An improved high-power battery with increased thermal operating range: C–LiFePO₄//C–Li₄Ti₅O₁₂. *Journal of Power Sources* **2012**, *216*, 192-200.
27. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; 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.
28. Du Pasquier, A.; Plitz, I.; Menocal, S.; Amatucci, G., A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *Journal of Power Sources* **2003**, *115* (1), 171-178.
29. Dahn, J. R.; Fuller, E. W.; Obrovac, M.; von Sacken, U., Thermal stability of Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ and λ-MnO₂ and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ionics* **1994**, *69* (3), 265-270.
30. Doughty, D. H.; Roth, E. P., A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *The Electrochemical Society Interface* **2012**, *21* (2), 37-44.
31. Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; Yamaki, J.-i., Thermal behavior of Li_{1-y}NiO₂ and the decomposition mechanism. *Solid State Ionics* **1998**, *109* (3), 295-302.
32. Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C., Optimization of the Composition of the Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (4), 1168-1175.
33. Tu, J.; Zhao, X. B.; Cao, G. S.; Zhuang, D. G.; Zhu, T. J.; Tu, J. P., Enhanced cycling stability of LiMn₂O₄ by surface modification with melting impregnation method. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (28), 6456-6462.
34. Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Garche, J., Aging mechanisms of lithium cathode materials. *Journal of Power Sources* **2004**, *127* (1), 58-64.
35. Gowda, S. R.; Gallagher, K. G.; Croy, J. R.; Bettge, M.; Thackeray, M. M.; Balasubramanian, M., Oxidation state of cross-over manganese species on the graphite electrode of lithium-ion cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (15), 6898-6902.
36. Lanz, M.; Kormann, C.; Steininger, H.; Heil, G.; Haas, O.; Novák, P., Large-Agglomerate-Size Lithium Manganese Oxide Spinel with High Rate Capability for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147* (11), 3997-4000.

37. Du Pasquier, A.; Blyr, A.; Courjal, P.; Larcher, D.; Amatucci, G.; Gérard, B.; Tarascon, J. M., Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146* (2), 428-436.
38. Thackeray, M. M., Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry* **1997**, *25* (1), 1-71.
39. Thackeray, M. M.; Shao-Horn, Y.; Kahaian, A. J.; Kepler, K. D.; Skinner, E.; Vaughey, J. T.; Hackney, S. A., Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* **1998**, *1* (1), 7-9.
40. Yabuuchi, N.; Ohzuku, T., Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2003**, *119-121*, 171-174.
41. Zheng, H.; Sun, Q.; Liu, G.; Song, X.; Battaglia, V. S., Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells. *Journal of Power Sources* **2012**, *207*, 134-140.
42. Abraham, D. P.; Spila, T.; Furczon, M. M.; Sammann, E., Evidence of Transition-Metal Accumulation on Aged Graphite Anodes by SIMS. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11* (12), A226-A228.
43. Hoang, K.; Johannes, M., Defect Physics and Chemistry in Layered Mixed Transition Metal Oxide Cathode Materials: (Ni,Co,Mn) vs (Ni,Co,Al). *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (5), 1325-1334.
44. Lai, Y.-Q.; Xu, M.; Zhang, Z.-A.; Gao, C.-H.; Wang, P.; Yu, Z.-Y., Optimized structure stability and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ by sputtering nanoscale ZnO film. *Journal of Power Sources* **2016**, *309*, 20-26.
45. Makimura, Y.; Sasaki, T.; Nonaka, T.; Nishimura, Y. F.; Uyama, T.; Okuda, C.; Itou, Y.; Takeuchi, Y., Factors affecting cycling life of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (21), 8350-8358.
46. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Kouguchi, M., Synthesis and Characterization of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ (R3m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142* (12), 4033-4039.
47. Ohzuku, T.; Yanagawa, T.; Kouguchi, M.; Ueda, A., Innovative insertion material of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ (R-m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries. *Journal of Power Sources* **1997**, *68* (1), 131-134.

48. Sasaki, T.; Nonaka, T.; Oka, H.; Okuda, C.; Itou, Y.; Kondo, Y.; Takeuchi, Y.; Ukyo, Y.; Tatsumi, K.; Muto, S., Capacity-Fading Mechanisms of LiNiO₂-Based Lithium-Ion Batteries: I. Analysis by Electrochemical and Spectroscopic Examination. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156* (4), A289-A293.
49. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144* (4), 1188-1194.
50. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B., Effect of Structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144* (5), 1609-1613.
51. Hong, L.; Li, L.; Chen-Wiegart, Y.-K.; Wang, J.; Xiang, K.; Gan, L.; Li, W.; Meng, F.; Wang, F.; Wang, J.; Chiang, Y.-M.; Jin, S.; Tang, M., Two-dimensional lithium diffusion behavior and probable hybrid phase transformation kinetics in olivine lithium iron phosphate. *Nature Communications* **2017**, *8* (1), 1194.
52. Yang, S.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Stanley Whittingham, M., Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4* (3), 239-244.
53. Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G., Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity. *Nano Letters* **2010**, *10* (10), 4123-4127.
54. Whittingham, M. S.; Song, Y.; Lutta, S.; Zavalij, P. Y.; Chernova, N. A., Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (33), 3362-3379.
55. Masquelier, C.; Patoux, S.; Wurm, C.; Morcrette, M., Polyanion-Based Positive Electrode Materials. In *Lithium Batteries: Science and Technology*, Nazri, G.-A.; Pistoia, G., Eds. Springer US: Boston, MA, 2003; pp 445-477.
56. Kuznetsov, D. A.; Han, B.; Yu, Y.; Rao, R. R.; Hwang, J.; Román-Leshkov, Y.; Shao-Horn, Y., Tuning Redox Transitions via Inductive Effect in Metal Oxides and Complexes, and Implications in Oxygen Electrocatalysis. *Joule* **2018**, *2* (2), 225-244.
57. Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K.; Groult, H., Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2014**, *2* (1), 132-154.

58. Ravet, N.; Goodenough, J. B.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M. In *Improved iron based cathode materials*, The 196th Electrochemical Society and the Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts, Honolulu, HI, Oct 17-22; Honolulu, HI, 1999.
59. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources* **2001**, 97-98, 503-507.
60. Brant, W. LiFePO₄ – The Unexpected Battery Success Story. <https://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140429> (accessed 2019 08 13).
61. Xu, B.; Qian, D.; Wang, Z.; Meng, Y. S., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2012**, 73 (5), 51-65.
62. Landi, B. J.; Ganter, M. J.; Cress, C. D.; DiLeo, R. A.; Raffaele, R. P., Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2 (6), 638-654.
63. Hu, M.; Pang, X.; Zhou, Z., Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, 237, 229-242.
64. Zhu, N.; Liu, W.; Xue, M.; Xie, Z.; Zhao, D.; Zhang, M.; Chen, J.; Cao, T., Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun Li₄Ti₅O₁₂ for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (20), 5813-5818.
65. Li, Y.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C., Fabrication and properties of PVDF/expanded graphite nanocomposites. In *e-Polymers*, 2009; Vol. 9.
66. 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. *Electrochimica Acta* **2017**, 247, 451-459.
67. Guy, D.; Lestriez, B.; Bouchet, R.; Guyomard, D., Critical Role of Polymeric Binders on the Electronic Transport Properties of Composites Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, 153 (4), A679-A688.
68. Mandal, S.; Amarilla, J. M.; Ibáñez, J.; Rojo, J. M., The Role of Carbon Black in LiMn₂O₄-Based Composites as Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148 (1), A24-A29.

69. Karden, E., Using low frequency impedance spectroscopy for characterization, monitoring, and modeling of industrial batteries. 2019.
70. Gao, L.; Wang, L.; Dai, S.; Cao, M.; Zhong, Z.; Shen, Y.; Wang, M., Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ nanowire arrays constructed with stacked nanocrystals for high-rate lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *344*, 223-232.
71. Liu, J.; Song, K.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y., Self-Supported Li₄Ti₅O₁₂-C Nanotube Arrays as High-Rate and Long-Life Anode Materials for Flexible Li-Ion Batteries. *Nano Letters* **2014**, *14* (5), 2597-2603.
72. Shen, L.; Uchaker, E.; Zhang, X.; Cao, G., Hydrogenated Li₄Ti₅O₁₂ Nanowire Arrays for High Rate Lithium Ion Batteries. *Advanced Materials* **2012**, *24* (48), 6502-6506.
73. Shen, L.; Che, Q.; Li, H.; Zhang, X., Mesoporous NiCo₂O₄ Nanowire Arrays Grown on Carbon Textiles as Binder-Free Flexible Electrodes for Energy Storage. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (18), 2630-2637.
74. Tjaden, B.; Cooper, S. J.; Brett, D. J. L.; Kramer, D.; Shearing, P. R., On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2016**, *12*, 44-51.
75. Thorat, I. V.; Stephenson, D. E.; Zacharias, N. A.; Zaghbi, K.; Harb, J. N.; Wheeler, D. R., Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *Journal of Power Sources* **2009**, *188* (2), 592-600.
76. Forouzan, M. M.; Wray, M.; Robertson, L.; Wheeler, D. R., Tortuosity of Composite Porous Electrodes with Various Conductive Additives in an Alkaline System. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (13), A3117-A3130.
77. Usseglio-Viretta, F. L. E.; Colclasure, A.; Mistry, A. N.; Claver, K. P. Y.; Pouraghajan, F.; Finegan, D. P.; Heenan, T. M. M.; Abraham, D.; Mukherjee, P. P.; Wheeler, D.; Shearing, P.; Cooper, S. J.; Smith, K., Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (14), A3403-A3426.
78. Pouraghajan, F.; Knight, H.; Wray, M.; Mazzeo, B.; Subbaraman, R.; Christensen, J.; Wheeler, D., Quantifying Tortuosity of Porous Li-Ion Battery Electrodes: Comparing Polarization-Interrupt and Blocking-Electrolyte Methods. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (11), A2644-A2653.

79. Landesfeind, J.; Ebner, M.; Eldiven, A.; Wood, V.; Gasteiger, H. A., Tortuosity of Battery Electrodes: Validation of Impedance-Derived Values and Critical Comparison with 3D Tomography. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (3), A469-A476.
80. Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (7), A1373-A1387.
81. Ehrl, A.; Landesfeind, J.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Determination of Transport Parameters in Liquid Binary Lithium Ion Battery Electrolytes: I. Diffusion Coefficient. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (4), A826-A836.
82. Landesfeind, J.; Eldiven, A.; Gasteiger, H. A., Influence of the Binder on Lithium Ion Battery Electrode Tortuosity and Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (5), A1122-A1128.
83. Kondo, K.; Sano, M.; Hiwara, A.; Omi, T.; Fujita, M.; Kuwae, A.; Iida, M.; Mogi, K.; Yokoyama, H., Conductivity and Solvation of Li⁺ Ions of LiPF₆ in Propylene Carbonate Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (20), 5040-5044.
84. Jabbari, M.; Bulatova, R.; Tok, A. I. Y.; Bahl, C. R. H.; Mitsoulis, E.; Hattel, J. H., Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and Engineering: B* **2016**, *212*, 39-61.
85. Sotomayor, M. E.; Torre-Gamarra, C. d. l.; 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. *Journal of Power Sources* **2019**, *437*, 226923.

Chapitre 2 Méthodes et protocoles expérimentaux

2.1. Préparation des solutions liant/solvant

Les polymères étaient d'abord pesés avant d'être dissouts dans un volume donné de solvant pour atteindre une fraction massique entre 2,5%_w et 5%_w ; le PVDF était dissout dans le NMP tandis que le Lotader 5500, Figure 2-1, l'était dans du toluène. Pour ce premier polymère, une simple agitation avec un barreau magnétique suffisait à obtenir une solution homogène et transparente. La solution de Lotader 5500/toluène nécessitait quant à elle d'être en plus chauffée à 80°C pendant 3 à 6 heures. Une fois le mélange revenu à température ambiante, la solution restait homogène même après plusieurs semaines. Pour les deux polymères, les solutions étaient ensuite gardées en agitation grâce à un barreau magnétique.

La fraction massique des polymères était régulièrement mesurée pour prendre en compte l'évaporation du solvant.

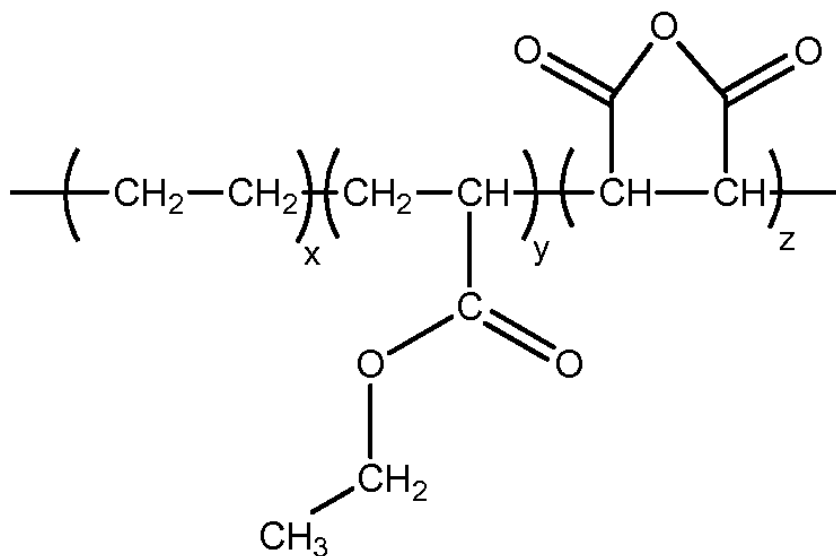


Figure 2-1 : Structure chimique du Lotader 5500, avec x = 77,2%, y = 20% et z = 2,8%. ¹

2.2. Réalisation des électrodes

Toutes les poudres utilisées dans ces travaux étaient, en tout temps, stockées dans une étuve sous vide à 90°C pour limiter le plus possible la présence d'eau lors de la pesée. Chacune des poudres était alors versée dans un flacon en borosilicate avec des billes en zircone. Une première agitation à sec assurait que le mélange polymère/solvant n'était pas versé en exclusivité sur une seule type de particule. En effet, l'interaction du Lotader 5500 avec les matières actives ou carbones conducteurs n'ayant pas été investiguée, les poudres étaient d'abord mélangées à sec pour mitiger tout effet préférentiel à travers tout le projet. La solution liant/solvant était alors ajoutée, suivie si nécessaire du solvant pur pour atteindre une rhéologie de type *sable mouillée* pendant l'enduction.

Toutes les encres ainsi formulées étaient agitées pendant 4 heures dans un mélangeur dynamique 3D (Turbula, WAB) avant d'être enduites sur un collecteur de courant en aluminium avec un revêtement conducteur de carbone. L'enduction était réalisée avec une racle d'enduction (en anglais, *doctor blade*) à une vitesse de 1,5 pouces par seconde. Le solvant était alors évaporé sous vide à 90°C.

2.3. Assemblage des piles boutons

Une pile bouton est constituée de différentes parties, Figure 2-2. Un disque est d'abord poinçonné de l'électrode, puis pesé et mesuré en épaisseur. Si nécessaire, une étape de compression sous une presse à froid pouvait être ajoutée pour amener le disque d'électrode à une porosité désirée. Toutes les parties de la pile bouton (sauf l'électrolyte et le lithium métal) sont alors séchées sous vide à température ambiante dans un sas pendant au moins 12 heures avant d'être introduits en boîte à gants : une enceinte sous gaz inerte permettant de manipuler des produits très réactifs à l'eau ou l'oxygène, tel que le lithium métal ou l'électrolyte qui sont achetés sceller et ouvert seulement en boîte à gants.

L'empilement des disques d'électrode, du séparateur, du joint, de la cale et du ressort de flexion est réalisé avec beaucoup de minutie pour assurer l'alignement de leurs centres. Une micropipette est utilisée pour ajouter 50 μL d'électrolyte dans la pile bouton, avant de la serrer.

le plus rapidement possible, pour limiter l'évaporation du solvant ce qui augmenterait la concentration en sel de lithium.

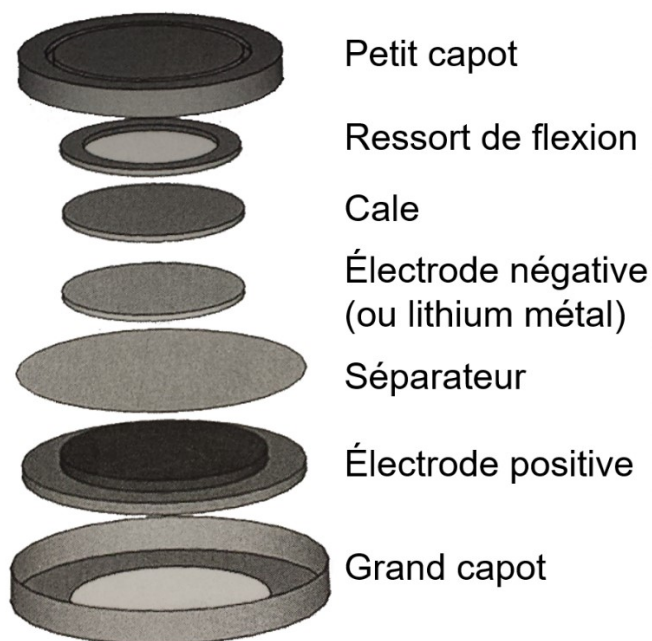


Figure 2-2 : Représentation schématique d'une pile bouton. Adapté de [2].

Chaque pile bouton est finalement rincée à l'isopropanol hors de la boîte à gants. En effet, l'électrolyte est ajouté en léger excès et il s'en écoulait toujours hors de la pile lors du sertissage. Bien que les solvants carbonates s'évaporent rapidement, il restait du sel de lithium LiPF_6 qui peut réagir avec l'humidité de l'air et former de l'acide fluorhydrique. Cet acide très corrosif est à la fois très dangereux pour un manipulateur, mais pourrait également corroder les contacts métalliques des appareils de mesure, ajoutant ainsi une couche résistive qui fausserait les mesures.

2.4. Cyclage Galvanostatique avec Limitation en Potentiel (CGLP)

Le CGLP est un protocole de caractérisation électrochimique particulièrement utile dans le domaine des batteries. Un courant constant, positif ou négatif, est appliqué entre l'électrode

positive et négative pour charger ou décharger la batterie respectivement. Plusieurs conditions d'arrêts sont possibles, mais la principale est la limitation en potentiel : lorsque le potentiel atteint une certaine valeur, l'étape courante est achevée et une nouvelle prend place. Cette nouvelle étape peut être l'imposition d'un courant de signe opposé, un repos, ou un maintien en potentiel (souvent jusqu'à ce que le courant atteigne une certaine valeur), Figure 2-3.

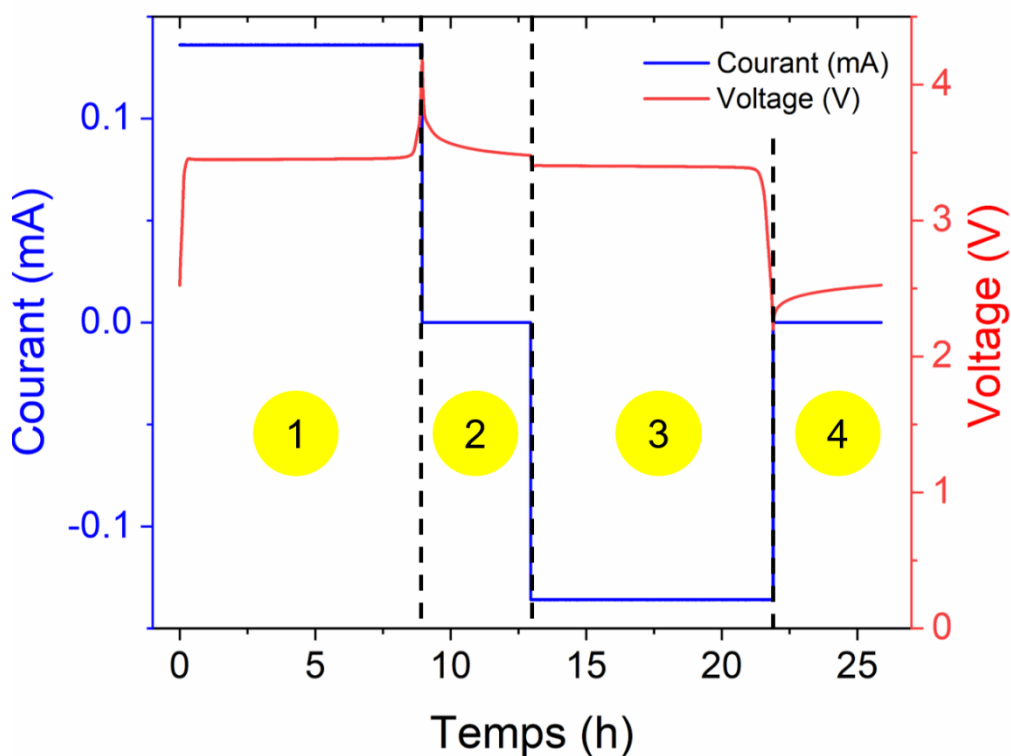


Figure 2-3 : Exemple d'une CGLP avec (en bleu) le courant imposé en fonction du temps, et (en rouge) la réponse en voltage en fonction du temps. 1) La charge, 2) le repos après la charge, 3) la décharge et 4) le repos après la décharge sont aussi indiqués en 4 zones distinctes.

La valeur du courant imposé est généralement représentative du temps théorique qu'il faudrait pour charger ou décharger la batterie. Par exemple, un courant de 1C est censé charger ou décharger la batterie en 1h. $C/2$ et $2C$ respectivement en deux heures et trente minutes.

Ce protocole a été utilisé pour deux caractérisations distinctes dans ces travaux. La première était pour étudier les performances électrochimiques de formulations en demi-pile à différents régimes : de très lent à $C/25$ à très rapide à $30C$. Ainsi, chaque système peut être investigué sous différentes limitations, qu'elle soit thermodynamique, ou due à la diffusion ou

à la polarisation de l'électrode. Chaque charge ou décharge était réalisée à partir d'un état de charge de 0 ou 100% respectivement, au repos. Cela était garanti par des pauses de quatre heures et des décharges ou charges à très faibles courants respectivement. Ces étapes sont appelées étape de charge (ou décharge) résiduelle, et sont réalisées à C/25. La deuxième caractérisation consistait à l'étude de la capacité des batteries à cycler (ou *cyclabilité*) pour définir leur durée de vie et éventuellement les sources de dégradation.

De nombreuses grandeurs peuvent être extraites des CGLP. Le potentiel est directement mesuré tout au long de la technique, alors que la capacité est le produit du courant moyen et du temps. Pour des électrodes à base de LFP ou LTO, dont le potentiel ne présente essentiellement qu'un seul plateau de charge ou décharge, la polarisation est facilement calculable en effectuant la différence du potentiel d'insertion ou de désinsertion à très bas courant avec le potentiel expérimental.

2.5. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie est une des techniques de caractérisation électrochimique qui donne le plus d'informations sur le système étudié. Le potentiel est imposé et varie linéairement dans le temps pendant que le courant est la réponse mesurée et la valeur du courant indique si des espèces chargées circulent dans le système. De plus, dans la convention IUPAC, si le courant est positif, cela signifie que la réaction est une oxydation. Inversement, un courant négatif est le signe d'une réduction. On parle alors de voltampérométrie cyclique lorsque le potentiel évolue entre deux valeurs extrêmes, *p. ex.* 1 V et 4,2 V vs. Li⁺/Li.

Expérimentalement, la différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes. Communément, l'une est appelée électrode de travail et est le siège de la réaction électrochimique observée. L'autre est appelée contre-électrode, ou électrode auxiliaire, et permet d'assurer le passage du courant dans la solution. Toutefois, si la contre-électrode change de nature au cours de la réaction, la différence de potentiel avec l'électrode de travail peut varier sans aucun signalement. Pour y remédier, d'autres électrodes, généralement juste une, peuvent être ajoutées au système pour garantir que la différence de potentiel soit connue. Ces électrodes, dites de références ne doivent pas intervenir dans la réaction, ce qui garantit qu'aucun courant

n'y circule. Ainsi, une électrode de référence ne changera pas de nature au cours de la réaction, assurant un potentiel stable et connu de référence. Dans un système à trois électrodes, le courant électrique circule alors entre les électrodes de travail et auxiliaire, et le potentiel de la réaction est mesuré entre les électrodes de travail et de référence.

Lorsqu'un potentiel suffisant est appliqué, la réaction redox peut alors prendre place, et les espèces susceptibles d'être oxydées ou réduites et présentes à la surface des électrodes vont l'être. L'aire sous un pic représente alors par définition la charge échangée lors de la réaction redox.

La voltampérométrie cyclique a été employée dans ce projet pour tester la stabilité électrochimique du Lotader 5500. Un mince film de polymère a servi de séparateur entre une électrode de travail d'acier inoxydable et du lithium métal, le tout immergé dans l'électrolyte utilisé pendant tout le projet, 1 M de LiPF_6 dissout dans un mélange de volumes égaux d'EC et DEC. La vitesse de balayage a été fixée à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et plusieurs cycles ont été réalisés entre 50 mV et 4,2 V vs. Li^+/Li .

2.6. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La SIE est une autre technique de caractérisation électrochimique très puissante. Des petites variations de potentiels de l'ordre de 10 à 20 mV autour d'un potentiel fixe, souvent en circuit ouvert, sont appliquées au système à des fréquences différentes. Un autre potentiel peut être choisi, mais il est nécessaire que les variations de potentiel entraînent des variations linéaires du courant à ce point. Selon la fréquence des perturbations, la réponse en courant sera différente et caractéristique du système.

D'après la loi d'Ohm, le produit du potentiel par le courant est homogène à une résistance, Équation 1. Toutefois, en SIE, plusieurs phénomènes peuvent être observés simultanément, et le résultat de l'Équation 1 doit être défini comme une impédance complexe, avec une partie réelle et une partie imaginaire, Équation 2. Z est alors la somme de toutes les impédances du système étudié : les fils, la cellule électrochimique, l'électrolyte, le séparateur et les électrodes. Dans le cas d'un système symétrique, c'est-à-dire lorsque les deux électrodes

sont identiques, l'impédance d'une électrode est obtenue en divisant la réponse mesurée par deux :

$$U = Z \cdot i \quad (1)$$

$$Z = Z_{réel} + j \cdot Z_{im} \quad (2)$$

Ici, la SIE a été utilisée pour quantifier la tortuosité des électrodes, une grandeur directement liée à l'impédance qu'ont les ions Li^+ lorsqu'il se déplace de la surface de l'électrode au collecteur de courant, et vice-versa. Le protocole expérimental développé par Gasteiger et al.³⁻⁵ a été suivi pour faire ces mesures : les électrodes identiques étaient séparées par un séparateur en fibre de verre et immergées dans un électrolyte sans lithiums, du perchlorate de terbutylammonium. Sans ions lithium, l'énergie électrique apportée par la différence de potentiel ne permet pas de réaliser l'insertion et la désinsertion des ions dans la matière active, mais seulement de recouvrir toute la surface développée de l'électrode.

En pratique dans ces travaux, une oscillation de 20 mV était appliquée d'une fréquence de 200 kHz à 10 mHz autour du potentiel à l'abandon du système. La représentation de Nyquist, Figure 2-4, a été choisie pour facilement extrapoler les valeurs de tortuosité. L'échelle n'est pas orthonormée pour garder la représentation graphique lisible et exploitable.

Un premier demi-cercle suivi d'une demi-droite caractéristique de la diffusion de Warburg sont visibles. L'intersection du premier demi-cercle avec l'axe des abscisses donne la résistance à haute fréquence du système R_{HFR} tandis que l'intersection de la demi-droite avec l'axe des abscisses permet d'obtenir l'impédance totale du système à basse fréquence, $Z_{El}|\omega \rightarrow 0$. Or, par définition, $Z_{El}|\omega \rightarrow 0$ dépend aussi de la résistance ionique R_{ion} du système, d'après Équation 3 :

$$Z_{El}|\omega \rightarrow \infty = R_{HFR} + \frac{R_{ion}}{3} \quad (3)$$

Enfin, par définition, la tortuosité τ dépend également de R_{ion} d'après Équation 4 :

$$\tau = \frac{R_{ion} \cdot A \cdot \kappa \cdot \varepsilon}{2 \cdot d} \quad (4)$$

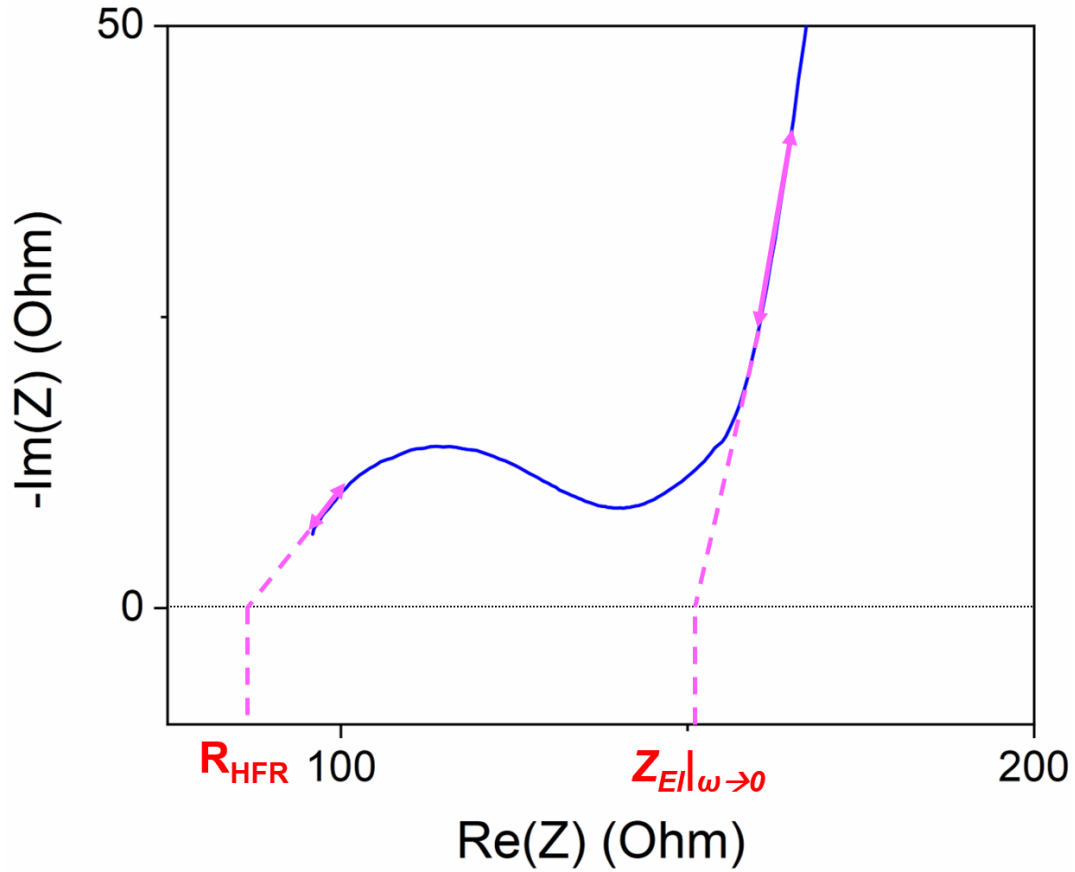


Figure 2-4 : Représentation de Nyquist d’une mesure de tortuosité sur des électrodes composites. R_{HFR} et $Z_{EI}|\omega \rightarrow 0$ sont à l’intersection de l’axe des abscisses avec (en trait magenta plein) la tangente au 1^{er} demi-cercle et avec la prolongation de la demi-droite respectivement.

Avec A la surface géométrique des électrodes, κ la conductivité ionique de l’électrolyte, ε la porosité des électrodes et d leur épaisseur. Le facteur $\frac{1}{2}$ vient du fait qu’ici la mesure est faite en système symétrique, et c’est pour cela que les deux électrodes doivent être les plus identiques possible. Enfin, le nombre de MacMullin Nm peut être défini comme le rapport de la tortuosité sur la porosité, Équation 5 :

$$Nm = \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (5)$$

Le protocole expérimental a été reproduit des travaux de Landesfeind et ses collaborateurs sans modification.³⁻⁶

2.7. Conductivité électronique transversale

Alors que la tortuosité représente le chemin parcouru par les ions Li^+ dans l'électrode, la conductivité électronique transversale permet quant à elle de caractériser le chemin parcouru par les électrons. Pour la mesurer, deux électrodes de cuivre prenaient l'électrode en étau, et un multimètre était utilisé pour mesurer la chute ohmique entre les deux électrodes. Un micromètre servait de plus à garantir que la distance entre les électrodes correspondait à l'épaisseur préalablement mesurée de l'électrode. En effet, il est évident que si l'électrode était compressée mécaniquement par la mesure, son réseau électronique serait plus dense et la mesure ne serait plus représentative du fonctionnement en CGLP.

Comme les électrodes n'avaient pas toutes la même épaisseur, alors il a été préféré de comparer les conductivités électroniques σ , en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, Équation 6 :

$$\sigma = \frac{A}{R \cdot d} \quad (6)$$

Avec A la surface des électrodes de cuivre, R la résistance électronique mesurée et d l'épaisseur de l'électrode.

2.8. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de topographie de surface très puissante. En effet, contrairement au microscope optique qui emploie un faisceau de lumière visible, le MEB s'appuie sur l'interaction entre la matière et un faisceau d'électrons fortement accélérés, de 0.1 à 30 keV. En balayant la surface avec un tel faisceau de quelques nanomètres de diamètre, il est possible de reconstituer la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution de quelques nanomètres.

La source d'électrons en tungstène chauffé par effet Joule peut avoir deux architectures : un filament ou un monocristal. C'est cette deuxième source qui a été utilisée dans ces travaux, et l'instrument est plus précisément appelé MEB à Canon à Émission de Champ (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*, FEG-SEM). Elle a l'avantage de beaucoup plus focaliser le faisceau d'électrons en un pinceau de l'ordre du nanomètre permettant d'atteindre des

grossissements jusqu'à $\times 100\,000$ et plus. Les autres parties du MEB sont présentées dans la Figure 2-5.

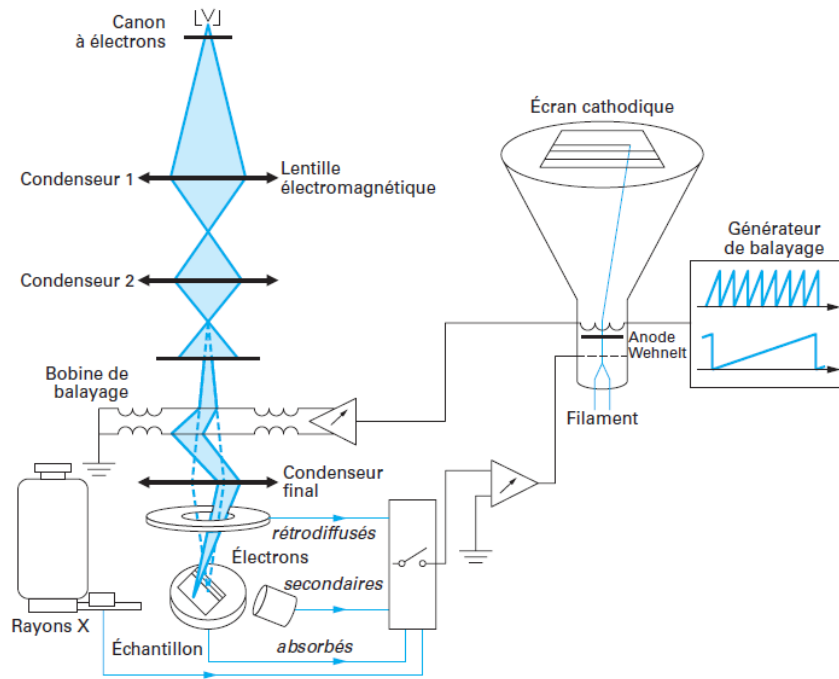


Figure 2-5 : Schéma des différentes parties qui composent un MEB. Adapté de [7].

Succinctement, le canon d'électron envoie un faisceau d'électrons de haute énergie qui est ensuite plus ou moins focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques. Lorsque les électrons atteignent la surface, ils réagissent de multiples façons avec la matière jusqu'à une profondeur de $2\ \mu\text{m}$, Figure 2-6. Par exemple, ces électrons incidents peuvent subir une suite des chocs élastiques (sans perte d'énergie) avec les noyaux atomiques, ou inélastiques (avec un échange d'énergie) avec les électrons de valences de la surface, avant de ressortir de l'échantillon pour être collectés. Ces électrons, dits rétrodiffusés, portent une information quant à la nature chimique de la surface, et peuvent servir à cartographier les éléments chimiques présents sur l'échantillon sur une profondeur de quelques nanomètres.

D'autres électrons auront assez d'énergie pour ioniser des atomes de l'échantillon par des chocs élastiques. Les électrons de ces atomes ionisés, dits électrons secondaires, sont alors éjectés puis collectés par le détecteur d'électrons : en connaissant la position du faisceau par

rapport à l'échantillon et celle du détecteur, il est alors possible de reproduire la topographie de surface avec une excellente précision sur un écran.

Enfin, les chocs inélastiques peuvent produire un rayonnement de photons X ou un rayonnement électronique Auger qui peuvent servir à caractériser la structure cristalllographique ou les liaisons chimiques de la surface respectivement.

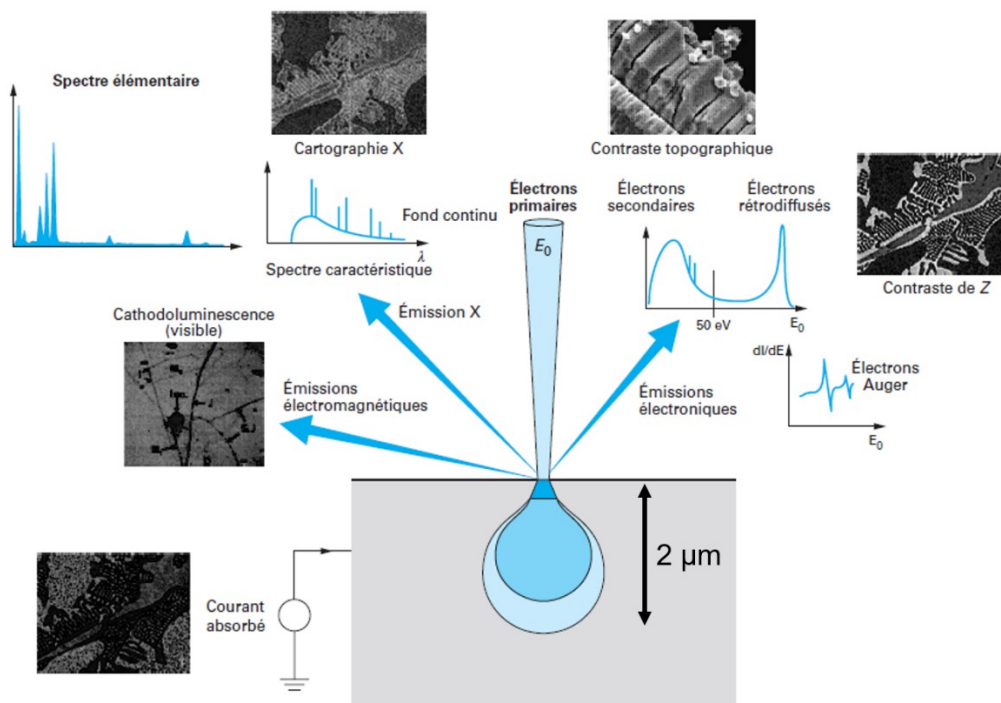


Figure 2-6 : Interactions et informations issues de l'incidence du faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon dans un MEB. Adapté de [7].

2.9. Références

1. Arkema https://www.lotader.com/en/technical-literature/index_old.html.
2. Crystallography365 Spinning around with Spinels – Lithium titanate. <https://crystallography365.wordpress.com/2014/01/31/spinning-around-with-spinels-lithium-titanate/comment-page-1/> (accessed 2019 11 28).
3. Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (7), A1373-A1387.

4. Landesfeind, J.; Eldiven, A.; Gasteiger, H. A., Influence of the Binder on Lithium Ion Battery Electrode Tortuosity and Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (5), A1122-A1128.
5. Landesfeind, J.; Ebner, M.; Eldiven, A.; Wood, V.; Gasteiger, H. A., Tortuosity of Battery Electrodes: Validation of Impedance-Derived Values and Critical Comparison with 3D Tomography. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (3), A469-A476.
6. Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Erratum: Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy [J. Electrochem. Soc., 163, A1373 (2016)]. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (4), X7.
7. Jacky, R., Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie* **2013**, base documentaire : TIB387DUO (ref. article : p865).

Chapitre 3

Utilisation d'un thermoplastique élastomère sans fluor et disponible commercialement comme liant d'électrodes de batteries Li-ion de haute puissance

3.1. Mise en contexte

Le nouveau procédé de réalisation d'électrodes utilise des forces de cisaillement importantes ainsi que de hautes températures pour permettre le mélange des particules. Ainsi, le PVDF ne peut pas convenir à de telles formulations, en raison de sa faible élasticité et du risque de former de l'acide fluorhydrique qui serait catastrophique à la fois pour les équipements et pour les expérimentateurs.

Pour ces raisons, plusieurs élastomères sans fluor ont été proposés. Bien que techniquement valable pour un procédé d'extrusion, leur utilisation dans un système de stockage électrochimique n'avait jamais été étudiée, mais seulement validée. Le Lotader 5500 faisait partie de ces candidats.

Jusqu'à aujourd'hui, il n'existe aucune autre étude dans la littérature qui étudie ce thermoplastique élastomère (TPE). Ainsi, ces travaux se sont concentrés à valider que le Lotader 5500 est un polymère qui peut lier une électrode de batterie Li-ion de haute puissance. La compatibilité chimique entre le polymère pur et l'électrolyte a d'abord été vérifiée, suivie de sa stabilité sur une large gamme de potentiel. Enfin, des électrodes complètes où le polymère n'est plus que présent à 5%_w ont été formulées par enduction (pour limiter le nombre d'inconnues). Ces électrodes à base de LFP et de LTO ont alors été caractérisées électrochimiquement par CGLP en puissance ainsi qu'en cyclage sur 1000 cycles. Il a été prouvé que le TPE est un liant tout à fait viable et comparable au PVDF.

J'ai réalisé toutes les mises en forme d'échantillons ainsi que toutes les caractérisations. J'ai de plus rédigé toutes les versions jusqu'au manuscrit final en suivant les conseils de mes professeurs et de notre agent de recherche. Mickael Dollé, Dominic Rochefort et David Lepage

ont contribué à structure et corrections du manuscrit. David Aymé-Perrot a mis en place le projet et a validé son avancée.

3.2. Article

Application of a commercially-available fluorine-free thermoplastic elastomer as a binder for high-power Li-ion battery electrodes

Authors: Olivier Rynne¹, David Lepage¹, David Aymé-Perrot², Dominic Rochefort¹, Mickael Dollé¹

¹: Department of Chemistry, Université de Montréal, PO Box 6128, Downtown Stn, Montreal, Quebec, Canada H3T 1J4

²: Total, 2 Jean Millier Place – La Défense, 6, Paris, 92078, France

Keywords: Li-ion battery, polymer, binder, high power, thermoplastic elastomer, fluorine-free

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été publié le 5 avril 2019 : *Journal of The Electrochemical Society*, Volume: 166 Issue: 6 Pages: A1140-A1146

3.2.1. Abstract

Lotader 5500, a commercially-available polyethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic anhydride thermoplastic elastomer, is investigated as a new binder for Li-ion battery composite electrodes with LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. This binder was chosen to enhance the cohesion and adhesion properties of the composite electrode it binds through its reactive functional groups; moreover, the absence of fluorine in its composition renders it more suitable than polyvinylidene fluoride (PVDF) in the battery recycling process, which often relies on pyrolysis. Lotader 5500's insolubility in a carbonate electrolyte is demonstrated, as well as its similar electrochemical behavior to PVDF in the 50 mV to 4.2 V range vs. Li^+/Li . After demonstrating the high-rate performance of the half-cells, full cells were assembled, and cycled 1,000 times (charged at a constant voltage of 2.4 V and discharged at 10D), and all exhibit a final capacity of approximately 70 mAh.g^{-1} .

3.2.2. Introduction

Lithium-ion batteries are an increasingly desirable technology for powering nomad devices and electric vehicles. Very active research is still being conducted in this field to increase storable energy density as well as to improve the safety and durability of Li-ion batteries. Many works focus on these devices, since lithium-ion battery performance is mainly attributed to its active material. LiFePO_4 is a very promising active material for the positive electrode.¹⁻⁶ Given the abundance of iron in the Earth's crust, LiFePO_4 is a very affordable active material. It is also non-toxic and very safe for use in batteries.⁷ However, as it exhibits very poor electronic conductivity, carbon-coated LiFePO_4 (cLFP) is more commonly used.⁸⁻¹⁰ As for the negative electrode, it is known that anode materials with insertion and de-insertion potentials below 800 mV vs. Li^+/Li push towards the reduction of the liquid electrolyte into a solid electrolyte interphase (SEI) at its surface.^{11, 12} One method to avoid this SEI is to use an active material with an insertion and de-insertion potential above 1 V vs. Li^+/Li . $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) has an insertion and de-insertion potential of *ca.* 1.5 V vs. Li^+/Li , and is thus very safe for long-term cycling at high currents.¹³ LTO is thus a very promising solution for high-rate Li-ion batteries.¹⁴⁻

Despite representing less than 10% of the total electrode weight and not contributing directly to the storage or conductivity of the final product, binders are extremely important to ensuring adequate mechanical cohesion of the whole, as well as uniform dispersion of the active material and conductive fillers. The most common commercially-used binder, polyvinylidene difluoride (PVDF), is chemically stable in carbonated solvents and electrochemically stable between 0 V and 4.5 V vs. Li^+/Li . Its disadvantages include very poor flexibility,¹³ as well as the fact that at high temperatures, fluorine might react with the lithium ions to produce LiF .^{20, 21} As a thermoplastic, PVDF exhibits very low elongation at break. Binders with elastic properties have been considered primarily when the lithium-ion batteries' electrode displays large volume changes during charge and discharge, caused by large volume expansion of some active materials.²²⁻²⁴ For example, Styrene-Butadiene Rubber-Carboxymethylcellulose with silicon as an active material has been thoroughly studied because it can swell up to four times its initial volume when completely lithiated.²⁵ Compared to crystalline PVDF, the elastomer is able to tether the active material's particles and hold them together,^{13, 22} providing ten times longer cyclability.²⁵

Lotader 5500 is a commercially-available random thermoplastic elastomer, polymerized by a high-pressure autoclave process and sold by Arkema for less than US\$5/kg, a cost more than 40 times lower than that of PVDF. It consists of three monomers: ethylene (77.2%_w), ethyl acrylate (20%_w), and maleic anhydride (2.8 %_w), whose functions are summarized in Figure 3-1. To date, Lotader 5500 has never been investigated in the field of electrochemical energy storage. Polyethylene (PE) is among the most common plastics. In its low-density form, PE's chemical resistance to most solvents is excellent, with the exception of halogenated hydrocarbons. Although little research has been conducted on poly(ethyl acrylate) as a binder for batteries, acrylic ester polymers have been generally studied. For example, it has been reported that when polymethyl methacrylate was used as a binder for a cLFP cathode, it exhibited lower electronic and ionic resistances compared to polyvinylidene fluoride and poly(acrylic acid), whether at 25°C or at 60°C.²⁶ Maleic anhydride is a highly reactive group. In the study of batteries, maleic anhydride has been grafted to carbons²⁷ and polymers²⁸⁻³¹ to enhance adhesion of the active material, as well as with the current collector, through chemical bonds. Finally, maleic anhydride has also been used in the synthesis of more complex polymers to produce highly

conductive gel polymer electrolytes.²⁸ However, scant information exists on the properties of terpolymers consisting of these three repeating units in Li-ion batteries. Chen *et al.* report a further use of terpolymer as a binder for lithium-ion battery electrodes with a poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-propylene) elastomer for large-volume-change electrodes.^{22, 23}

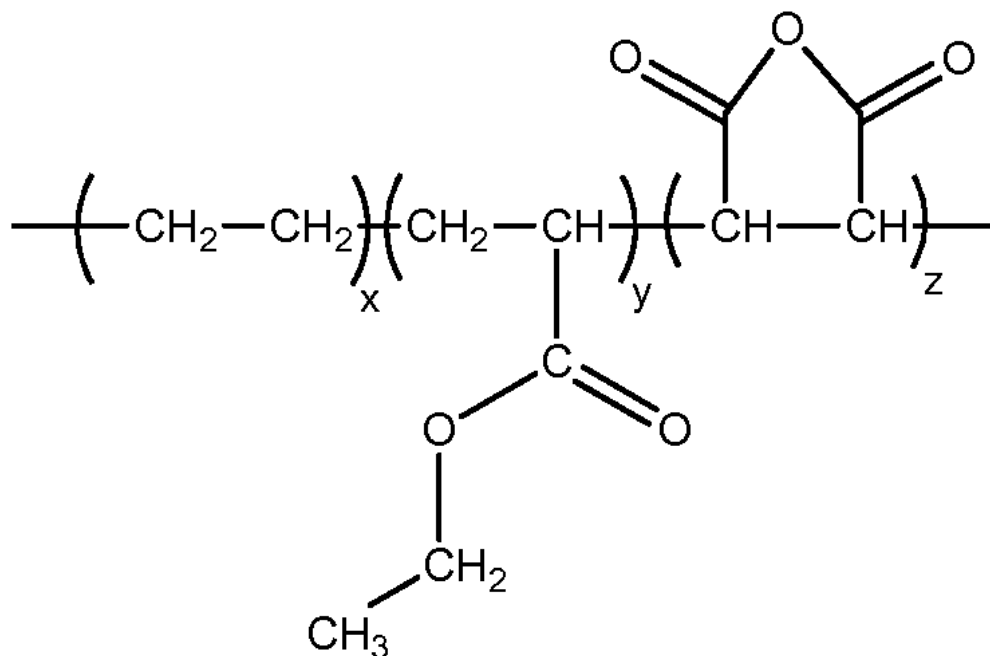


Figure 3-1 : Chemical structure of Lotader 5500. $x = 0.772$, $y = 0.2$ and $z = 0.028$.

In recent years, we have seen a push towards the use of fluorine-free binders to mitigate the environmental impact of lithium-ion batteries as they reach the end of their lifecycle.^{32, 33} A variety of processes for recycling battery packs are used in the industry³⁴ and studied in the literature.³⁵⁻³⁷ Whether the process is hydrometallurgical, pyro-metallurgical or mechanical, the binder must be burned or buried.

Thus, a binder such as Lotader 5500 is a more suitable polymer, as its structure does not include fluorine, which can form hydrofluoric acid or diverse organic fluorine compounds known to be responsible for greenhouse gases upon combustion, or require costly infrastructure to treat.³⁸ In addition, Lotader 5500 is a thermoplastic elastomer, a class of materials which could open opportunities for new electrode processes as long as it has been proven suitable for battery application.

In this study, we investigated the application of Lotader 5500 (Figure 3-1) as a binder for high-power Li-ion battery electrodes. First, we demonstrated this polymer's stability in a common carbonated solvent, as well as within a potential range from 50 mV to 4.2 V vs. Li^+/Li . Next, Lotader 5500 was added in the electrode formulation of both active materials - LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - and electrochemical performances were investigated by increasing C-rates, from C/5 to 30C in half-cells vs. metallic lithium, and as full cells. Finally, 1,000 cycles were completed at high C-rates in a full-cell configuration. cLFP and LTO were selected as active materials to ensure any instability in the complex system that is, a porous composite electrode, could be attributed to Lotader 5500's reactive functional groups.

3.2.3. Experimental section

3.2.3.1. *Materials, electrode preparation and coin-cell assembly*

Two active materials, carbon-coated lithium iron phosphate P2 (LiFePO_4 , cLFP) and lithium titanium oxide EXM 5075 ($\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$, LTO), were obtained from Johnson Matthey. The carbon filler C65 is produced by Timcal, and Pyrograph®-III carbon nano-fibers (CNF) with a diameter of 100 nm and length of 50-200 μm were used. The polyvinylidene fluoride ($M_w=140.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) was dissolved in anhydrous, argon-sealed N-methyl pyrrolidone (99.5%, Sigma-Aldrich). The Lotader 5500 was ordered from Arkema (France) and dissolved in toluene (99.5%, Sigma-Aldrich). To completely solubilize Lotader 5500 in toluene, it was necessary to heat the solution at 80°C for three hours while stirring. Once dissolved, the polymer remained solubilized, even upon cooling of the solution.

To prepare the electrodes, 77.5%_w of the active material, 15%_w of C65 and 2.5%_w of CNF were initially mixed together with a mortar and pestle before being poured inside a borosilicate vial with fifteen 5mm zirconium balls. Next, the binder - accounting for 5%_w of the total dry weight of the electrode - was added, and the mixture homogenized for four hours in a 3D shaker-mixer. The slurry was then cast with a doctor blade onto an aluminum current collector. The electrode was dried overnight under vacuum at 80°C. The electrodes were punched into 14 mm-diameter disks and pressed to attain a porosity between 35-45%. The coin cells were assembled in a glovebox under argon atmosphere with Celgard C2500 as a separator,

and 1:2 EC/DEC with 1M of LiPF₆ as the electrolyte. The counter-electrode was metallic lithium foil (Alfa Aesar, 0.75 mm, 99.9%) for the half-cell study. All loadings are specified before the description of the respective figures.

3.2.3.2. *Characterization*

A FEG-SEM (JEOL JSM7600F) in “*Gentle High*” beam mode with an electron acceleration of 1 kV was used to observe the electrodes’ surface without damaging the binder. The cross-sections were performed with a hard surgery-grade scalpel hit onto the electrode before it was bent along the cut, so the cross-section could be oriented under the beam.

To investigate the polymers’ chemical compatibility and electrochemical stability, the solutions containing solvent-dissolved binder were poured into PTFE petri dishes and left to dry under an extraction hood until no solvent was visible. To ensure the solvent’s complete evaporation, the films were then dried overnight under vacuum at 80°C, and then punched in a disk shape. For the evaluation of chemical compatibility, the disks were placed into a glass vial containing a large quantity of a mixture of volume-unit ethylene carbonate and diethyl carbonate in a 1:2 volume ratio. After five days of soaking, the binder disks were lightly dried with absorbent paper and weighed again. To investigate polymer solubility, the films were then dried for 48 hours under vacuum at 60°C and weighed again.

To evaluate electrochemical stability, the disks were assembled as a separator in a two-electrode Swagelok system, with a metallic lithium foil as the counter electrode and a stainless-steel rod as the working electrode. The electrolyte was 1:2 EC/DEC with 1M of LiPF₆. Next, cyclic voltammetry was carried out at a potential scan rate of 0.1 mV.s⁻¹.

To perform the 180° angle peel tests, the electrodes were compressed to a uniform thickness of 40 μm before being affixed face-up, using double-sided tape, on 25.4 mm-wide glass slabs. Next, a 6.5 N standard tape (3M) was attached to part of the length of the electrode, and a space was left un-taped for the bottom clamp of an Instron 5565 tensile and compression tester. The top clamp was connected solely to the 6.5 N tape and moved away from the bottom clamp at a fixed speed of 10 mm.min⁻¹.

The electrochemical characterization of the full and half-cells was carried out on an Arbin BT2000, in the range of 2.2 V to 4.2 V vs. Li⁺/Li for the cLFP, and 1 V to 2 V vs. Li⁺/Li for the LTO. Throughout the rest of this paper, a positive current applied to the cell will be referenced as a *charge*. For example, a charge rate of C/5 will be used to express the current required to charge the cell in five hours. Conversely, a negative current will be referenced as a *discharge*, and D/5 would express the current required to discharge the cell in five hours. For the cLFP half-cells, the charging steps were always conducted at C/5, while for the LTO half-cells, the discharging steps were always conducted at D/5. A summary of the parameters may be found in Table 3-1. The temperature was maintained at 30°C at all times.

Table 3-1 : Summary of the electrochemical characterization.

	cLFP	LTO
Voltage range (vs. Li ⁺ /Li)	2.2 V – 4.2 V	1 V – 2 V
Charge rate (nC)	C/5	Variable
Discharge rate (nD)	Variable	D/5

Results were compiled from a minimum of three repetitions for each formulation, and the given loading is an average calculated with less than 0.1 mAh.cm⁻² of standard deviation. The error bars in the figures were calculated from the standard deviation of the repetitions. The cycling program was run 1,000 times as follows: charging the battery by applying a constant voltage of 2.4 V until a current equivalent to C/5 is reached, followed by a two-minute rest; and then discharging at a constant current of 10D followed by another two-minute rest.

Finally, the porosity ε (in percentage) was calculated from geometric considerations using Equation (1).

$$\varepsilon = \frac{d_{th} - d_{app}}{d_{th}} * 100 \quad (1)$$

where d_{th} and d_{app} are the theoretical and apparent densities, respectively, expressed in g.cm⁻³. d_{th} was obtained by only considering the weight ratio %_w (in percentages) and the

theoretical densities of each component in the electrode formulation d_i , such as shown in Equation (2). d_{app} was calculated from the weight w of the electrode, divided by the product of its surface area A and its thickness t , as shown in Equation (3).

$$d_{th} = \frac{100}{\sum \frac{\%w}{d_i}} \quad (2)$$

$$d_{app} = \frac{w}{A * t} \quad (3)$$

3.2.4. Results and discussion

3.2.4.1. *Compatibility with the electrolyte*

For long-term and high-power cycling, a primary criterion for an efficient binder is its insolubility in the electrolyte, since swelling or dissolution would result in the loss of the whole composite electrode's structural integrity, an increase in internal resistance, and a loss of capacity. To evaluate this parameter, we measured only those weight differences relating to the soluble fraction of the polymer in the electrolyte. We chose 1:2 EC/DEC as a representative solvent for carbonate-based electrolytes. In parallel, solubility was investigated with a complete electrolyte with 1M LiPF₆ in the same solvent mixture. Figure 3-2 presents a series of photographs of 14 mm-diameter disks of pure Lotader 5500 and PVDF films, before and after five days in a 1:2 EC/DEC solvent mixture. No visible shape or size variations were observed after immersion, which suggests the polymers did not undergo any significant swelling or dissolution. A more quantitative approach calculating the disks' weight change, expressed as a percentage of weight gain after soaking and after drying, with and without LiPF₆ in the solvent, is presented in Figure 3-3.

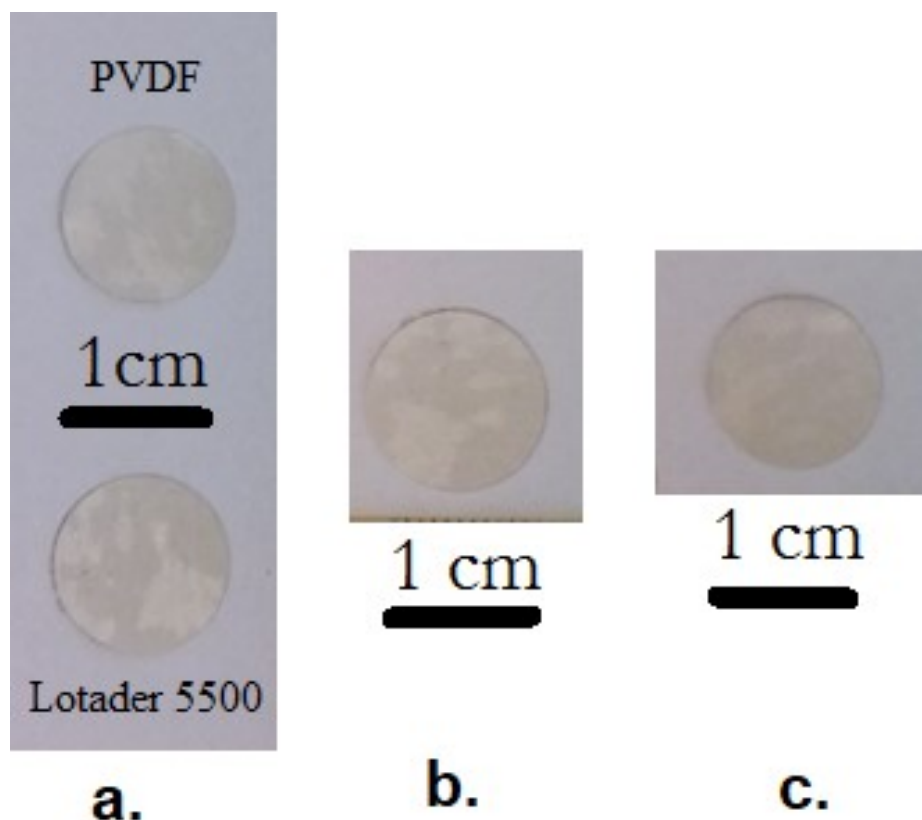


Figure 3-2 : Pictures of 14mm-diameter disks of a) Untreated reference disk, b) Lotader 5500 and c) PVDF after five days in 1:2 EC/DEC solvent mixture.

With regard to swelling and dissolution, after lightly drying the disk with absorbent paper, we measured a weight gain of approximately 25%, which was attributed to sorption of the solvents in the polymeric film. As the solvent was volatile, we made sure it was completely removed by drying the films for 48 hours under vacuum at 60°C. Then, the weight change became negative at around 1% (+/- 0.15%). PVDF and Lotader 5500 both lost a very small fraction of their weight, comprised within the error range of the scale. We can conclude that Lotader 5500 is insoluble in carbonated electrolytes, and is thus an interesting option to replace PVDF, particularly considering that in the final composite electrode, the polymer is a layer only a few nanometers thick.³⁹

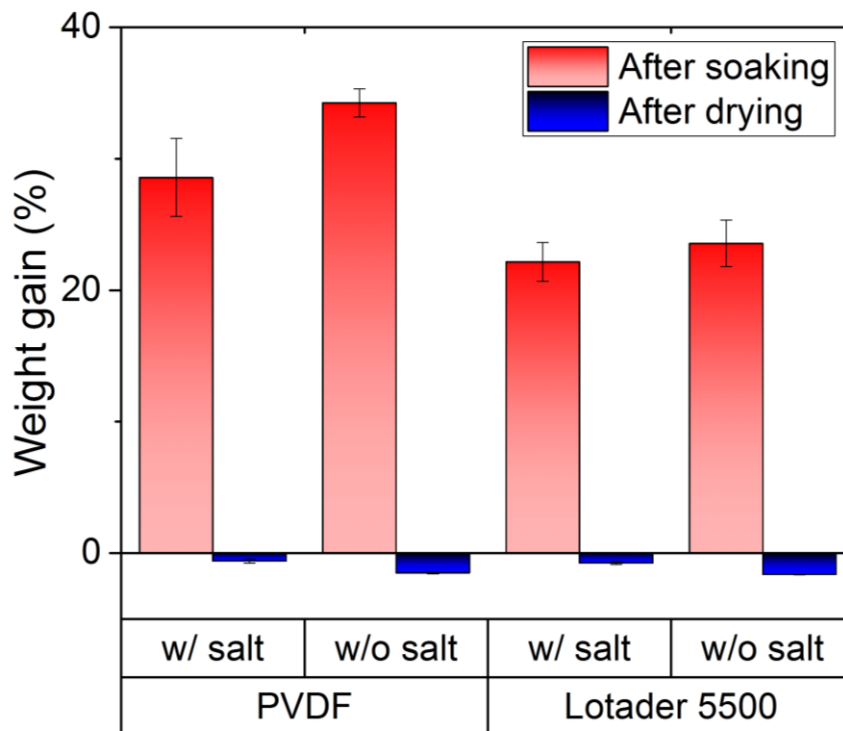


Figure 3-3 : Weight change of Lotader 5500 and PVDF after five days soaking (red) followed by two days drying (blue).

As Lotader 5500 is composed of monomers known for high reactivity, we investigated next the electrochemical stability between Lotader 5500 and the carbonated electrolyte. To do so, films of pure polymer were used as separators between metallic lithium and a stainless-steel electrode as the working electrode, with a carbonated electrolyte. Figure 3-4 presents the results of the cyclic voltammetry experiments for both films between 50 mV and 1.5 V, and from 1 V to 4.2 V vs. Li^+/Li . The current was normalized by the geometric surface of the stainless-steel working electrode.

In Figure 3-4a, we initially observe that the current density measured with the PVDF film is lower overall than that of Lotader 5500. Conversely, at about 450 mV, only PVDF shows a reduction peak, thought to be a reaction between the fluorine moieties and the electrolyte.⁴⁰ Having lithium reacting with the binder reduces the lithium inventory in the battery, which can be an issue after long-term cycling. In Figure 3-4b, PVDF and Lotader 5500 again display similar current density within the same order of magnitude. Overall, PVDF and Lotader 5500

display the same very small electrochemical stability between 50 mV and 4.2 V vs. Li^+/Li , making the latter suitable for use in Li-ion battery electrodes.

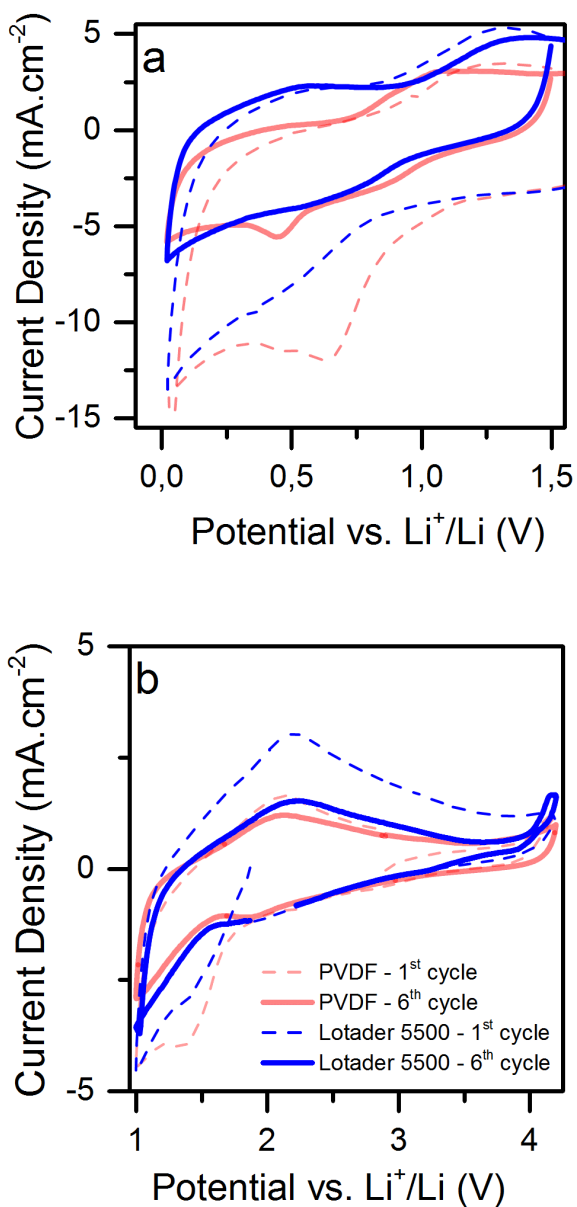


Figure 3-4 : 1st (dash) and 6th (solid line) cyclic voltammetry of a stainless-steel electrode in contact with PVDF or Lotader 5500 film, recorded at 0.1mV/s, in the range of a) 50mV to 1.5V vs. Li^+/Li , and b) from 1V to 4.2V vs. Li^+/Li . The electrolyte was 1:2 EC/DEC with 1M of LiPF_6 .

3.2.4.2. Composite electrode characterization

The CVs were recorded on pure polymer at a low potential scan rate. Each showed an absence in significant irreversible reactions. For suitability in high-power Li-ion batteries, the binder will represent only a fraction of the composite electrode's weight, but must withstand much higher current densities. The cLFP and LTO composite electrodes were wet-casted onto a carbon-coated aluminum current collector followed by an observation under a scanning electron microscope, in order to obtain a qualitative assessment of the actual dispersion of the particles. The SEM images presented in Figure 3-5 and Figure 3-6 were taken on both the electrode surface and cross-section, before and after calendaring.

In our SEM observations of Lotader 5500-bound electrodes, we always noted a homogenous distribution of active material and carbon particles. The conductive fillers are thus well-dispersed throughout the bulk of the electrode, providing efficient electronic conductivity from the current collector to the uppermost particles of active material. Lastly, no significant particle sedimentation was observed on the cross-sections of the composite electrodes.

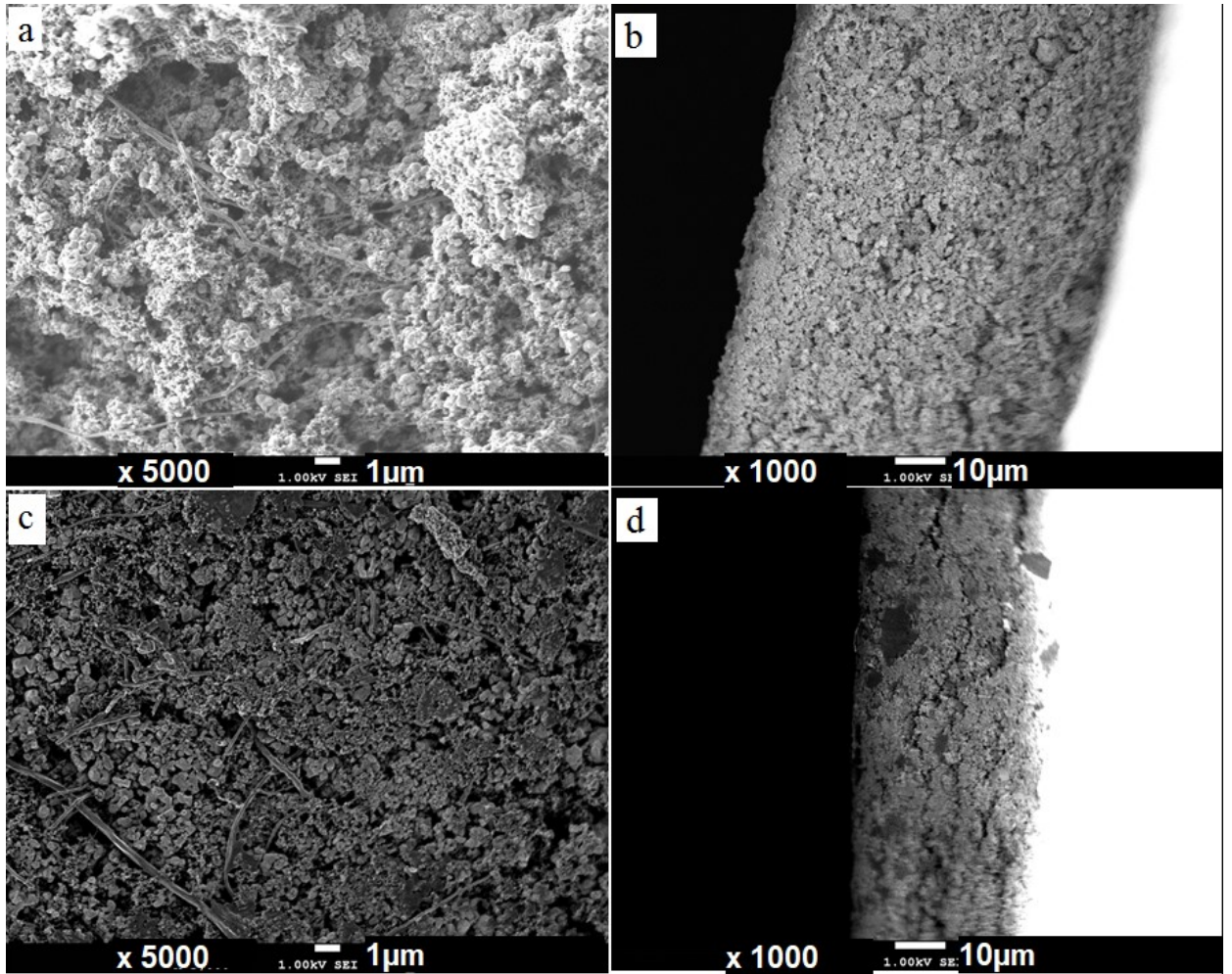


Figure 3-5 : Micrographs of an LTO electrode with Lotader 5500 as a binder, a) top view b) cross-section. The analyses were also carried out on a calendared electrode c) top view d) cross-section. On the cross-section image, the current collector is on the right.

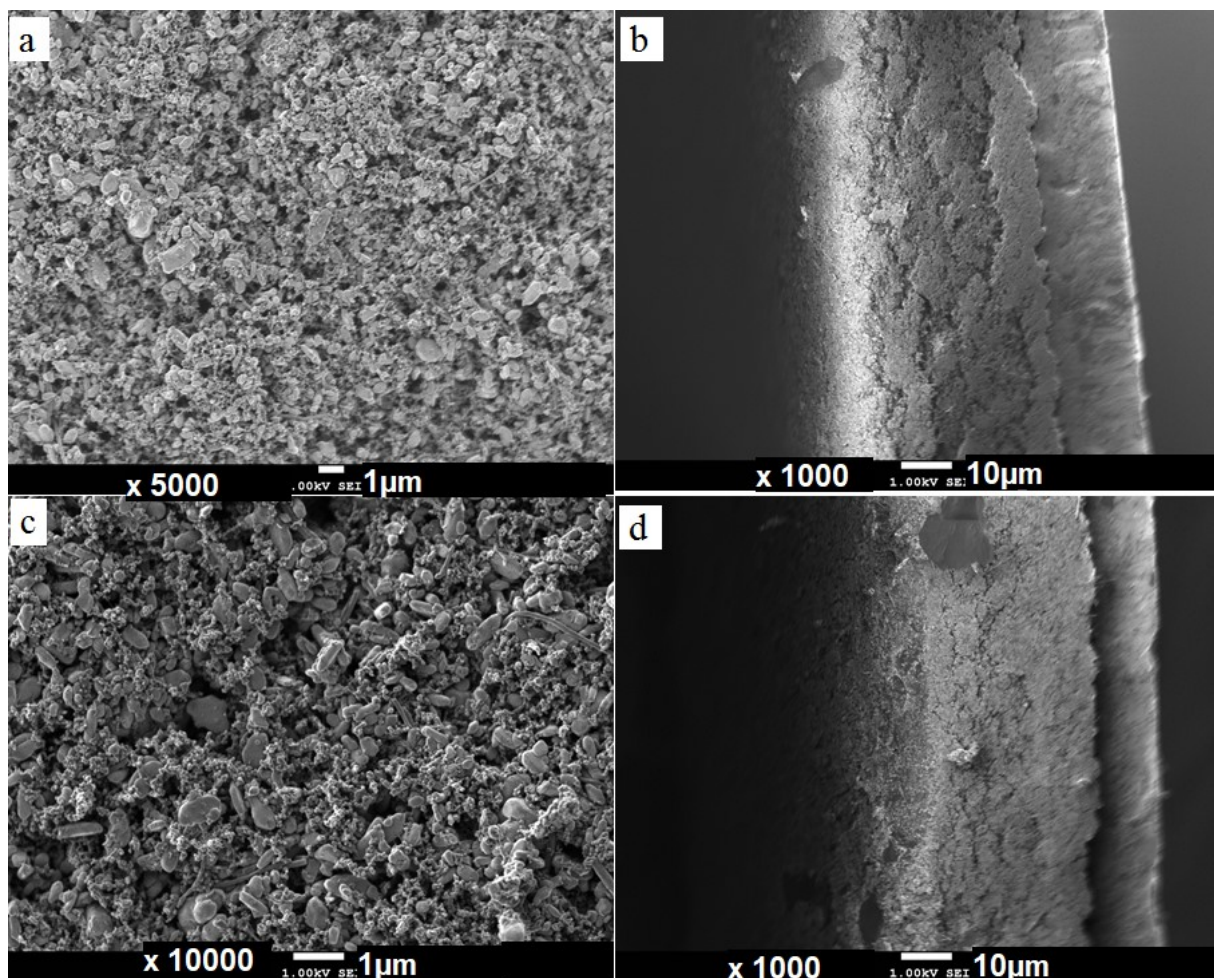


Figure 3-6 : Micrographs of a cLFP electrode with Lotader 5500 as a binder, a) top view b) cross-section. The analyses were also carried out on a calendered electrode c) top view d) cross-section. On the cross-section image, the current collector is on the right.

The adhesion between the electrode and the current collector was investigated with peel tests to evaluate the impact of each binder. The results shown in Figure 3-7 represent the average of five peelings, with a standard deviation of 0.37 N. First, the load values necessary to peel off the calendered PVDF electrodes are in line with findings in the literature.⁴¹⁻⁴³ Lotader 5500-bound electrodes display adhesion which is twice as strong onto the same current collector, compared to electrodes with PVDF. Lotader 5500's particularly strong adhesion is likely generated by the maleic anhydride group in the polymer, and to a lesser extent, by the ester acrylate.

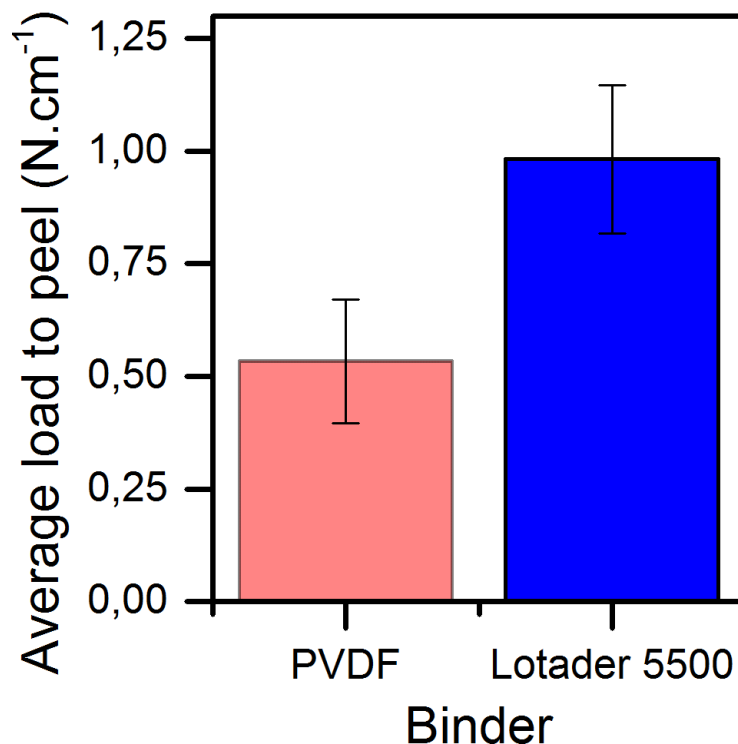


Figure 3-7 : Peel tests on cLFP composite electrodes with 5%_w PVDF (red) and Lotader 5500 (blue). Error bars represent the standard deviation for 5 peelings.

Finally, to compare Lotader 5500's behavior with that of PVDF as a standard for a power application, electrodes with 77.5%_w of active material, 15%_w of C65, 2.5%_w of CNF, and 5%_w of either PVDF or Lotader 5500 were assembled versus metallic lithium as a counter electrode (half-cells). This formulation was chosen as being one of the best for high rates cycling as highlighted by Guzman et al.⁴⁴

cLFP electrodes were charged for five hours (C/5) and discharged in one hour (1D). Alternatively, LTO electrodes were discharged in five hours (D/5) and charged for one hour (1C). The results of this cycle are presented in Figure 3-8. While both LTO electrodes show similar behavior, the cLFP electrodes show a difference of less than 10 mAh.g⁻¹ in favor of the Lotader 5500 electrode. The capacity fades with increasing C-rate for each half-cell, as presented in Figure 3-9. The loadings for the positive and negative electrodes were 0.35 mAh.cm⁻² and 0.40 mAh.cm⁻² respectively.

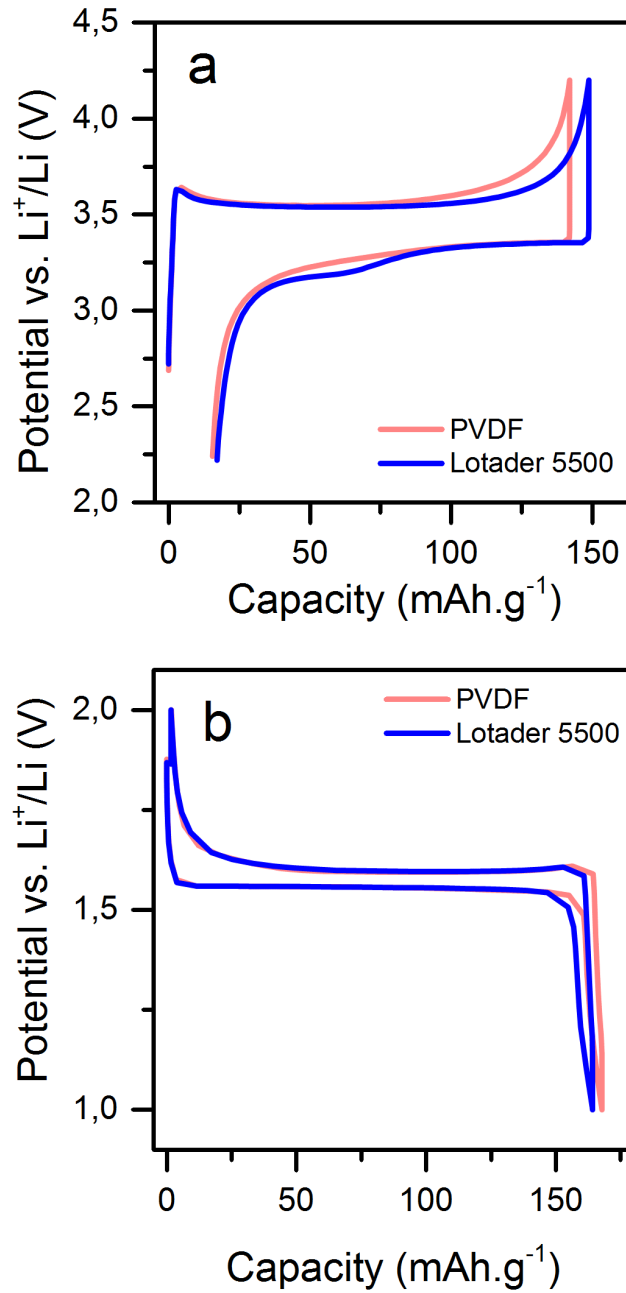


Figure 3-8 : One cycle of half-cells bound by PVDF and Lotader 5500 a) cLFP charged at C/5 and discharged at 1D. b) LTO discharged at D/5 and charged at 1C.

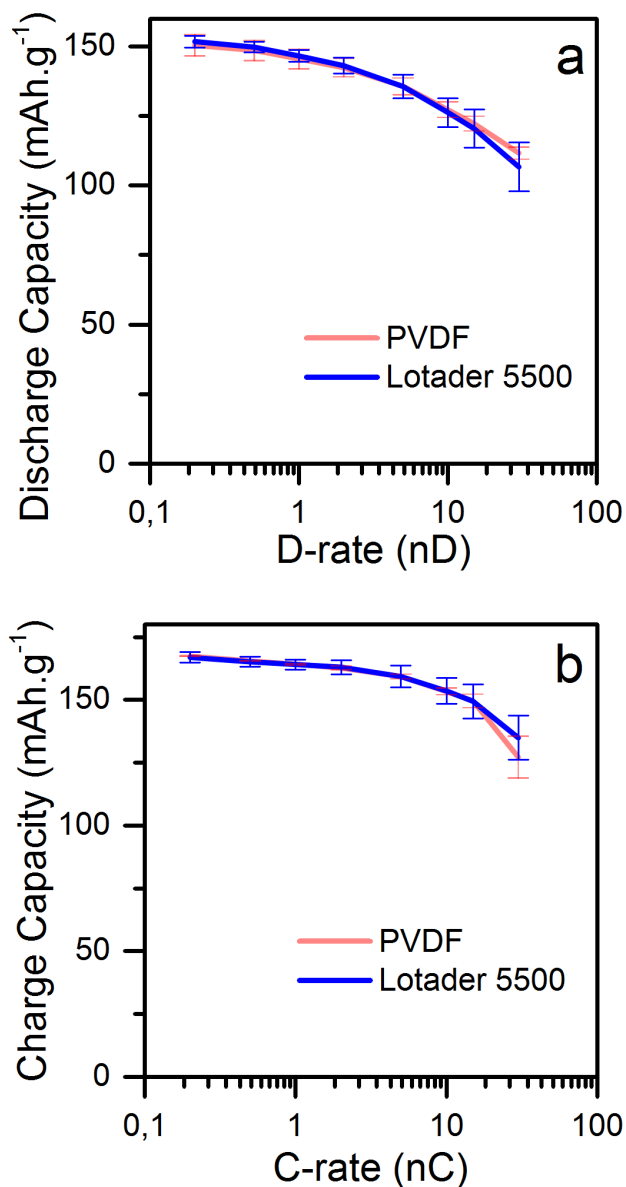


Figure 3-9 : Comparison of power rate capabilities of composite electrodes with Lotader 5500 and PVDF as a binder for (a) cLFP as the active material and (b) LTO as the active material. Charges at C/5 and discharges at D/5, respectively. The error bars represent the standard deviation from at least 3 repetition.

cLFP half-cells have small capacity losses at discharge rates up to 1D, and a capacity retention of 70% at 30D. Conversely, LTO half-cells show capacities of 165 mAh.g⁻¹ for charge rates lower than 1C, and lose 20% of their initial capacity at 30C. As previously mentioned, these capacity retention values are comparable to those found in recent literature regarding high-power Li-ion electrodes.⁴⁵⁻⁵²

We therefore sought to make full cells with the same formulation, with a balancing of 1:1.3 for the theoretical capacity of cLFP vs. LTO in the battery, and at a higher loading of 1 mAh.cm⁻², as demonstrated in Figure 3-10. The batteries were charged and discharged at a low rate of C/25 and D/25, respectively, before each incrementally-faster charging and discharging test, from C/25 and D/25 to 15C and 15D. A four-hour rest had been introduced between each step.

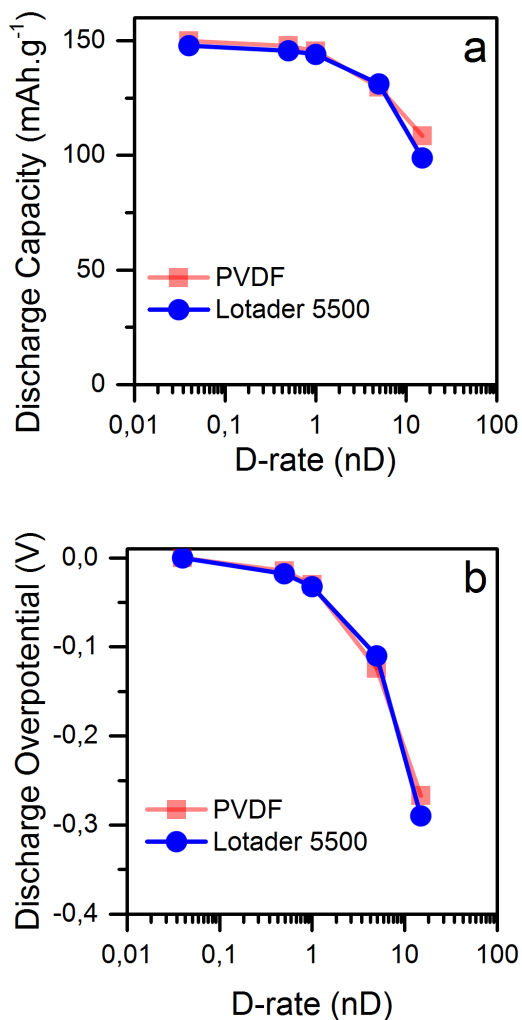


Figure 3-10 : Comparison of power rate capabilities of PVDF- and Lotader 5500-bound electrodes from C/25 and D/25 to 15C and 15D in a full cell with cLFP vs. LTO. a) The capacity and b) overpotential dependence are displayed.

Once again, we observed a discharge capacity retention close to 100% up to 1D, and a capacity loss of only 30% at 15D. Whether we focus on the discharge capacity or cell

overpotential, both polymers appear to present a similar behavior, with an overpotential of 300 mV at 15D. A capacity retention of 75% is found at 10D, whether the electrode-binding polymer used is Lotader 5500 or PVDF.

Finally, to evaluate stability upon cycling, we carried out a cycling test in a full-cell configuration. The schedule was carried out on both polymers with the following procedure: charging at a constant voltage of 2.4 V until a current equivalent to C/5 was achieved, and discharging at 10D until a potential of 1 V was achieved. The batteries were left in open-circuit for one minute between each step. One thousand cycles of this procedure were carried out. The loading was 4.3 mg.cm^{-2} for the negative electrode with a balancing of theoretical capacity of 1:1.3. The results of the cycling are presented in Figure 3-11.

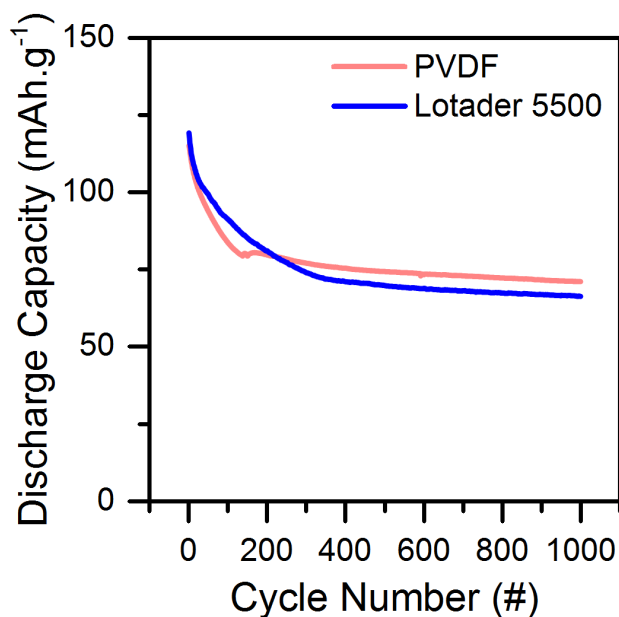


Figure 3-11 : Discharge capacity over 1,000 cycles for cLFP-LTO coin cells with PVDF and Lotader 5500 as a binder. The cells were charged at a Constant Voltage of 2.4 V vs. Li^+/Li until a current of C/5 was measured, and then discharged at a Constant Current of 10D.

In Figure 3-11, a drop of 20% in capacity over the first 200 to 300 cycles may be observed, although the capacity continued to fade to reach 60% of its initial value. Nevertheless, the fading behavior in capacity does not appear to be attributable to Lotader 5500. The sharp drop during the first cycles and subsequent stabilization is a phenomenon which has already been observed in the literature.⁵³⁻⁵⁵ We believe it is due to the available quantity of lithium which

stabilizes in the electrode's microstructure, and that at 10D, not all of the active material is equally accessible to Li^+ ions with the formation of a concentration gradient within the electrode thickness. A study by Castaing *et al.*⁵⁶ identified the source of cLFP/LTO cells' degradation mechanism as a loss of lithium inventory. Whether this is equally the case with Lotader 5500 as a binder will be the focus of a future study.

3.2.5. Conclusion

We demonstrated that the commercial elastomer Lotader 5500 is chemically compatible in carbonated solvents with a lithium salt, and has the same stability as PVDF between 50 mV and 4.2 V vs. Li^+/Li . While only comprising 5% of the electrode's total weight, Lotader 5500 can disperse a high powder content. It can also bind the composite film and provide it with sufficient mechanical cohesion to create coin cell-type batteries. This polymer is as efficient as PVDF for high-power Li-ion batteries, exhibiting strong capacity retention properties at high currents, and longevity over 1,000 cycles at high currents comparable to that of PVDF.

Finally, unlike PVDF, Lotader 5500 is a fluorine-free thermoplastic elastomer. This melt-processable polymer opens the way for alternative fabrications of composite electrodes.

3.2.6. Funding

This work was financially supported by the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics and Industry, and Total (NSERC Collaborative Research and Development; #RDCPJ468656-14).

3.2.7. References

1. Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y., Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *97*, 508-511.

2. Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O., Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics* **2000**, *130* (1), 41-52.
3. Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148* (3), A224-A229.
4. Chung, S.-Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y.-M., Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat Mater* **2002**, *1* (2), 123-128.
5. Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M., Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄. *Solid State Ionics* **2002**, *148* (1), 45-51.
6. Blomgren, G. E., The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (1), A5019-A5025.
7. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144* (4), 1188-1194.
8. Chen, Z.; Dahn, J. R., Reducing Carbon in LiFePO₄/ C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149* (9), A1184-A1189.
9. Wang, Y.; Wang, Y.; Hosono, E.; Wang, K.; Zhou, H., The Design of a LiFePO₄/Carbon Nanocomposite With a Core-Shell Structure and Its Synthesis by an In Situ Polymerization Restriction Method. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (39), 7461-7465.
10. Ravet, N.; Goodenough, J. B.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M., *The Electrochemical Society and The Electrochemical Society of Japan, Meeting Abstracts* **1999**, (99-2).
11. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (3), 587-603.
12. Goodenough, J. B.; Park, K.-S., The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (4), 1167-1176.
13. Guerfi, A.; Kaneko, M.; Petitclerc, M.; Mori, M.; Zaghbi, K., LiFePO₄ water-soluble binder electrode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, *163* (2), 1047-1052.

14. Zaghbi, K.; Simoneau, M.; Armand, M.; Gauthier, M., Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, *81*, 300-305.
15. Prosini, P. P.; Mancini, R.; Petrucci, L.; Contini, V.; Villano, P., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications. *Solid State Ionics* **2001**, *144* (1), 185-192.
16. Kavan, L.; Procházka, J.; Spitler, T. M.; Kalbáč, M.; Zukalová, M.; Drezen, T.; Grätzel, M., Li Insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel) : Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (7), A1000-A1007.
17. Ouyang, C. Y.; Zhong, Z. Y.; Lei, M. S., Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (5), 1107-1112.
18. Liu, J.; Song, K.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y., Self-Supported $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C Nanotube Arrays as High-Rate and Long-Life Anode Materials for Flexible Li-Ion Batteries. *Nano Letters* **2014**, *14* (5), 2597-2603.
19. Zhao, B.; Ran, R.; Liu, M.; Shao, Z., A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2015**, *98*, 1-71.
20. Gray, F. M., *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. Wiley: 1991.
21. Maleki, H.; Deng, G.; Kerzhner-Haller, I.; Anani, A.; Howard, J. N., Thermal Stability Studies of Binder Materials in Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147* (12), 4470-4475.
22. Chen, Z.; Christensen, L.; Dahn, J. R., Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5* (11), 919-923.
23. Chen, Z.; Christensen, L.; Dahn, J. R., Mechanical and electrical properties of poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-propylene)/Super-S carbon black swelled in liquid solvent as an electrode binder for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91* (5), 2958-2965.

24. 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.
25. Liu, W.-R.; Yang, M.-H.; Wu, H.-C.; Chiao, S. M.; Wu, N.-L., Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, *8* (2), A100-A103.
26. Nguyen, V. H.; Wang, W. L.; Jin, E. M.; Gu, H.-B., Impacts of different polymer binders on electrochemical properties of LiFePO₄ cathode. *Applied Surface Science* **2013**, *282*, 444-449.
27. Chen, T.-K.; Qi, X.; Chen, C.-Y.; Chang, C.-C.; Chang, W.-C., Maleic-anhydride-grafted ketjen black as the alternative carbon additive for LiFePO₄ cathode. *Electrochimica Acta* **2013**, *107*, 503-508.
28. Ding, L. M.; Shi, J.; Yang, C. Z., Ion-conducting polymers based on modified alternating maleic anhydride copolymer with oligo(oxyethylene) side chains. *Synthetic Metals* **1997**, *87* (2), 157-163.
29. Fu, Z.; Feng, H. L.; Xiang, X. D.; Rao, M. M.; Wu, W.; Luo, J. C.; Chen, T. T.; Hu, Q. P.; Feng, A. B.; Li, W. S., A novel polymer composite as cathode binder of lithium ion batteries with improved rate capability and cyclic stability. *Journal of Power Sources* **2014**, *261*, 170-174.
30. Ku, J.-H.; Hwang, S.-S.; Ham, D.-J.; Song, M.-S.; Shon, J.-K.; Ji, S.-M.; Choi, J.-M.; Doo, S.-G., Poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) binders containing lithium for high-performance Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *287*, 36-42.
31. Parija, S.; Bhattacharyya, A. R., Role of interfacial interactions to control the extent of wrapping of polymer chains on multi-walled carbon nanotubes. *RSC Advances* **2016**, *6* (48), 42334-42346.
32. Hatchard, T. D.; Bissonnette, P.; Obrovac, M. N., Phenolic Resin as an Inexpensive High Performance Binder for Li-Ion Battery Alloy Negative Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (9), A2035-A2039.
33. 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 & Environmental Science* **2018**, *11* (11), 3096-3127.

34. Ekberg, C.; Petranikova, M., Chapter 7 - Lithium Batteries Recycling. In *Lithium Process Chemistry*, Chagnes, A.; Światowska, J., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2015; pp 233-267.
35. Li, L.; Dunn, J. B.; Zhang, X. X.; Gaines, L.; Chen, R. J.; Wu, F.; Amine, K., Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources* **2013**, *233*, 180-189.
36. Zhang, G.; He, Y.; Feng, Y.; Wang, H.; Zhu, X., Pyrolysis-Ultrasonic-Assisted Flotation Technology for Recovering Graphite and LiCoO₂ from Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (8), 10896-10904.
37. Nayaka, G. P.; Zhang, Y.; Dong, P.; Wang, D.; Pai, K. V.; Manjanna, J.; Santhosh, G.; Duan, J.; Zhou, Z.; Xiao, J., Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO₂ cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids. *Waste Management* **2018**, *78*, 51-57.
38. Li, L.; Ge, J.; Wu, F.; Chen, R.; Chen, S.; Wu, B., Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176* (1), 288-293.
39. Marks, T.; Trussler, S.; Smith, A. J.; Xiong, D.; Dahn, J. R., A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158* (1), A51-A57.
40. Fransson, L.; Eriksson, T.; Edström, K.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O., Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *101* (1), 1-9.
41. Chen, L.; Xie, X.; Xie, J.; Wang, K.; Yang, J., Binder effect on cycling performance of silicon/carbon composite anodes for lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, *36* (10), 1099-1104.
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. *Electrochimica Acta* **2012**, *80*, 440-444.
43. Pieczonka, N. P. W.; Borgel, V.; Ziv, B.; Leifer, N.; Dargel, V.; Aurbach, D.; Kim, J.-H.; Liu, Z.; Huang, X.; Krachkovskiy, S. A.; Goward, G. R.; Halalay, I.; Powell, B. R.; Manthiram, A., Lithium Polyacrylate (LiPAA) as an Advanced Binder and a Passivating Agent for High-Voltage Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (23), 1501008.

44. 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. *Electrochimica Acta* **2017**, *247*, 451-459.
45. Yang, C.-C.; Hsu, Y.-H.; Shih, J.-Y.; Wu, Y.-S.; Karupiah, C.; Liou, T.-H.; Lue, S. J., Preparation of 3D micro/mesoporous LiFePO₄ composite wrapping with porous graphene oxide for high-power lithium ion battery. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 773-785.
46. 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.
47. Lee, Y.-H.; Min, J.; Lee, K.; Kim, S.; Park, S. H.; Choi, J. W., Low Molecular Weight Spandex as a Promising Polymeric Binder for LiFePO₄ Electrodes. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (8), 1602147-n/a.
48. Bao, L.; Li, L.; Xu, G.; Wang, J.; Zhao, R.; Shen, G.; Han, G.; Zhou, S., Olivine LiFePO₄ nanocrystallites embedded in carbon-coating matrix for high power Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 685-692.
49. Yao, Z.; Xia, X.; Zhou, C.-a.; Zhong, Y.; Wang, Y.; Deng, S.; Wang, W.; Wang, X.; Tu, J., Smart Construction of Integrated CNTs/Li₄Ti₅O₁₂ Core/Shell Arrays with Superior High-Rate Performance for Application in Lithium-Ion Batteries. *Advanced Science* **2018**, *5* (3), 1700786-1700795.
50. Gao, L.; Wang, L.; Dai, S.; Cao, M.; Zhong, Z.; Shen, Y.; Wang, M., Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ nanowire arrays constructed with stacked nanocrystals for high-rate lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *344*, 223-232.
51. Jiang, C.; Liu, S.; Lian, Q.; Zhao, J.; Ding, W.; Yu, Z.; Huang, R.; Zou, Z., Nitrogen-doped carbon-coated hierarchical Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ hybrid microspheres as excellent high rate anode of Li-ion battery. *Ceramics International* **2017**, *43* (14), 11354-11360.
52. Zhou, K.; Fan, X.; Chen, W.; Chen, F.; Wei, X.; Li, A.; Liu, J., Nitrogen-doped Li₄Ti₅O₁₂/carbon hybrids derived from inorganic polymer for fast lithium storage. *Electrochimica Acta* **2017**, *247*, 132-138.
53. Wu, H. M.; Belharouak, I.; Deng, H.; Abouimrane, A.; Sun, Y.-K.; Amine, K., Development of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ System with Long Cycle Life. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156* (12), A1047-A1050.

54. Martha, S. K.; Haik, O.; Borgel, V.; Zinigrad, E.; Exnar, I.; Drezen, T.; Miners, J. H.; Aurbach, D., Li₄Ti₅O₁₂/LiMnPO₄ Lithium-Ion Battery Systems for Load Leveling Application. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158* (7), A790-A797.
55. Alberto, V.; Dominic, B.; Jan, v. Z.; Franziska, M.; Stefano, P., ZnFe₂O₄-C/LiFePO₄-CNT: A Novel High-Power Lithium-Ion Battery with Excellent Cycling Performance. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4* (10), 1400054.
56. Castaing, R.; Reynier, Y.; Dupré, N.; Schleich, D.; Jouanneau Si Larbi, S.; Guyomard, D.; Moreau, P., Degradation diagnosis of aged Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 744-752.

Chapitre 4

Les plans d'expériences pour débutants, un premier guide appliqué à la formulation d'électrodes

4.1. Mise en contexte

Le TPE a été validé comme polymère valide pour lier des électrodes de batteries Li-ion soumises à de forts courants. La prochaine étape consisterait à reproduire cette formulation par extrusion de poudres. Toutefois, il était déjà connu que procédé et formulations jouent un énorme rôle dans les performances d'une électrode, et si nous voulions montrer l'intérêt de l'extrusion de poudres il fallait s'assurer d'avoir la meilleure formulation possible pour comparer les procédés sur un pied d'égalité.

Ainsi, il fut nécessaire de pouvoir identifier quels étaient les paramètres qui avaient le plus d'importance pour maximiser la rétention de capacité, qu'ils soient liés à la microstructure ou à la formulation.

Les plans d'expériences sont un ensemble d'outils statistiques qui permettent d'identifier les meilleurs paramètres pour obtenir un système optimal avec un nombre minimum d'expériences. Bien que largement utilisés dans les milieux académique et industriel, très peu de littérature traite de plans de *mélange*, où les paramètres à faire varier sont les fractions de composants du système ; la somme de ces fractions devant valoir 100%.

Nous avons donc dû commencer par formaliser les plans d'expériences appliqués à la formulation d'électrodes. Le fruit de cette recherche théorique a ainsi fait l'objet d'un article scientifique pour communiquer cette méthodologie innovante à la communauté scientifique.

J'ai ici réalisé, avec Corentin Molson, les électrodes et caractérisations qui ont servi à obtenir l'ensemble de données nécessaire au plan d'expériences. De plus, j'ai formalisé avec Matthieu Dubarry la méthodologie appliquée à la formulation. Enfin, j'ai participé activement à la rédaction de toutes les versions, jusqu'à la production du manuscrit final. Mickael Dollé, Dominic Rochefort, Matthieu Dubarry et David Lepage ont aidé à corriger et parfaire le manuscrit. David Aymé-Perrot et Arnaud Prébé ont initié le projet et validé l'avancée.

4.2. Article

Designs of Experiments for beginners, a quick start guide for application to electrode formulation

Authors: Olivier Rynne¹, Matthieu Dubarry²⁺, Corentin Molson¹, David Lepage¹, Arnaud Prébé³, David Aymé-Perrot⁴, Dominic Rochefort¹, Mickael Dollé^{1*}

¹ University of Montreal; olivier.rynne@umontreal.ca

² University of Hawai'i at Manoa; matthieu@hawaii.edu

³ Hutchinson S.A.

⁴ Total S.A.

* Correspondence: mickael.dolle@umontreal.ca

+ Correspondence: matthieu@hawaii.edu

Keywords: Lithium-ion, design of experiment, formulation, optimal combined design, empirical model, optimization

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été publié le 2 décembre 2019 : *Batteries* **2019**, 5(4), 72.

4.2.1. Abstract

In this paper, we will describe in detail the setting up of a Design of Experiments applied to the formulation of electrodes for Li-ion batteries. We will show that, with software guidance, Designs of Experiments are simple yet extremely useful statistical tools to set up and embrace. An Optimal Combined Design was used to identify influential factors and pinpoint the optimal formulation, according to the projected use. Our methodology follows an eight-step workflow adapted from the literature. Once the study objectives are clearly identified, it is necessary to consider the time, cost, and complexity of an experiment before choosing the responses that best describe the system, as well as the factors to vary. By strategically selecting the mixtures to be characterized, it is possible to minimize the number of experiments, and obtain a statistically relevant empirical equation which links responses and design factors.

4.2.2. Introduction

A Design of Experiments (DoE) is a fascinating and incredibly useful tool to strengthen any study dealing with varying parameters by giving weight to all observations and trends with a minimal number of experiments to run. It allows to look at factor's individual and combined impacts as well as to optimize inputs for maximum performance. This paper is a methodological publication and conclusions on the case study will be reported in another manuscript for concision reasons.

Although known since the mid-1930s and widely used in the industry, DoE are not often taken into consideration in academia.¹⁻⁴ This is likely because they could appear intimidating and overwhelming without the right tools and knowledge of mathematics and statistics. In recent years, many software solutions appeared that can remove most of that burden from the user. Unfortunately, with too much automation in a “black box” process, there is always a risk of reaching false positive results without significant meaning. The purpose of this publication is to provide the battery community with a starting point on how to approach DoE with confidence and without the need for advance statistical knowledge. Each step and parameter to draw robust and trustworthy empirical models will be carefully explained and discussed in this work. This

publication will only cover the example of a DoE preparation and execution for the formulation of Li-ion battery electrodes, but the overall approach will remain true for other types of DoE or with different materials, as they are interchangeable.⁵⁻⁹

Li-ion battery electrodes are composed of several materials and their respective formulation and content will drastically affect the battery performance. Although Li-ion batteries were first commercialized 30 years ago, there is still no consensus on the definitive formulation for a high-power, high-energy, long cycle life electrode. In other words, no single model links a battery's capacity or energy to its different properties and formulation. Therefore, while investigating new materials, it is necessary to re-test a lot of possible combinations where numerous parameters can have an impact. However, there is no guarantee the knowledge acquired through known systems will be relevant to the next one.

A variety of strategies may be adopted to address this issue, such as browsing all possible factor combinations across their entire range or changing one-factor-at-a-time while keeping the others constant. While the former would provide a full understanding of each factor's impact, it would most likely be impractical due to the very high number of required experiments. For its part, the latter strategy would only require a limited number of experiments; however, it would also limit understanding by preventing the observation of combined interactions, *i.e.* factors inhibiting or exacerbating each other. A good compromise between these two strategies is a Design of Experiments (DoE). This methodology provides a statistical understanding of the observed process through the creation of an empirical model, which is obtained by running an optimized set of experiments to identify factor impacts and combined interactions.

In the lithium battery research community, this method was previously used to predict the cycle life,^{2, 10, 11} for model parameterization^{9, 12}, and to analyze the impact of different duty cycles on the degradation of commercial cells.¹³ However, to the best of our knowledge, this method has never been reported for electrode formulation in open literature. The intent of this paper is not to present the full DoE analysis, this will be done in a subsequent publication, but rather to take a unique opportunity to describe the methodology in detail. Explaining the essential aspects of a DoE is often difficult in a full research paper as most focus needs to be on results and discussion.

4.2.3. Methodology description

There are different types of DoE, with a variety of focuses and applications.^{1, 4-7, 14} In this paper, focus was set on a complex mixture design, illustrated by the formulation of a Li-ion composite electrode. This design is relevant in cases when the study focuses on the properties of a blend where the levels of each factor x_n are interdependent with:

$$\begin{aligned} 0 \leq x_n \leq 100\% \\ x_1 + x_2 + x_3 + \dots = 100\% \end{aligned} \quad (1)$$

An Optimal Combined Design (OCD) is based on a mixture design with the added complexity of categoric and numeric factors coupled with the mixture factors. A categoric factor, such as the nature of the binder, has discrete levels, while a numeric factor, such as porosity or temperature, has continuous levels but is not a component of the mixture.

The objective of an OCD is to describe a response (Y) as a function of different factors, by using an empirical model such as the one presented in Equation 2:

$$Y = a * x_1 + b * x_2 + c * x_3 + d * x_4 \dots \quad (2)$$

In Equation 2, x_n represent the n design factors, while a , b , c , etc. are the coefficients describing the significance of each factor. For example, in the case of Li-ion batteries, Y might be the maximum available capacity, *i.e.* the amount of lithium that the electrode is capable of storing. This response may be dependent on mixture factors such as the quantity of active material, conductive carbons and binder, but also numeric factors such as the porosity, and categoric factors such as binder type. Each level of a categoric factor could have different values for coefficients a , b , c , etc. if it was found to have a more significant impact on the response than noise. In this example, two different binders were investigated; therefore, two sets of coefficients will be calculated, each describing the relation of Y with regard to the mixture components and porosity when the electrode is bound by either of the two binders. All factors will be detailed in section 2.3.

Although the planning of a DoE is closely linked to the system under study, the methodology described in this paper is adaptable to other designs. This paper illustrates the setup of an OCD designed to understand the effect of formulation on the capacity of Li-ion

batteries at high currents. The mathematics on which the DoE are based will not be discussed here, as there are already numerous resources on this topic.⁵⁻⁷ As these calculations are complex, software assistance in the planning and analysis of the design is highly recommended. Here, Design Expert (Stat-Ease Inc.) was used as a data analytics tool, in conjunction with Matlab (Mathworks) to store and manipulate experimental data.

Standard DoE studies are typically articulated around seven or fewer steps.^{3, 5-7} For the purposes of this study, an eighth step - refining the data - was added, because experimental data is frequently not normally distributed, which in turn prevents the drawing of empirical models. As detailed in Figure 4-1, this adapted workflow will serve as an outline for this study.

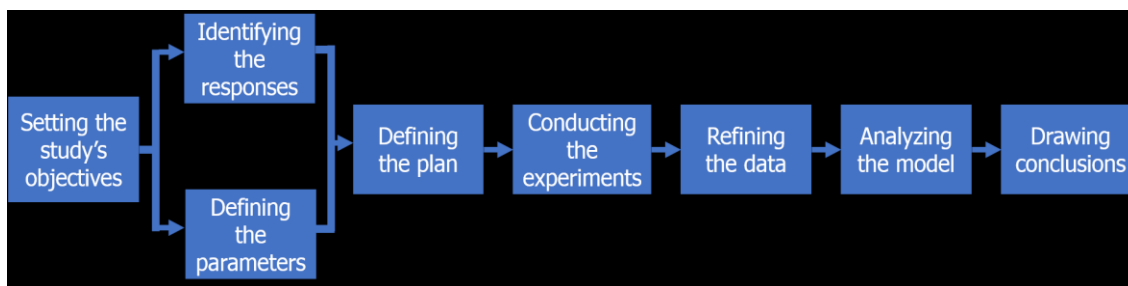


Figure 4-1 : Flowchart describing the workflow to plan and conduct a DoE.

4.2.3.1. *Setting the study's objectives*

Identifying the weaknesses in a process or phenomenon is the first step in planning a DoE. Designs of Experiments may uncover the relative influence of factors to set up or calibrate a new, unknown or non-optimized process. Plans can also be used to explore new methods or materials linked to the process. In our study of electrode formulation, the incentives were 1) to trial a new binder, and 2) to evaluate the importance of conductive additives for high-power applications. With regard to 1), our previous work¹⁵ showed promising properties for an elastomer, as compared to polyvinylidene fluoride (PVDF), the most widely used binder in both industry and academia. As these comparisons were based on one formulation only, extension to a much wider formulation range was necessary.

With regard to 2), one of the active material chosen in our study, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), is a known poor electron conductor¹⁶, so conductive additives were added to the formulation. Two different morphologies were selected: carbon black (CB) as 50-nm large beads, and carbon nanofibers (CNF) as 50 nm-wide and 50-250 μm long cylinders. The former would help electronically connect two neighboring active material particles, while the latter would provide a minimal resistance pathway for electrons across long distances, laterally or transversally from the top to the bottom of the electrode.

4.2.3.2. *Identifying the responses*

Next, the physical values relevant to the study, *i.e.* the properties to be optimized, must be identified. These responses should be quantifiable by continuous values and measurable with appreciable precision, since the resulting empirical model will always be, at best, as precise as the measurements on which it is built. In this electrode formulation study, the electrode's capacity when working under high currents was a response of interest and could be accurately assessed by galvanostatic cycling with potential limitation.^{17, 18}

Other responses could have proven to be more complex to both assess and input into a DoE. For example, the rheologic behavior of the slurry could not be a numeric parameter depending on whether the fluid is Newtonian, shear-thinning or shear-thickening.¹⁹

4.2.3.3. *Defining the parameters*

Once the responses under study have been identified, a list of all possible factors that can influence the process must be prepared. These factors can be numerous, and a prior understanding of the process should help reduce and classify them as either potential design factors or nuisance factors. Typically, a literature research is a good starting point to garner a broad knowledge of these crucial factors. Complexity, cost, and time should also be considered as the number of experiments required by the Design can rapidly grow given the number of design factors (mixture components, numeric or categoric factors).

In this work, we chose to study the influence of formulation on select electrodes' properties with a maximum of four different constituents: one active material, one binder, and two conductive additives. The first is an electrochemically active material such as lithium iron phosphate (LiFePO_4) or lithium titanium oxide ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), responsible for the storage and release of Li^+ ions. The second acts as a binder to provide mechanical cohesion of the active material in the electrode (e.g., a polymer such as polyvinylidene fluoride (PVDF)). If the active material is a poor electron conductor, it is often necessary to add at least one conductive additive (e.g. carbon black, carbon nanofibers, or a conductive polymer) to provide pathways for electrons to compensate for the net charge in the active material under Li^+ intercalation or deintercalation. These four components became our design factors. Moreover, since the objective was also to trial a new binder, a categorical factor was added, with two levels to account for the two different binders.

The composite is deposited onto a metallic foil such as aluminum or copper, which is used as a current collector to add mechanical cohesion and provide high electron conductivity between the external circuit and the electrode. Finally, the free volume between the particles, also known as *porosity*, enables the liquid electrolyte to wet the electrode, and provides pathways for the Li^+ ions in the electrolyte through the electrode, Figure 4-2.

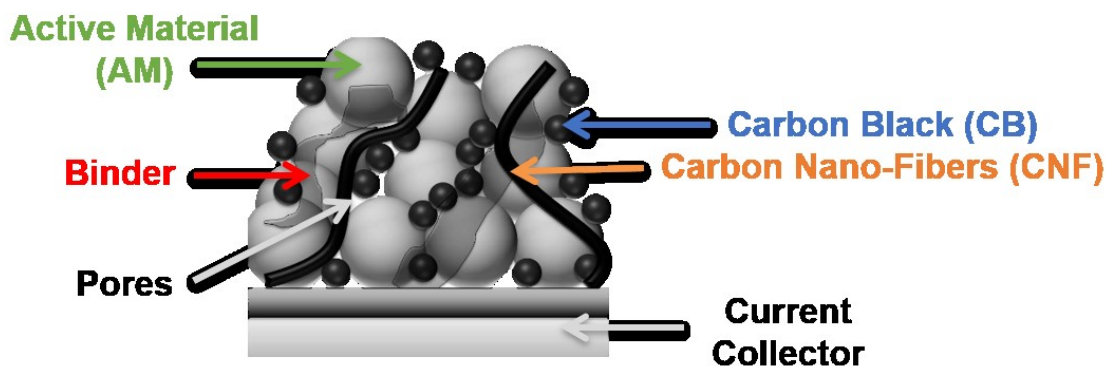


Figure 4-2 : Schematic representation of a cross-section of a composite electrode on a current collector, with one active material, two types of conductive additives and a binder. The free volume is represented as the porosity. This representation is not to scale.

The next step was to define the boundaries within which each factor might vary. While a factor's range has no effect on the number of required experiments to run, it is generally known that the wider the range, the less precise the model will be. Extensive literature is available on

Li-ion battery electrodes; although optimal formulations are not known, the constraints inherent to the system are.²⁰⁻²² On one hand, the active material is the only component responsible for energy storage, so it is highly desirable to maximize its content. On the other hand, the binder is an electronic and ionic insulator. Therefore, its content should be minimized so as not to hinder charge transfers to and from the active material.²³

Finally, the carbon content should be high enough to ensure sufficient electronic conductivity and hinder any polarization within the electrode while in use under high currents. However, its weight fraction – like the binder – should be kept as small as possible, as it is inactive towards energy storage. Different electronic percolation thresholds (defined as the minimum amount of conductive additives necessary to reach the maximum possible electronic conductivity) have been reported in the literature.²⁴⁻²⁶

Given these constraints, along with the objective to design a commercially viable high-power battery, the resulting formulation factors defined the design space as follows:

- 75%_w to 95%_w active material (AM)
- 0%_w to 20%_w carbon black (CB)
- 0%_w to 10%_w carbon nanofibers (CNF)
- 3%_w to 20%_w binder (B)

For the conductive additives (CA) and binder content, wider ranges than necessary were chosen to identify the optimum percolation threshold, and to verify the assumptions on the binder's insulating nature, respectively.

In a three-component plan, the design space comprising all possible mixtures can be represented in a plane as an equilateral triangle. The maximum of each component, *e.g.* AM, CA and binder, is located at each summit, and the minimum is on the opposite edge, as illustrated in Figure 4-3a. For a four-component mixture, another dimension must be added to obtain a regular tetrahedron, where the minimum value for one factor lies on the opposite face to its respective vertex. For any point not situated on the opposite face, the content value is given at the orthogonal projection of the point onto the height.

In the example shown in Figure 4-3b, all mixtures on the plane delimited by the top dashed triangle have an AM content of 75%_w and a variety of CB, CNF, and binder content. For this study, and given the set boundaries, the actual design space is only comprised in the upper tetrahedron defined between 100%_w and 75%_w AM. This design space will be zoomed into and represented as a full tetrahedron in the ensuing discussion.

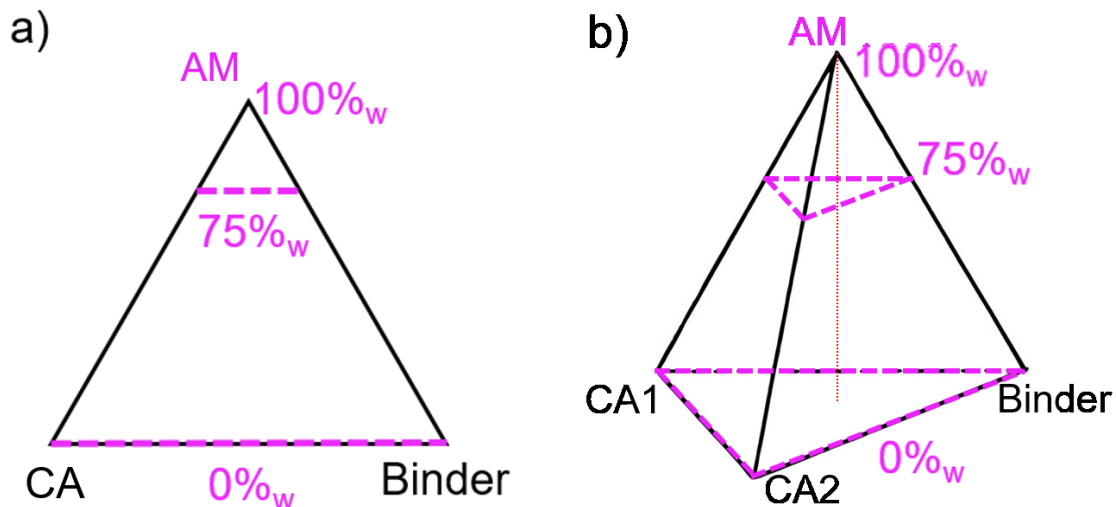


Figure 4-3 : Design plan for a) three-component and b) four-component mixture. The 0%_w, 75%_w and 100%_w levels of the AM component are represented. CA stands for Conductive Additive.

Other potential design factors, with varying complexity to control and of varying interest to the experimenter, are known to impact the final product. In this example, the active material loading (in mg.cm⁻²), the porosity, and the thickness of the electrode could be examples of interdependent potential design factors. A thicker electrode, *i.e.* an electrode with a higher loading, will have a higher ionic and electronic resistance due to longer electronic and ionic pathways.^{26, 27} Thus, at high currents the voltage cut-off would be reached before the battery is fully charged. The porosity is also directly linked to the thickness and formulation of the electrode.^{28, 29} Because the OCD varied the proportion of active material among all experiments, it was impossible to set distinct targets for loading, thickness, and porosity. To ensure experiments were comparable, and for practical reasons, the active material loading was kept constant, in the 4 to 4.5 mg.cm⁻²-range, and the thickness was allowed to vary. The porosity was

then held constant in the 40 to 50%_v range. This approach helps to guarantee that the variations in observed responses were due to variations in formulation only.

The final factors to consider were nuisance and noise. Nuisance factors are difficult to control and yet may have a non-negligible impact on the process. Some of these factors, like slurry rheology, are moderately controllable while others, such as ambient hygrometry or temperature, are uncontrollable on a lab scale. These factors were accounted for when analyzing the responses' residuals (the difference between observed and predicted values). For their part, noise factors such as experimenter bias were mitigated by randomizing the experiments.

4.2.3.4. Defining the plan

With the design space defined, the next step was to select the experiments (= mixtures) that would best encompass it. Some excellent choices include mixtures situated at 1) the summits, 2) the center of edges, 3) the center of faces and, if applicable, 4) the center of the tetrahedron (see Figure 4-4). Except for the latter, these points force at least one component to 0%_w, and therefore 5) axial check blends, and 6) interior check blends are also recommended. To keep Figure 4-4b easily readable, points 1) to 3) were not displayed, but can be inferred from Figure 4-4a. More candidate points may be set up if time and cost permit; for example, instead of the center of edges (2), candidate points can be fixed at the thirds of edges.

Once the candidate points have been selected, the base interactions, if any, must be chosen. For example, a linear model described by Equation 2 will not describe interactions between factors. Higher-order models, such as quadratic or cubic models, must be surveyed to describe more complex interactions, here indicated as Equation 3.

$$Y = a * x_1 + b * x_2 + c * x_1 * x_2 + ... \quad (3)$$

Every new survey adds mixtures to the plan but also improves the precision of the empirical models. A thorough consideration of time, cost and complexity for each run should help decide the specific combination of factors to be studied. Given the complex design space in our example, selecting points from rules 1) to 6) and investigating quadratic interactions

would have accounted for over 150 candidate points for both tetrahedrons (one per type of binder).

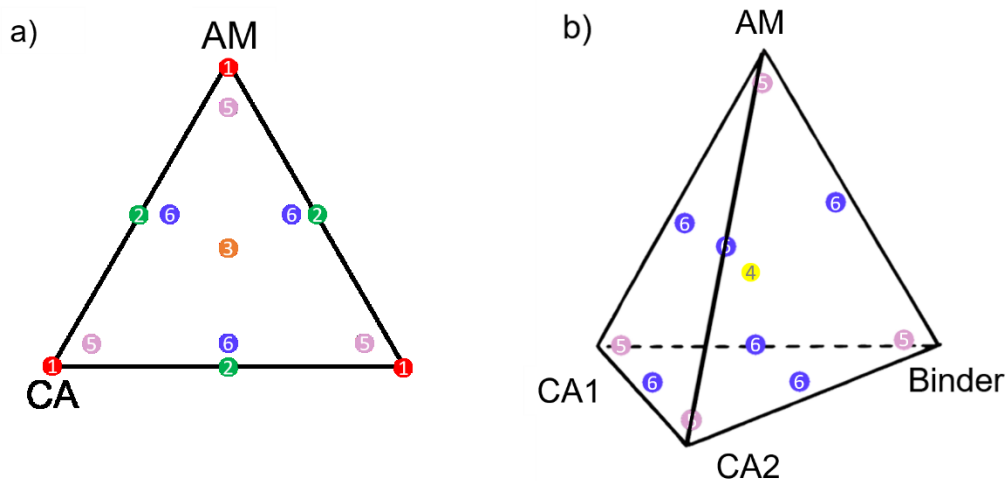


Figure 4-4 : Possible candidate points in **a)** three-component and **b)** four-component design. In red, 1) vertex, green, 2) center of edge, orange, 3) center of face, yellow, 4) center of tetrahedron, pink, 5) axial check blends, and in blue, 6) interior check blends. CA stands for Conductive Additive.

An optimality model was therefore used to help reduce the number of experiments and select only the most meaningful points required to define an empirical model with appreciable precision. The most common such model is the D-optimal design, which is efficient in determining the importance of factors, and is usually deployed for screening purposes. D-optimal designs reduce the number of candidate points by minimizing the determinant of the variance-covariance matrix; in practice, it selects candidate points generally situated near the edge of the design space. For a better-known phenomenon or process, an I-optimal design would help pinpointing the optimal mixture and settings over the design space by minimizing the prediction variance's integral across the design space; in practice, candidate points near the center of the design space are selected. In this formulation study, an I-optimal design was selected and combined with a search for linear and quadratic interactions between different terms, resulting in 20 different electrode formulations. In this work, no squared terms were considered for formulation selection.

Additional experiments should be run to increase the empirical model's robustness and precision. Reintroducing initially-rejected candidate points can also increase the model's

precision. Repeating runs serves to estimate the pure error of the mixing process. Adding points at the center of the already-randomized design enables the measurement of process stability across the length of the study. Finally, points can also be added as far as possible from other mixtures to help potentially detect a higher-order model. Our formulation study added five replicated runs and five lack-of-fit runs, for an overall total of 30 mixtures. More runs may be conducted after all formulations have been characterized, would the descriptive statistics, such as R^2 (described below), be poor.

4.2.3.5. Conducting the experiments

Having defined the design space and the number of experiments to be conducted, the experimental portion of the DoE can be initiated. In this step, quality control is critical, as the gathered data is used to build the empirical model, and nuisance factors must be controlled, or at least monitored, to the best of the experimenter's ability. Instrument calibration, characterizations and processes are subject to deviations over time; thus, the duration of the study may mean that data gathered at the beginning is not comparable to that collected at the end. To mitigate this issue, and in case it is dependent on one of the factors, experiment order should be randomized, as a study of residuals can detect such deviations.

In this example, the characterizations were conducted in part through galvanostatic measurements over two weeks. They yielded data on time, current, and voltage for all 30 runs, which were repeated on three different coin cells for each run. For example, the capacity for one step was calculated by multiplying the average current by the total step time. Given the significant volume of data, use of data analytics tool is strongly recommended to extract as many different metrics as possible (capacity, power, energy, first cycle irreversible, Peukert constants, etc.) to use as responses.

4.2.3.6. Refining the data

Experimental data often lacks key properties, such as a normal distribution, to create meaningful empirical equations. This normality is an essential assumption required to use

further statistical tests and use a regression to reach empirical models with appropriate confidence. This section addresses how to circumvent this issue and refine the data to improve precision and robustness. Model quality was judged on several parameters, including their regression coefficient R^2 and normality, as well as the residuals for each experiment.

The first step is to seek outliers, as even one can significantly degrade the model's precision. A strong outlier can alter predicted values to the point that it can fail to be identified as such. Externally studentized residuals, or studentized deleted residuals, are an appropriate solution to this issue because the model with which the predicted value is calculated is made without this experiment's value.⁵⁻⁷

The normal probability plot of residuals is a powerful tool to seek outliers as well as to confirm the normal distribution of the experimental data. It plots the cumulative normal probabilities, or *z-score*, against their externally studentized residuals. As shown in Figure 4-5a, c and d, the blue line represents the predicted values and should serve as a guideline for the residuals' distribution. The Box-Cox method represented in Figure 4-5b is well-adapted to determining which transformation might bring the most normality to the dataset. It plots the residual sum of squares as a function of λ , the transformation coefficient.

In Figure 4-5a, the left tail (negative studentized residuals) is much longer than the right tail (positive studentized residuals); the data is skewed left, which is a sign of a non-normal distribution. This can be mitigated by applying a variance-stabilizing transformation to the data and modifying Equation 3 into Equation 4:

$$(Y + k)^\lambda = a * x_1 + b * x_2 + c * x_3 + d * x_4 + ... \quad (4)$$

where k and λ are real numbers. Statistical methods such as DoE only provide an objective analysis of the likelihood that a given factor has an impact on the process. Hence, if the transformation normalizes the distribution, it should be used even if a physical interpretation of the transformation is not yet possible. The best transformation to apply can be inferred from the Box-Cox representation in Figure 4-5b. The curve's minimum, marked by the red vertical line, represents the value of λ_{\min} for which Y^λ has the most normal distribution, and the 95% confidence interval is comprised between the two blue vertical lines. For $\lambda_{\min} = 1$, no transformation is necessary. In the case of $\lambda_{\min} = 0$, the transformation yielding the best

normality would be $\log(Y)$. Aside from these two, all other values suggest a power transformation. In Figure 4-5b, the Box-Cox method indicates that the dataset would be more normal with a power transformation of $\lambda = 0.46$. The additive term k is generally used if some values are not strictly positive.

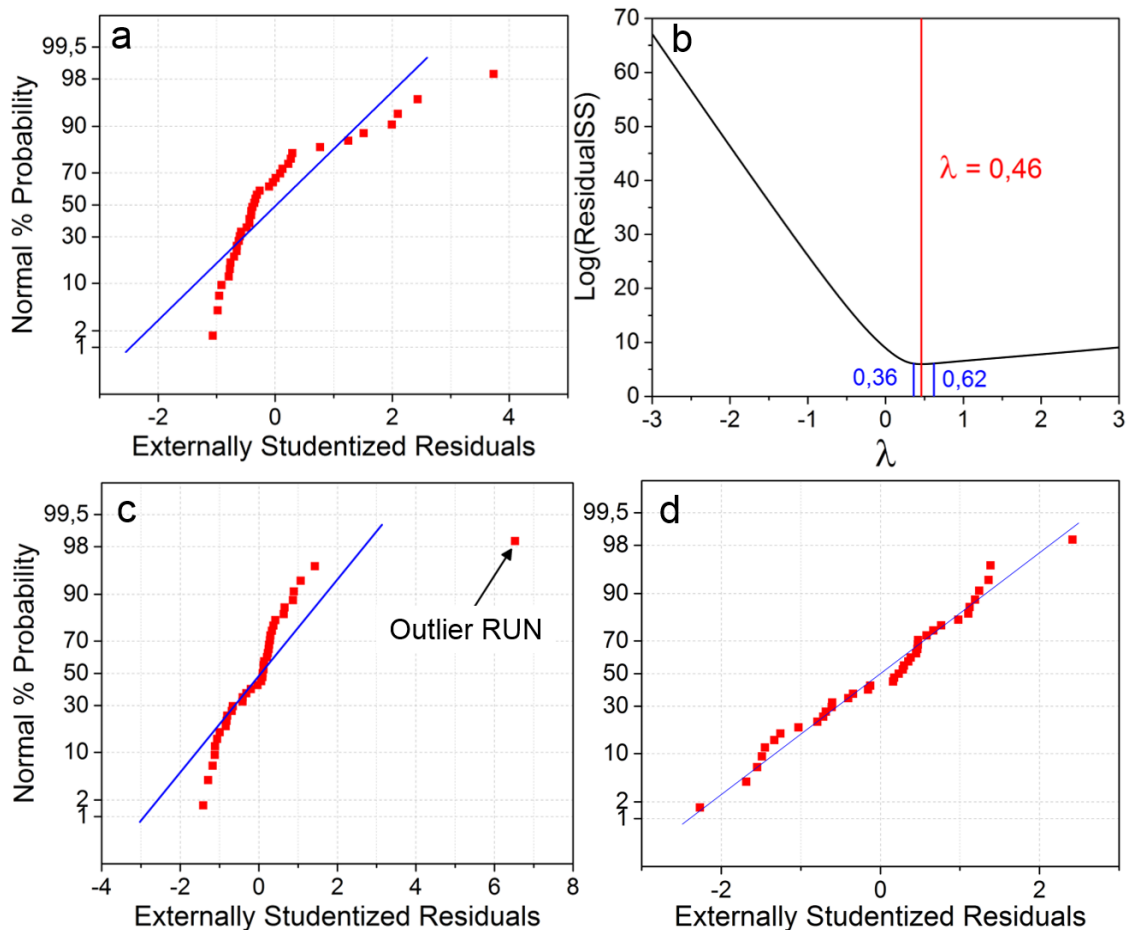


Figure 4-5 : **a)** **c)** and **d)** Normal probability plots of the residuals for the capacity at high currents and **b)** Box-Cox plot for power transformation. **a)** exhibits untransformed skewed left data. **c)** has been transformed but normality is yet not achieved due to an outlier. **d)** exhibits a normal distribution with the outlier removed from the study.

Figure 4-5c presents the same dataset after the transformation. The data is no longer skewed (both tails are of equal length), but normality is still not achieved since one residual sits very far from its predicted value. Therefore, this experimental run is a possible outlier and should be repeated for validation. If reformulating a new electrode did not provide normality to the data and if the standard deviation of the replicated measurements is within acceptable bounds, it would be worth investigating why and how the model diverges so much at this

candidate point. In our case, binder content had a more than anticipated impact on high-current capacities, and its content should be minimized. This very strong impact could be further investigated in a new DoE by studying the squared effect of binder content on electrochemical performance.

In Figure 4-5d, the transformed data with the outlier removed from the dataset shows residuals that essentially define a straight line: the response has a normal distribution and no outlier may be identified. The S-shape formed by points on the bottom left and top right does not necessarily indicate outliers, but rather the fact that some residuals were smaller than expected and thus that the distribution is not strictly normal, yet it is still normal enough for analysis.

The final step towards building a meaningful empirical model is an analysis of the descriptive statistics for all polynomial equations which fit the experimental values. Descriptive statistics are necessary to evaluate the proper fit of the resulting empirical models. The statistical tools will involve the analysis of variance (ANOVA) and the most common such statistic is R^2 . Unfortunately, R^2 always increases with an increasing polynomial order, and thus could provide false confidence in models.

One solution is to adjust R^2 by considering the number of factors in relation to the number of runs. This Adjusted R^2 decreases when a higher-order model has less impact on the response than noise; it is the percentage informing on how much the variations in the response are attributed to individual model terms, *e.g.* x_1 or x_1*x_2 . A second relevant coefficient is the Predicted R^2 , a statistic which describes how well the model can predict new experiments; it is calculated by removing an experimental data point, drawing an alternate empirical model and comparing the predicted value versus the missing observation. Negative Predicted R^2 indicates the model is trying to fit the random noise, which is a sign of an overfit model, *i.e.* a model which no longer accurately describes the various factors' influence. In such cases, a lower-order model should be sought, and the study of interactions should be left to a follow-up DoE in a smaller design space.

Ideally, the difference between the Adjusted R^2 and the Predicted R^2 should be less than 0.2. When this figure is higher than 0.2, the model is significantly overfitting the data and the

experimenter should consider adding runs to identify remaining outliers and strengthening the model. To assess the statistical significance of the model, *i.e.* that the measured values are not random, the Model F-value and individual term's p-value⁵⁻⁷ must be used in conjunction with R². The former helps reject the null hypothesis, *i.e.* "the data is not influenced by the factors", *i.e.* the empirical equation is compared to a hypothetical model with all coefficients equal to 0. A value as high above one as possible would guarantee that most of the observations can be explained with the current model. For their part, p-values describe the probability for individual model terms, *e.g.* x_1 or $x_1 * x_2$, to not be significant. Usually, a 5% or lower chance is sought after, and a term with a p-value of 0.1 or higher is generally considered insignificant. If half or more of all p-values are greater than 0.1, model reduction should be considered to ensure a robust model is drawn. Finally, the signal-to-noise ratio, calculated by comparing the range of predicted values to the average prediction error, should be greater than 4 to guarantee satisfactory model discrimination.

Choosing the best model is an iterative process. Table 1 outlines its different steps: the chosen model order and transformation are in the first column, and the various descriptive statistics pertaining to these choices are in the subsequent ones. The optimal variance-stabilization transformation was first sought after for linear and quadratic models; cubic or non-linear models were not investigated as the plan had not been designed to study such higher-order interactions. The quadratic model had the highest descriptive statistics to best describe capacities when the electrode was under high currents: new experiments can be predicted with 89% accuracy based on the Predicted R². Moreover, the binder type was proven to have a significant importance for this response, so two empirical equations were drawn, with the one for Binder 2 (B₂) being Equation 5:

$$\begin{aligned}
 Y^{0.46} = & 12 * AM + 17 * CB - 148 * CNF - 75 * B_2 \dots \\
 \dots - & 19 * AM * CB + 157 * AM * CNF + 78 * AM * B_2 \dots \\
 \dots + & 209 * CB * CNF + 117 * CB * B_2 + 359 * CNF * B_2
 \end{aligned} \tag{5}$$

For $\lambda > 0$, Y^λ is an increasing function for real numbers, *i.e.* if Y^λ is positive, then Y is also positive and vice versa. Hence, an increase in $Y^{0.46}$ signifies an increase in the value of the capacity. Conversely, if $\lambda < 0$, any increase in Y^λ would result in a decrease in Y .

It must be noted that the p-values were calculated on 20 individual terms: as the binder type was found to have a significant effect on the capacity, the significance of each of the 10 terms found in Equation 5 was additionally calculated in regards of the binder type, *e.g.* AM and AM*binderType. In this case study, two terms were marginal and had p-values between 0.05 and 0.1 for the quadratic model with $\lambda = 0.46$. Finally, the p-values determined that two-thirds of the factors are significant, meaning that the capacity at high current is very well described by interactions.

Moreover, our example is a particular case where the percentages of all the component of the mixture are within the same range. This allowed to directly compare the significance of the impacts. If this is not the case, the equation can also be computed using coded variables where the range of each factor is normalized between -1 and 1.

Table 4-1 : Evolution of the descriptive statistics with model order and variance-stabilizing transformation.

Linear Model $\lambda = 1$		0,77	0,72	0,53	14	5	3	16
	1,31							
Quadratic Model $\lambda = 1$		0,96	0,92	0,05	24	8	10	27
	0,46							

4.2.3.7. Analyzing the model

Once the empirical model is appropriately precise, the impact of the different factors on the response may be analyzed. The modeled response for a four-component mixture design can only be represented in a regular tetrahedron. It is therefore impossible to represent the variations of a response on a two-dimensional medium. Instead, cross-sections of the volume can be displayed, representing one component fixed at a chosen level, and the three others varying.

The most visual way to present these results is with an equilateral triangle. Figure 4-6 illustrates the impact of the formulation on capacity with the carbon black (CB) content set at 20%_w. The colored areas in the triangles are separated by iso-capacity lines, in milliamper hour per gram of electrode, noted as mAh.g⁻¹.

A component's content in the mixture, in %_w indicated by the numbers in the corresponding color, varies along the height from each summit. For example, in Figure 4-6 the bottom left angle is related to the CNF. The closer the orthogonal projection of a point onto the height is to that summit, the higher the CNF-content in the mixture. Inversely, the closer it is to the opposite edge, the lower the CNF-content, down to 0%_w. In Figure 4-6 for Binder 1, the iso-capacities are almost parallel to the CNF baseline, and thus the capacity is almost solely dependent on the CNF content with 20%_w of CB. On the other hand, in Figure 4-6 for Binder 2, the iso-capacities are perpendicular to the AM baseline, and therefore the capacity is independent of the AM content with 20%_w of CB. Depending on the binder, the behavior of the capacity with regard to formulation is thus very different.

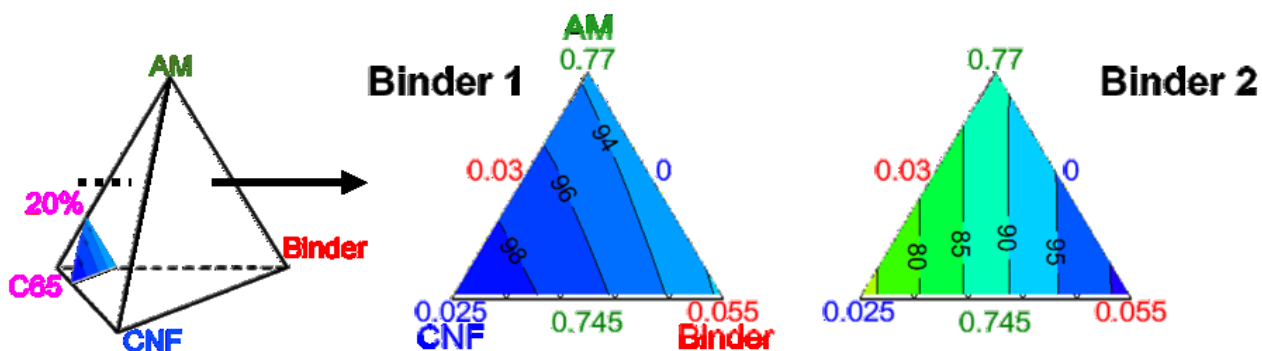


Figure 4-6 : Ternary diagrams of the evolution of capacity with formulation and 20%_w CB, for electrodes bound by Binder 1 (left) and Binder 2 (right). The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹. Each summit is attributed to an electrode component, with its maximum value (in %_w) closer to the summit, and its minimum value closer to the baseline opposite the summit. Here, height measures 2.5%_w.

2.8. Drawing conclusions

Working with a Design of Experiments is an iterative process. When setting up the design, choices were made in order to reduce the number of runs. These included the definition

of the potential design and nuisance factors, and the focus on a limited number of interactions. To fully understand the process, it is often necessary to revisit the DoE with, for example, fewer materials or reduced ranges, which in turn would help improve precision. Another possibility is to investigate more complex factor behaviours, such as mapping terms with squared or exponential effects, or study higher-order interactions. If the ultimate objective is to predict the optimal point that yields the best response, it may be relevant to plan a new design, and select the candidate points with the best I-optimality.

Additionally, it is only possible to draw conclusions inside the design space for systems with similar characteristics. For example, electrodes with an AM loading between 4 and 4.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, porosity between 40-50%_v, 20%_w of CB, and Binder 1 must maximize their CNF content and, more importantly, minimize Binder 1 content to achieve the highest possible capacity. However, this conclusion does not hold true when the CB content is reduced to 10%_w, as seen in Figure 4-7. Here, the iso-capacities have a more complex shape and represent the interactions between the electrode's components. The white area in the plot is outside of the study's boundary: the CNF was set to vary from 0 to 10%_w, but the study's constraints and the practicality of using an equilateral triangle show a domain from 0 to 12.5%_w of CNF. The area of maximum capacity, over 105 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, is at the top of the diagram; this means that in this new system, the binder and CNF contents must be minimized to maximize capacity. This is likely because 10%_w of CB is enough to limit electrode polarization at high currents, and the AM content is so important that lowering it in favor of more conductive carbons is detrimental to overall capacity. In other words, the improved electronic and ionic (through decreased tortuosity³⁰) conductivity provided by the carbon nanofibers is insufficient to compensate for the loss of lithium intercalation sites. Finally, reaching such high capacities with a binder content of 3%_w suggests that Binder 1 is very efficient at providing mechanical cohesion to an electrode with a high powder volume.

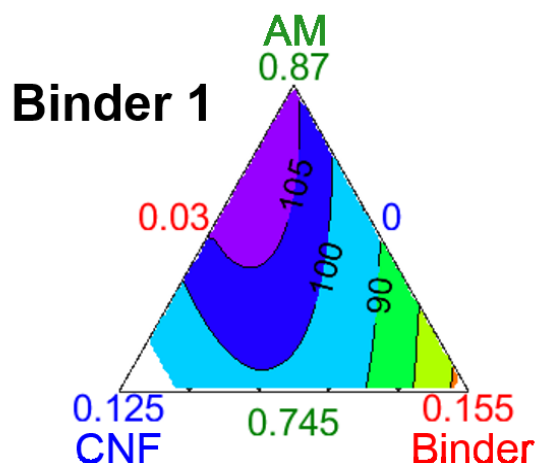


Figure 4-7 : Ternary diagrams of the evolution of capacity with formulation and 10%_w CB, for electrodes bound by Binder 1. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹. Each summit is attributed to an electrode component, with its maximum value (in %_w) closer to the summit, and its minimum value closer to the baseline opposite the summit. Here, height measures 12.5%_w.

4.2.4. Experimental Validation

Once satisfactory models are established across all chosen responses, it is possible to seek out an optimal composition for one or several responses all-together. This is rarely done by hand as desirability functions are complex; most DoE software can aid in the process. For validation purposes, it is relevant to compare the model's prediction with the optimum experiments' observation. Figure 4-8 presents an example of optimization on the maximum obtainable capacity. It showcases the experimental and predicted capacities for two electrodes, the best one from the initial 30 runs and the optimum drawn from the desirability functions. Figure 4-8 also represented the predicted capacities for each electrode.

At high charging speeds, the model was excellent in describing capacities, with less than 1% error. The optimized electrode's capacity was overestimated by only 3% but was 10% higher than the best electrode from the initial 30 samples. The DoE was thus validated and successful in predicting the best formulation with a minimum number of experiments. It must also be noted that it might relevant to repeat the statistical analysis with the inclusion of the newly tested

optimum to further strengthen the empirical model’s accuracy. More details on optimal formulation for other responses will be presented in our following work.

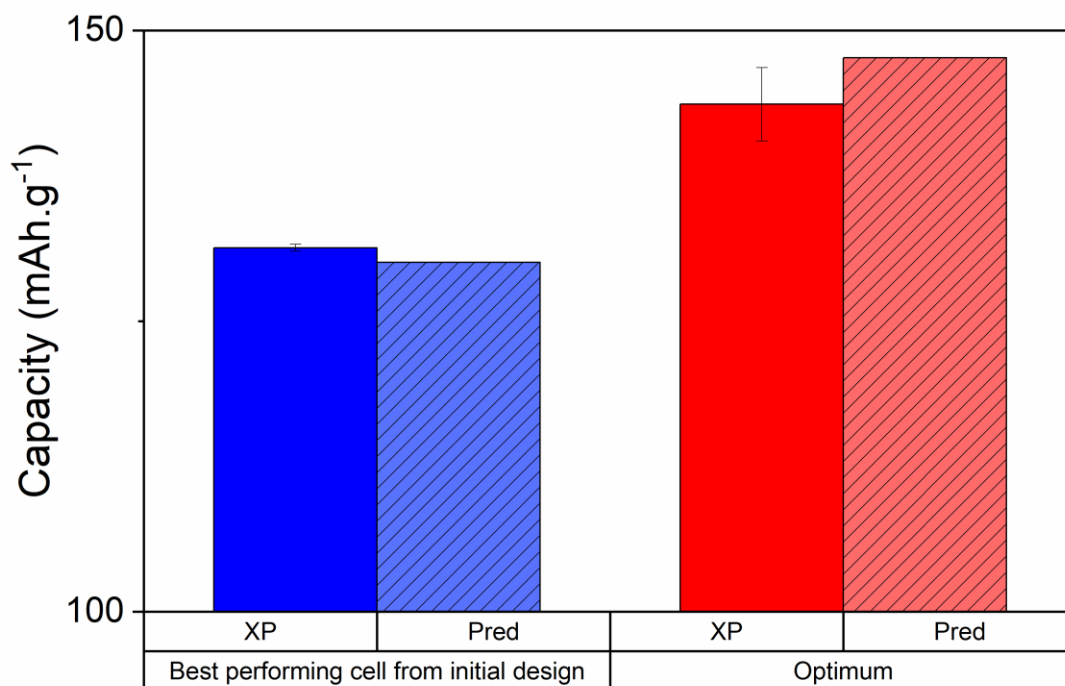


Figure 4-8 : Charge capacities at high current of the best performing cell from the initial design (blue – 85%_w LTO, 6.5%_w CB, 4.5%_w CNF, 3%_w TPE) and the optimum electrode drawn from the DoE (red – 95%_w LTO, 1%_w CB, 1%_w CNF, 3%_w TPE). In plain colors are the experimental values and hatched is the model’s prediction. The black vertical bars represent the standard deviation of 3 different cells.

4.2.5. Materials and Methods

The active material Li₄Ti₅O₁₂ EXM5075 was obtained from Johnson-Matthey. Timcal provided the C65 carbon black and the carbon nano-fibers were the Pyrograph®-III grade, with a diameter of 100 nm and a length of 50-200 μm. The polymers polyvinylidene fluoride and Lotader 5500 were ordered respectively from Sigma-Aldrich and Arkema, and dissolved in N-methyl pyrrolidone (Sigma-Aldrich, purity 99.5%) and toluene (Sigma-Aldrich, purity 99.5%) respectively.

All electrodes were made by tape casting,¹⁹ and assembled in coin cells, as described in our previous work.¹⁵

Design Expert V11 (Stat-Ease) was used to plan the DoE and to refine and extrapolate the data into empirical equations. Matlab 2017b (Mathworks) was used to aggregate and organize the experimental data, as well as plotting the empirical models.

4.2.6. Conclusions

A DoE approach is an extremely powerful and useful statistical tool to quantify a parameter's likelihood to influence a process with a minimum number of experiments. However, careful planning and implementation are required to increase precision and predictability, particularly in the first iteration. Although the mathematics governing this statistical approach can be complex, thorough knowledge is not required as they have been incorporated in multiple software solutions. However, this software should not be used as a "black box", since false positive results such as non-significant models are easily obtained.

The DoE method's viability for electrode formulation was proven to be compatible with Li-ion battery electrode formulation the capacity at high currents. This response had high descriptive statistics, even though electrodes are microscopically very heterogeneous; this can impact the standard deviation of measurements taken at different spots on a single electrode.³¹ As all data collected was used to build the empirical model, the response's equation was as strong as the quality of the results. In fact, it can be challenging to perform all experiments with the same protocol. At times, the same run was conducted multiple times to ensure certain factors remained within the desired consistency level. The subsequent empirical model was more accurate once the appropriate transformation and model reduction processes were applied.

Finally, an optimal combined design is a very versatile tool to identify limiting factors and optimal settings for any mixture, be it a polymer blend, electrolyte formulation or material synthesis. It may also be used in conjunction with multi-scale simulations to obtain smaller, statistically comparable datasets.^{22, 32-34}

4.2.7. Author Contributions

Conceptualization, O.R. and M.D.; methodology, O.R. and M.D.; software, O.R.; validation, O.R. and M.D.; formal analysis, O.R.; investigation, O.R. and C.M.; resources, M.D., A.P., D.A.P., D.R. and M.D.*; data curation, O.R., M.D. and C.M.; writing—original draft preparation, O.R. and M.D.; writing—review and editing, O.R., M.D., D.L., A.P., D.A.P., D.R. and M.D.*; visualization, O.R. and M.D.; supervision, M.D., D.R. and M.D.*; project administration, A.P., D.A.P., D.R., M.D.*; funding acquisition, A.P., D.A.P., D.R. and M.D.*

4.2.8. Funding

This work was supported by a grant from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics and Industry, and Total (NSERC Collaborative Research and Development; #RDCPJ468656-14). M.D. is thankful for support from the State of Hawaii as well as the University of Hawaii Material Science Consortium for Research and Education (UHM MS-CORE).

4.2.9. References

1. Wahdame, B.; Candusso, D.; François, X.; Harel, F.; Kauffmann, J.-M.; Coquery, G., Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (2), 967-980.
2. Su, L.; Zhang, J.; Wang, C.; Zhang, Y.; Li, Z.; Song, Y.; Jin, T.; Ma, Z., Identifying main factors of capacity fading in Lithium ion cells using orthogonal design of experiments. *Applied Energy* **2016**, *163*, 201-210.
3. Prochazka, W.; Pregartner, G.; Cifrain, M., Design-of-Experiment and statistical modeling of a large scale aging experiment for two popular lithium ion cell chemistries. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160* (8), A1039-A1051.
4. Mirabedini, S. M.; Jamali, S. S.; Haghayegh, M.; Sharifi, M.; Mirabedini, A. S.; Hashemi-Nasab, R., Application of mixture experimental design to optimize formulation and

performance of thermoplastic road markings. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 75 (4), 549-559.

5. Anthony, J., *Design of Experiments for Engineers and Scientists*. 2003.
6. Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*. 2013.
7. Mason, R. L.; Gunst, R. F.; Hess, J. L., *Statistical design and analysis of experiments - with applications to engineering and science - second edition*. 2003.
8. Mathieu, R.; Baghdadi, I.; Briat, O.; Gyan, P.; Vinassa, J.-M., D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration. *Energy* **2017**, 141, 2108-2119.
9. Park, S.; Kato, D.; Gima, Z.; Klein, R.; Moura, S., optimal experimental design for parameterization of an electrochemical Lithium-ion battery model. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, 165 (7), A1309-A1323.
10. Cui, Y.; Du, C.; Yin, G.; Gao, Y.; Zhang, L.; Guan, T.; Yang, L.; Wang, F., Multi-stress factor model for cycle lifetime prediction of Lithium ion batteries with shallow-depth discharge. *Journal of Power Sources* **2015**, 279, 123-132.
11. Mathieu, R.; Baghdadi, I.; Briat, O.; Gyan, P.; Vinassa, J.-M., D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration. *Energy* **2017**, 141 (C), 12.
12. Lee, D.-C.; Lee, K.-J.; Kim, C.-W., optimization of a Lithium-ion battery for maximization of energy density with design of experiments and micro-genetic algorithm. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* **2019**.
13. Dubarry, M.; Devie, A., Battery durability and reliability under electric utility grid operations: Representative usage aging and calendar aging. *Journal of Energy Storage* **2018**, 18, 185-195.
14. Dubarry, M.; Devie, A.; McKenzie, K., Durability and reliability of electric vehicle batteries under electric utility grid operations: Bidirectional charging impact analysis. *Journal of Power Sources* **2017**, 358, 39-49.
15. Rynne, O.; Lepage, D.; Aymé-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dollé, M., application of a commercially-available fluorine-free thermoplastic elastomer as a binder for high-power Li-ion battery electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, 166 (6), A1140-A1146.

16. Yao, Z.; Xia, X.; Zhou, C.-a.; Zhong, Y.; Wang, Y.; Deng, S.; Wang, W.; Wang, X.; Tu, J., Smart construction of integrated CNTs/Li₄Ti₅O₁₂ core/shell arrays with superior high-rate performance for application in Lithium-ion batteries. *Advanced Science*, 1700786-n/a.
17. Talaie, E.; Bonnicksen, P.; Sun, X.; Pang, Q.; Liang, X.; Nazar, L. F., methods and protocols for electrochemical energy storage materials research. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (1), 90-105.
18. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Trottier, J.; Hamel-Paquet, J.; Gariépy, V.; Galoutov, K.; Hovington, P.; Mauger, A.; Groult, H.; Julien, C. M., An improved high-power battery with increased thermal operating range: C–LiFePO₄//C–Li₄Ti₅O₁₂. *Journal of Power Sources* **2012**, *216*, 192-200.
19. Jabbari, M.; Bulatova, R.; Tok, A. I. Y.; Bahl, C. R. H.; Mitsoulis, E.; Hattel, J. H., Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis. *Materials Science and Engineering: B* **2016**, *212*, 39-61.
20. Armand, M.; Tarascon, J. M., Building better batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652-657.
21. Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (9), 3243-3262.
22. Rucci, A.; Ngandjong, A. C.; Primo, E. N.; Maiza, M.; Franco, A. A., Tracking variabilities in the simulation of Lithium Ion Battery electrode fabrication and its impact on electrochemical performance. *Electrochimica Acta* **2019**, *312*, 168-178.
23. Landesfeind, J.; Eldiven, A.; Gasteiger, H. A., influence of the binder on lithium ion battery electrode tortuosity and performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (5), A1122-A1128.
24. 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. *Electrochimica Acta* **2017**, *247*, 451-459.
25. Liu, J.; Song, K.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y., Self-supported Li₄Ti₅O₁₂-C nanotube arrays as high-rate and long-life anode materials for flexible li-ion batteries. *Nano Letters* **2014**, *14* (5), 2597-2603.

26. Vasileiadis, A.; Klerk, N. J. J. d.; Smith, R. B.; Ganapathy, S.; Harks, P. P. R. M. L.; Bazant, M. Z.; Wagemaker, M., Toward optimal performance and in - depth understanding of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes through phase field modeling. *Advanced Functional Materials* **2018**, *0* (0), 1705992.
27. Hasan, M. F.; Chen, C.-F.; Shaffer, C. E.; Mukherjee, P. P., Analysis of the implications of rapid charging on Lithium-ion battery performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (7), A1382-A1395.
28. Inoue, G.; Kawase, M., Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *342*, 476-488.
29. Taleghani, S. T.; Marcos, B.; Zaghbi, K.; Lantagne, G., A Study on the Effect of Porosity and Particles Size Distribution on Li-Ion Battery Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (11), E3179-E3189.
30. Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (7), A1373-A1387.
31. Ngandjong, A. C.; Rucci, A.; Maiza, M.; Shukla, G.; Vazquez-Arenas, J.; Franco, A. A., Multiscale Simulation Platform Linking Lithium Ion Battery Electrode Fabrication Process with Performance at the Cell Level. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (23), 5966-5972.
32. Howey, D. A., Tools for battery health diagnostics and prediction. *The Electrochemical Society Interface* **2019**, *28* (1), 55-56.
33. Schwartz, D. T.; Murbach, M. D.; Beck, D. A. C., ECS in the era of data science. *The Electrochemical Society Interface* **2019**, *28* (1), 45-46.
34. Chouchane, M.; Rucci, A.; Lombardo, T.; Ngandjong, A. C.; Franco, A. A., Lithium ion battery electrodes predicted from manufacturing simulations: Assessing the impact of the carbon-binder spatial location on the electrochemical performance. *Journal of Power Sources* **2019**, *444*, 227285.

Chapitre 5

Optimisation de la formulation de batteries Li-ion de puissance *via* plans d'expériences

5.1. Mise en contexte

Nous avons formalisé la méthodologie des plans de mélanges pour optimiser des formulations d'électrodes. Ce chapitre présentera alors comment les plans d'expériences ont permis d'optimiser des électrodes de puissance liées par du TPE.

Comme nous avons été les premiers à utiliser les plans d'expériences pour optimiser une formulation d'électrode de batterie Li-ion, nous avons choisi de travailler sur des systèmes aux comportements connus. Par exemple, les matières actives LFP et LTO sont connues comme étant très robustes en puissance, avec peu de réactions parasites sur les premiers cycles. Deux types de carbones conducteurs avec des morphologies très différentes sont également intégrés dans les électrodes : du noir de carbone comme chapelets de billes de 50 nm de diamètre et des nanofibres de carbone de 50 à 200 μm de long. Enfin, trois polymères sont comparés comme liant : PVDF, TPE et un caoutchouc de butadiène de nitrile hydrogéné (*Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber*, HNBR).¹

Ces électrodes sont alors caractérisées électrochimiquement de C/25 à 30C en garantissant un état de charge de 0 ou 100% avant chaque charge ou décharge respectivement. De plus, le nombre de MacMullin est calculé grâce à la tortuosité évaluée par EIS tandis que la résistance électronique transversale est mesurée avec un ohmmètre.

Enfin, une fois que les formulations optimales ont été identifiées, le plan a été inversé : les valeurs d'épaisseur, conductivité électronique et nombre de MacMullin ont été utilisées comme variable indépendantes en fonction de la capacité à différents régimes.

Corentin Molson, Éva Nicolas et moi avons réalisé et caractérisé les électrodes. J'ai réalisé le code Matlab pour exploiter les données expérimentales sous la supervision de Matthieu Dubarry, qui a également aidé à structurer le manuscrit. Mickael Dollé, Dominic Rochefort,

Matthieu Dubarry et David Lepage ont aidé à corriger et parfaire le manuscrit. David Aymé-Perrot et Arnaud Prébé ont initié le projet, ainsi que suivi et validé les avancements.

5.2. Article

Exploiting Materials to their Full Potential, an Electrode Optimization Study

Authors: *Olivier Rynne, Matthieu Dubarry*, Corentin Molson, Éva Nicolas, David Lepage, Arnaud Prébé, David Aymé-Perrot, Dominic Rochefort, Mickael Dollé**

O. Rynne, C. Molson, E. Nicolas, Dr. D. Lepage, Prof. D. Rochefort, Prof. M. Dollé
Department of Chemistry, Montreal, Université de Montréal, QC H3T1J4, Canada
mickael.dolle@umontreal.ca

Prof. M. Dubarry
Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawai'i at Manoa, Honolulu, HI 96822, USA
matthieu@hawaii.edu

Dr. A. Prébé
Hutchinson, 3600 boulevard du Tricentenaire, Montréal, QC H1B 5M8, Canada

Dr. D. Aymé-Perrot
Total SA, 92069 Paris La Défense, France

Keywords: design of experiments, formulation, li-ion battery, electrode, optimization

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a soumis le 6 janvier 2020 dans le journal *ACS Applied Energy Materials*.

5.2.1. Abstract

Today advanced energy conversion devices typically rely on composites electrodes made of several materials interacting with one another. Understanding their individual and combined impact on performance is essential in the pursuit of an optimized systems. Unfortunately, this investigation is often disregarded in favor of quick publishable results. Here, Designs of experiments are shown as capable of meeting both ends. In this study, more than 100 different electrode formulations are defined with two active materials (LFP and LTO), two carbonaceous additives (carbon black and carbon nanofibers), and three binders (polyvinylidene fluoride, polyethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic anhydride (Lotader 5500) and a hydrogenated nitrile butadiene rubber). All electrodes are characterized electrochemically and microstructurally. Regardless of the heterogeneous nature of electrodes on microscopic scales, correlations with strong descriptive statistics are found between formulation and thermodynamic, diffusion and polarization limitations, indicating that maximum active material content should always be favored with a small fraction of both conductive additives and minimal binder content. Deeper investigation shows that electrode thickness is important for maximum capacity retention. Overall, with the help of Designs of Experiments, Lotader 5500-bound electrodes can be optimized beyond typical formulations found in the literature.

5.2.2. Introduction

Electrode formulation is an area prone to optimization as the choice of what components to use should be driven by application as well as cost and security. There is a large selection of active materials, binders and carbonaceous conductivity enhancers found in the literature that have often been studied in a limited range of composition. Because there is no consensus on what the optimal electrode formulation should be nor on the quantity of additives that should be used to reach specific performance levels, electrode formulation parameters are often taken from previously published results with different materials. This in turn would put the new material in a none-optimal configuration, making the comparison with existing ones more difficult.

Defining the optimal formulation for a given set of electrode components is tedious, time consuming and will seldom lead to publication. Defining new approaches to minimize work and

time to reach an optimal battery electrode composition would be highly beneficial to the field. To this end, we present here a Design of Experiments (DoE) approach based on a mixture design which was applied for the first time to the electrode formulation field in open literature. Consequently, the relationship between electrode composition, microstructure and electrochemical performance was uncovered on known and novel materials.

Scientific progress is often focused on acquiring new knowledge by proving hypothesis empirically. Usually, this is done by applying a single perturbation to a system and observing the response; an improvement being decided when the outcome is most favorable. With the increasing availability of computational power, other methods are slowly growing and being used simultaneously.

In some methods, theory, empirical data and statistics are conjointly investigated to interpolate an optimal set of parameters from limited experimental datasets. DoE are a collection of statistical tools that help draw such robust and trustworthy empirical models from a small number of experiments.²⁻⁴ They are fantastic tools to strengthen any study dealing with varying parameters as they allow to give weight to all observations and trends to enable the pinpointing of optimal conditions.

DoE have been used extensively in a very wide range of fields, from mechanical engineering^{5, 6} to numerical simulations.³ The pharmaceutical⁷, medical⁸ and chemical engineering⁹⁻¹³ fields also make broad use of DoE in their research. Li-ion batteries (LiB) is another area where predictive methodologies and rationale designs have been employed multiple times. For example, DoE were applied to unveil a better lithiated phosphate active material by synthesizing the optimal $\text{LiFe}_{0.333}\text{Mn}_{0.309}\text{Co}_{0.333}\text{B}_{0.025}\text{PO}_4$ ¹⁴, to better understand the relationship between ageing mechanisms in long-term cycling and factors such as State-of-Charge, temperature or C-rates for different battery chemistries¹⁵⁻¹⁷, and to study efficient cooling to prevent thermal runaways leading to fires or explosions.¹⁸⁻²⁰

In this work, two Optimal Combined Designs (OCD) DoE²⁻⁴ were planned to study the impact of electrode formulation and type of binder on several properties for the active materials on both electrodes. The results were aggregated, and the influence of each component was statistically investigated with respect to electrode performance and microstructure. Optimal

formulations for each active material were then predicted and characterized. Finally, the effect of microstructural properties on electrode performance was assessed by inverting the DoE. More details on the methodology can be found in the companion article.²¹

In terms of active materials, the formulation of electrodes containing LiFePO₄ (LFP) and Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) as the active materials were investigated. Batteries based on these electrodes can sustain close to a 100% capacity retention under high currents for tens of thousands of cycles²²⁻²⁴, making it an excellent solution for high-power long-cycling batteries despite their low voltage. LFP is a safe, nontoxic and cheap active material that is very resilient to high temperatures and high currents.^{22, 23} LTO is active at about 1.5 V vs. Li⁺/Li which greatly hampers the irreversible formation of both the solid electrolyte interphase and dendrites, both known to induce loss of lithium inventory²⁵ and potentially dramatic battery failures in the case of dendrites.

Besides active materials, another important aspect to consider for LiB is electrode additives. For most applications, intrinsic electronic conductivity of active materials is insufficient and conductive fillers are added to the formulation.²⁶ Their function is essentially to electronically connect neighbouring active material particles. They come in very different nature and shapes with the most common being carbon black, hundreds nm-long agglomeration of 50 nm-wide carbon nanoparticles. Carbon nanofibers, 100 to 200 μm long with a 100 nm diameter, can also be used to provide electronic pathways from the top to the bottom of the electrode to mitigate polarization along the electrode's thickness.

In addition to carbon additives, polymeric binders are also necessary in the formulation to provide mechanical cohesion. The most commonly used, polyvinylidene fluoride (PVDF), has exceptional chemical stability and very good binding properties. Its most notorious downside is the presence of fluorine in its structure, which can hamper recyclability. To the best of our knowledge, non-recyclable materials are most often either buried or pyrolyzed, which could release harmful fluorocarbons in the environment.²⁷⁻²⁹ Other binder options include polyethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic anhydride (TPE) and hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR), two polymers which we previously investigated.^{24, 30, 31} DoE are remarkable as they can be used to study more than one polymer at a time, with a reduced number of experiments and no sacrifice to the model's precision.

5.2.3. Results and Discussion

5.2.3.1. *Design of Experiments*

Electrode performance is highly dependent on its architecture³²⁻³⁴, and a DoE is a powerful tool to optimize the electrode formulation because it allows to give weight to observed trends. In this study, we considered four components, active material (AM), carbon black (C65), carbon nanofibers (CNF) and binder (B) as design factors. In addition, the type of binder, either PVDF or TPE, was also investigated and it will be specified in subscript in Equation 1. In the LFP-based electrode formulation, an additional polymer, HNBR, was also incorporated in the DoE plan. For brevity, these results will be communicated in a future work. All formulations the DoE relied on to establish correlations are presented in Table 5-1.

The design space for this work was defined as followed: AM content varied between 75%_w and 95%_w, C65 between 0%_w and 20%_w, CNF between 0%_w to 10%_w, and B between 3%_w to 20%_w. The design space can be described as a regular tetrahedron for each type of binder. Each of the four vertices is a formulation with the minimum content for one component. A formulation with the maximum of the component's content is situated on the opposite edge of that vertex. Further explanations on how to read ternary diagrams can be found in the Supporting Information. Other factors such as thickness, loading, manufacturing protocol, and experimenter bias, were closely monitored and, when possible, finely controlled to remain identical for all samples.

To limit the number of formulations to test, D- and I-optimal DoE based on quadratic models were implemented for the LFP and LTO electrodes respectively. For each DoE, 10 additional points were studied to improve the models' robustness: half as replicate points and the other half as lack-of-fit points. Finally, three formulations at the center of the design space were added to further validate the model. Initially, this accounted for 43 formulations, also called RUNs, for the LFP electrodes, and 33 RUNs for the LTO electrodes.

Table 5-1 : List of all the RUNs conducted with LFP and LTO as the active materials. Unit: weight fraction %_w. Blue lines refer to optimized formulations.

1	74.97	0	9.45	15.57	AMAC	1	77.02	19.97	0.00	3.01	PVDF
3	74.98	12.91	9.09	3.03	AMAC	3	95.03	0.55	0.00	4.42	TPE
5	74.97	10.23	2.73	12.07	AMAC	5	84.22	8.05	4.69	3.04	PVDF
7	85.38	5.82	0	8.8	AMAC	7	84.84	0.00	4.05	11.10	TPE
9	75.01	9.7	3.98	11.31	PVDF	9	78.91	1.10	0.00	19.99	TPE
11	83.9	8.39	4.71	3	TPE	11	90.58	0.00	0.00	9.42	PVDF
13	76.95	19.98	0	3.07	AMAC	13	79.99	13.09	0.00	6.92	PVDF
15	78.74	3.97	0	17.29	PVDF	15	83.94	7.26	0.00	8.80	TPE
17	85.97	0	2.97	11.06	TPE	17	79.45	0.92	9.97	9.66	PVDF
19	79.19	3.25	9.3	8.26	TPE	19	75.00	12.15	9.12	3.73	TPE
21	85	0	3.51	11.49	PVDF	21	85.37	6.19	0.00	8.44	PVDF
23	75.04	10.23	2.72	12	AMAC	23	84.86	0.00	4.03	11.11	TPE
25	84.05	0	4.64	11.3	AMAC	25	85.80	6.65	4.53	3.02	TPE
27	85.22	9.94	1.83	3	PVDF	27	86.49	0.00	9.97	3.53	PVDF
29	94.98	0	1.45	3.58	AMAC	29	94.99	0.43	1.45	3.13	PVDF
31	74.97	20.01	0	5.02	PVDF	31	81.20	6.70	3.40	8.70	TPE
33	82.68	8.77	0	8.55	TPE	33	81.20	6.70	3.40	8.70	TPE
35	90.54	6.44	0	3.02	AMAC	34	95.00	2.00	0	3.00	TPE
37	86.96	0	10.02	3.01	TPE	35	95.00	0	2.00	3.00	TPE
39	74.87	9.72	3.99	11.41	PVDF	36	95.00	1.00	1.00	5.00	TPE
41	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE						
43	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE						
44	95	0	2	3	TPE						
45	95	1	1	3	TPE						
46	95	0	0	5	TPE						

All the responses were investigated with quadratic models, Equation 1, that were simplified to linear models (e to $j = 0$) when necessary.

$$Y[B_x]^\lambda = a \times AM + b \times C65 + c \times CNF + d \times BX + e \times AM \times C65 + f \times AM \times CNF + g \times AM \times BX + h \times C65 \times CNF + i \times C65 \times BX + j \times CNF \times B_x \quad (1)$$

In Equation 1, Y is a response, *e.g.* capacity or energy, that is defined for a given binder B_X . a, b, \dots, j are the coefficients describing the importance of each term in respects to the response. λ corresponds to the variance-stabilizing transformation applied to normalize the experimental data. All the models presented in this paper have excellent descriptive statistics, *i.e.* R^2 , signal-to-noise ratio and F-values. Extensive details on preparation and implementation of all the different steps of this DoE, including descriptive statistics, can be found in the companion paper.²¹

5.2.3.2. *Experimental Data*

Galvanostatic Cycling with Potential Limitations (GCPL) of half-cells was carried out to assess electrochemical performance of all RUNs, Figure 5-1a and Figure 5-1b. The inset in Figure 5-1a presents an example (LFP-RUN26 *i.e.* 95%_w AM, 2%_w C65 and 3%_w TPE) of the potential versus the adjusted capacity for a higher than average performing cell. Capacity retention at 2C and 15C were 87% and 66% respectively. At 30C, this RUN was unable to deliver any significant capacity, with only 11 mAh.g⁻¹ versus 98 mAh.g⁻¹ at 15C. The inset in Figure 5-1b shows a similar behaviour for LTO-RUN25 (86%_w AM, 7%_w C65, 4%_w CNF and 3%_w TPE): capacity retention was excellent from C/25 to 2C before decreasing for higher C-rates. At 30C, the electrode reached a capacity three times lower than at 15C, 30 mAh.g⁻¹ and 90 mAh.g⁻¹ respectively.

Figure 5-1a and Figure 5-1b show superposed power rate capabilities for all LFP- and LTO-RUNs respectively. Almost all RUNs shared the same downward trend of capacity retention with increasing C-rates. The difference in initial capacity at C/25 was related to capacity adjustment by the electrode's weight minus the current collectors. Hence, as the loading was kept constant, an electrode with 95%_w AM was necessarily lighter than 75%_w AM because it had less fillers. Some lines cross and the capacity retention's range is much larger at 15C than at C/25, confirming that the formulation had an impact on electrochemical properties.

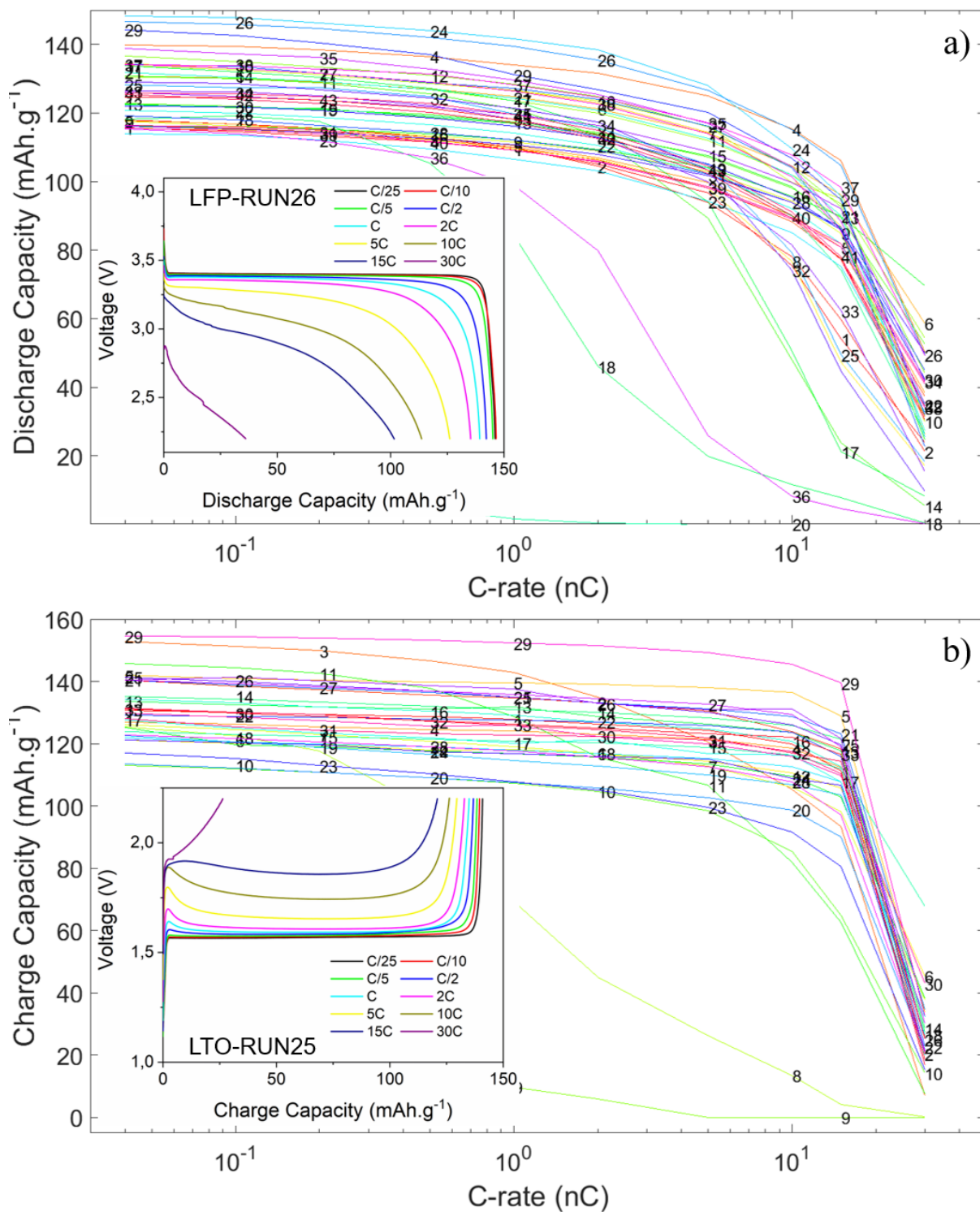


Figure 5-1 : Power capabilities of all a) LFP-RUNs and b) LTO-RUNs from C/25 to 30C. The insets are charging and discharging profiles of LFP-RUN26 and LTO-RUN25 respectively. Each RUN number corresponds to a composition planned by the DoE that best encompassed the design space. The exact compositions are found in Table 5-1.

Figure 5-2a and Figure 5-2b showcase the capacity distributions at 5C and 15C for all LFP-RUNs. At 5C, most RUNs were within a 50 mAh.g⁻¹ range, while the spread was doubled at 15C from 0 to 120 mAh.g⁻¹. Higher performing electrodes seemed to have more AM and be bound by TPE, although it is not a clear rule. Similar histograms were observed for the LTO-RUNs, Figure S5-1.

The microstructure of all RUNs had also been investigated, as illustrated for one composition in Figure S5-2. The results for all the RUNs are summarized in Figure 5-2c and Figure 5-2d for the LFP-RUNs and Figure S5-1c and Figure S5-1d for the LTO-RUNs. Overall, the data was not normally distributed but centered around a narrow range. A MacMullin number (Figure 5-2c and Figure S5-1c) below 10 expresses a low tortuosity³⁵ which is believed to be necessary for high-power electrodes. There was no clear correlation between the MacMullin number and the formulation. Regarding through-plane electronic conductivities (Figure 5-2d and Figure S5-1d), they were mostly bundled to the lower end of the range. Interestingly, LFP-RUN26 and the other high performing RUNs had among the poorest electronic conductivity but an excellent MacMullin number. This might indicate that electronic conductivity was not the limiting factor at high C-rate.

Additional observations are very difficult to draw because of the quantity of data. For instance, an electrode with *ca.* 85%_w AM could have a MacMullin number and an electronic conductivity ranging from 5 to 25 and from 0 to 600 S.m⁻¹ respectively, while capacity at 15C also ranged between 13 and 87 mAh.g⁻¹. Even when aggregating data in tables, Table S5-1 and Table S5-2, it is only possible to pinpoint high or low performing formulations, but not to understand why a formulation performs well, and even less so to know in what direction of the design space one should formulate to maximize performance. This is where the DoE approach is useful. It allows to visualize correlations and identify the influence of components on responses. In turn, it allows to interpolate the best performing formulations, even if not previously characterized.

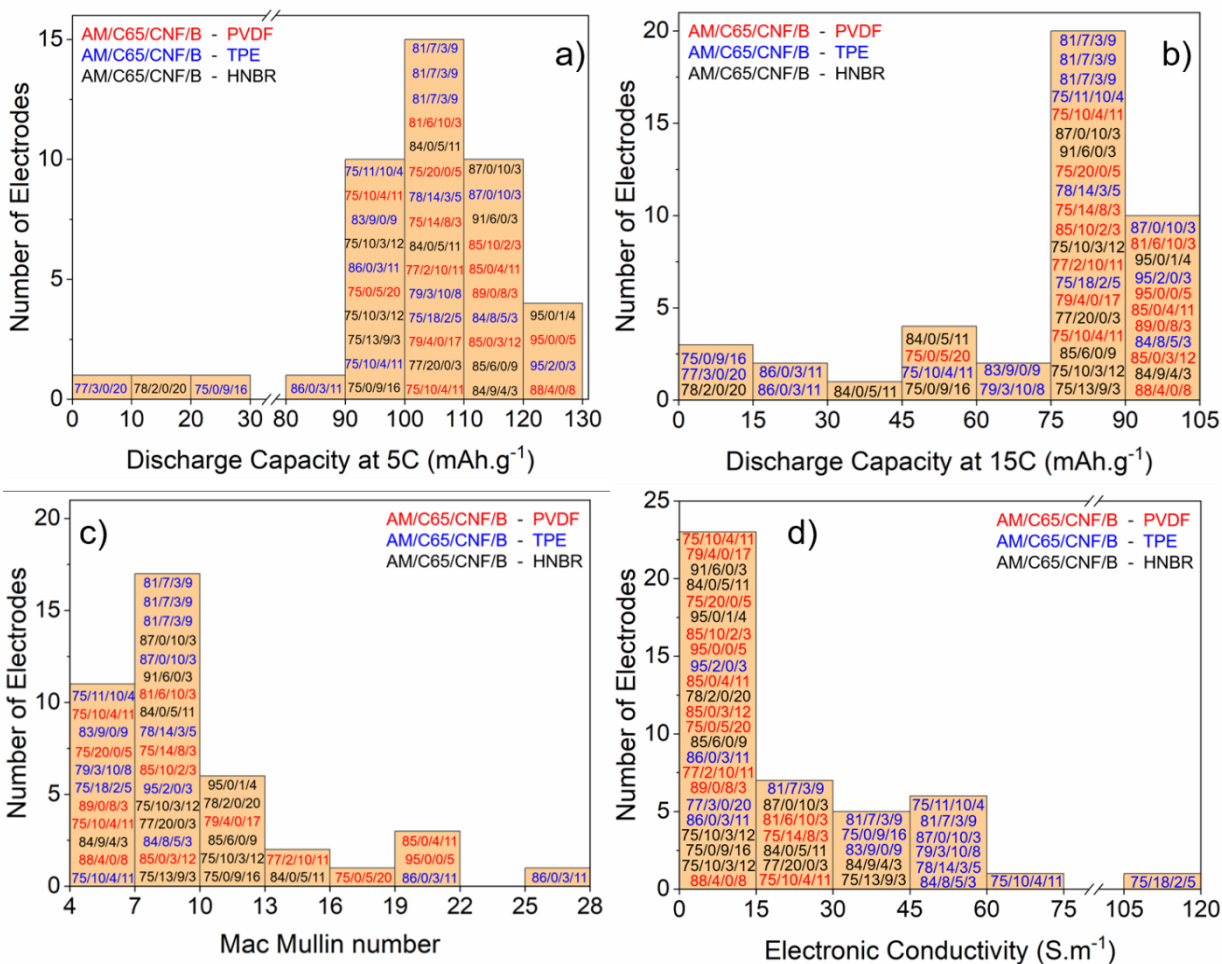


Figure 5-2 : Data distribution for LFP-RUNs of different responses. Charge capacity at a) 5C and b) 15C, c) MacMullin number and d) electronic conductivity. Formulations are indicated in the histograms with an AM/C65/CNF/B notation.

5.2.3.3. Plan Analysis

The analysis of the DoE will be divided in two sections, one for the analysis of the electrochemical data and one for the analysis of the morphological data.

For the electrochemical data, and to limit the number of responses, the analysis was limited to representative rates. Since the relationship between capacity and rate was complex with several different behaviors, Figure 5-2 and Figure S5-1, it was divided in 3 sections, Figure 5-3. In the first one, the maximum capacity is obtained independently of the rate because the only limitation is the amount of lithium that can be inserted in the active material, and the

capacity retention is therefore constant. In the second region, diffusion limitation starts to limit capacity retention following the Peukert equation. In the last tier, the polarization is lowering the capacity retention further by pushing some capacity outside of the potential window. Here, the capacity retention is decreasing linearly. A proper comparison of the electrochemical behavior of the RUNS must address their behavior in all three zones. Typically, the three zones can be characterized by the maximum capacity, the Peukert constant (or the rate capability) and the ohmic resistance³⁶ but focusing the analysis of a rate in each section is a valid alternative. In this work, rates representative of each section, C/25, 5C and 15C, were chosen for analysis.

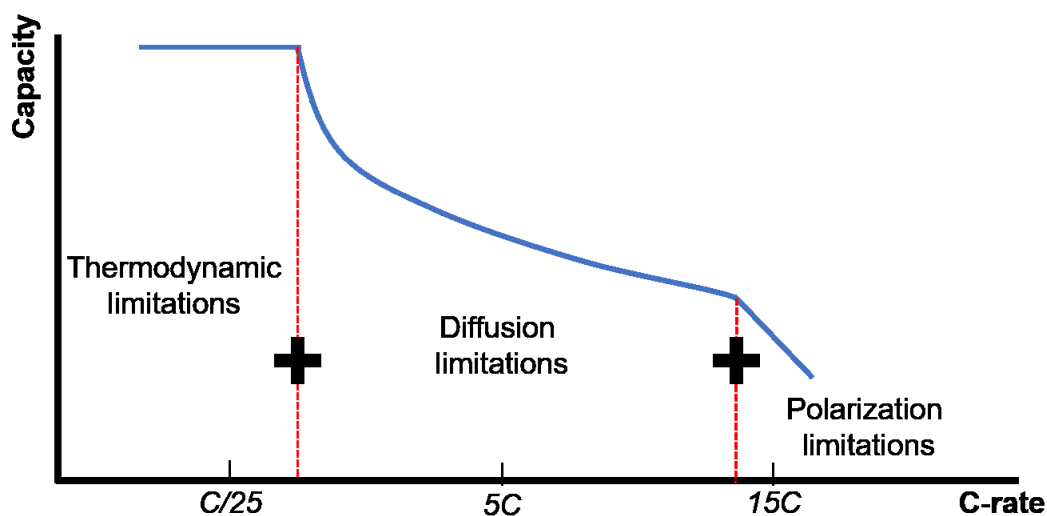


Figure 5-3 : Identification of capacity retention limiting factors for in a capacity versus C-rate plot.

The first response analysed from the DoE was the correlation between formulation and capacity at C/25, Figure 5-3. The descriptive statistics of this model are summarized in Table 5-2. All the DoE results figures will comprise the tetrahedron summarizing the results (left) as well as cross sections for set levels of one of the components for ease of visualization. For, the cross sections are for a fixed 0, 5 and 10%_w CNF for the top, middle and bottom rows respectively. The ternary diagram triangles thus represent varying composition of AM, C65 and B for a constant CNF. The lines on the diagrams represent iso-values where the plotted response is constant. For LFP electrodes, the iso-capacity lines are straight which implies that a linear correlation between capacity and formulation was the best fitting. The model for LTO electrodes

is more complex and iso-capacities are parabolic which implies a quadratic relationship. It must be noted that it is not recommended to draw conclusions outside of the design space, *e.g.* to conclude on how an electrode with more than 95%w AM would fare.

Focusing first on LFP electrodes, the left-most columns of Figure 5-4, the model suggested that maximum capacity is obtained at the upper limit of our design, 95%w AM and that there is no impact of the binder. Iso-capacities are almost parallel to the bottom edge, which indicates that capacity at C/25 is very dependant on AM content without any major combined effect. In addition, the capacity decreased with increasing conductive fillers (top to bottom row) which suggests that the added conductivity provided by C65 and CNF was not enough to compensate for the reduction in AM. This was expected since, at C/25, lithium disinsertion or insertion is not hindered by low electronic or ionic conductivity; therefore, changes in ionic and electronic percolation will not influence capacity retention.

The impact of formulation on capacity at C/25 is different for LTO-based electrodes (Figure 5-4, column 3 and 4) compared to their LFP counterpart. Regardless of the binder type, a higher capacity was still favored by a very high AM content but for PVDF electrodes with 0 to 5%w CNF, iso-capacities are nearly perpendicular to the C65 edge. This suggests that C65 did not impact capacity at all. Model complexity increases with TPE electrodes as there were two zones of minimum capacity at both the C65 and binder angles which suggests that too much of either has a negative effect on maximum capacity. The more complex nature of the model for LTO-based electrodes could be explained by the lack of carbon-coating inducing a need for a small fraction of conductive additives to compensate for poor intrinsic electronic conductivity.

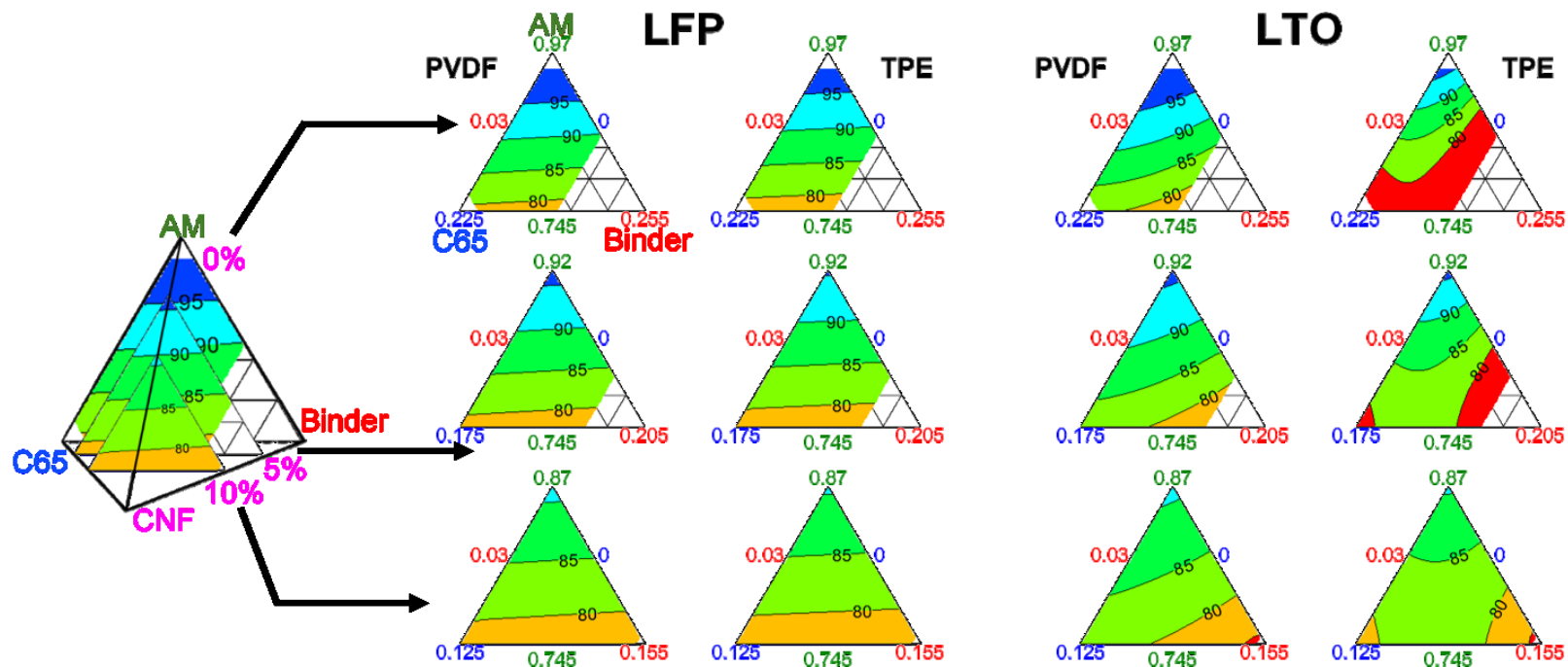


Figure 5-4 : Capacity at C/25 vs. formulation for (top) 0%_w, (middle) 5%_w and (bottom) 10%_w of CNF. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹ where the electrode's weight without the current collector is used to normalize the capacity. The empty areas are out of the study's boundaries.

Table 5-2 : Descriptive statistics for the models describing the evolution of capacities at C/25, 5C and C/25 vs. the formulation.

Q C/25	1.8	0.98	0.97	182	5	3	48
Q 15C	0.6	0.81	0.74	15	5	3	20
Q C/25	2.2	0.98	0.94	74	9	7	49
Q 15C	0.4	0.93	0.88	47	8	1	32

Most formulations displayed little difference in responses from C/25 to 2C, Figure 5-1, but diffusion started to significantly hinder capacity retention for rates of 5C and higher. To study the impact of formulation on diffusion limitations, the capacity at 5C was selected as the second response investigated out of the DoE, Figure 5-5 and Table 5-2.³² For this figure, B was set as the constant and the lower the row, the higher the binder content, from 3 to 8 to 15%_w. As for the capacity at C/25, the best fitting models for the positive and negative electrodes were linear and quadratic respectively.

At 5C, binder type makes a difference in maximum capacities for LFP electrodes: 120 mAh.g⁻¹ and 135 mAh.g⁻¹ for PVDF and TPE electrodes respectively. Surprisingly, minimum capacity is also reached by the latter. TPE contains 3% maleic anhydride³⁷, a polymeric function known for its binding properties. With a higher binder content, pores are more likely to be blocked by TPE sticking to itself, especially after the calendaring process. This in turn could explain why minimum TPE should be sought after. As with the capacity at C/25, TPE-bound LFP electrodes show a favorable interaction with AM only, and little impact of conductive carbons. Conversely, PVDF content of LFP electrodes does not influence capacity at 5C, unlike CNF and C65 that should be kept to a minimum, in favor of more AM. At the negative

electrode's side, the binder type did not make a difference in capacities anymore: the empirical model is the same for both binders. For minimum binder in the formulation, a maximum capacity retention can be reached with close to no carbon additives. Subsequently, with greater binder content, a combination of conductive additives is critical to maintain comparable capacity retention. Finally, a binder composition above 8%_w in combination with the poor electrical conductivity of LTO particles leads to requiring a substantial C65 fraction for the electrode to work at higher capacities of 5C.

So far, the impact of formulation on the maximum available capacity, Figure 5-4, and on diffusion limitations, Figure 5-5, have been studied. The third essential parameter to study is the impact of formulation on polarization. Indeed, for high rates, small polarization changes can drastically alter how much capacity is available. Since Figure 5-1 showed that most formulations failed dramatically at 30C, the behavior of electrodes under very high currents was investigated at 15C where the largest spread between formulations was observed, Figure 5-6 and Table 5-1. For this figure C65 was set as the constant parameter for plotting.

When working against electrode polarization, iso-capacities for LFP-based electrodes differed significantly depending on binder type. For PVDF-based electrodes, AM was still the leading force towards higher capacity retention whereas TPE had a dramatic impact on it. Consequently, maximizing C65 is a favored strategy to optimize capacity at 15C. Interestingly though, LFP-RUN16 with 75%_w LFP, 18%_w C65 and TPE-bound, exhibited a capacity of 90 mAh.g⁻¹, a value far from *ca.* 120 mAh.g⁻¹ predicted by the empirical model. Special caution was thus warranted in the region of high C65 content for TPE-based LFP electrodes.

As for LTO electrodes, the binder type did not make a significant difference in capacity retention at 15C. Here, iso-capacities described concentric ellipses which were characteristic of a combination of all four components needed to reach capacities of 130 mAh.g⁻¹ or more. Again, such capacities were only reached with minimum binder and a small fraction of conductive additives, RUN25 and RUN29. Although some capacity values may be overestimated by the model, the positive impact of carbon additives on a carbon-free LTO were coherent. Additionally, when formulated with 20%_w C65, the model suggests increasing binder content is more beneficial for capacity retention as the volumetric fraction of powders became significant.

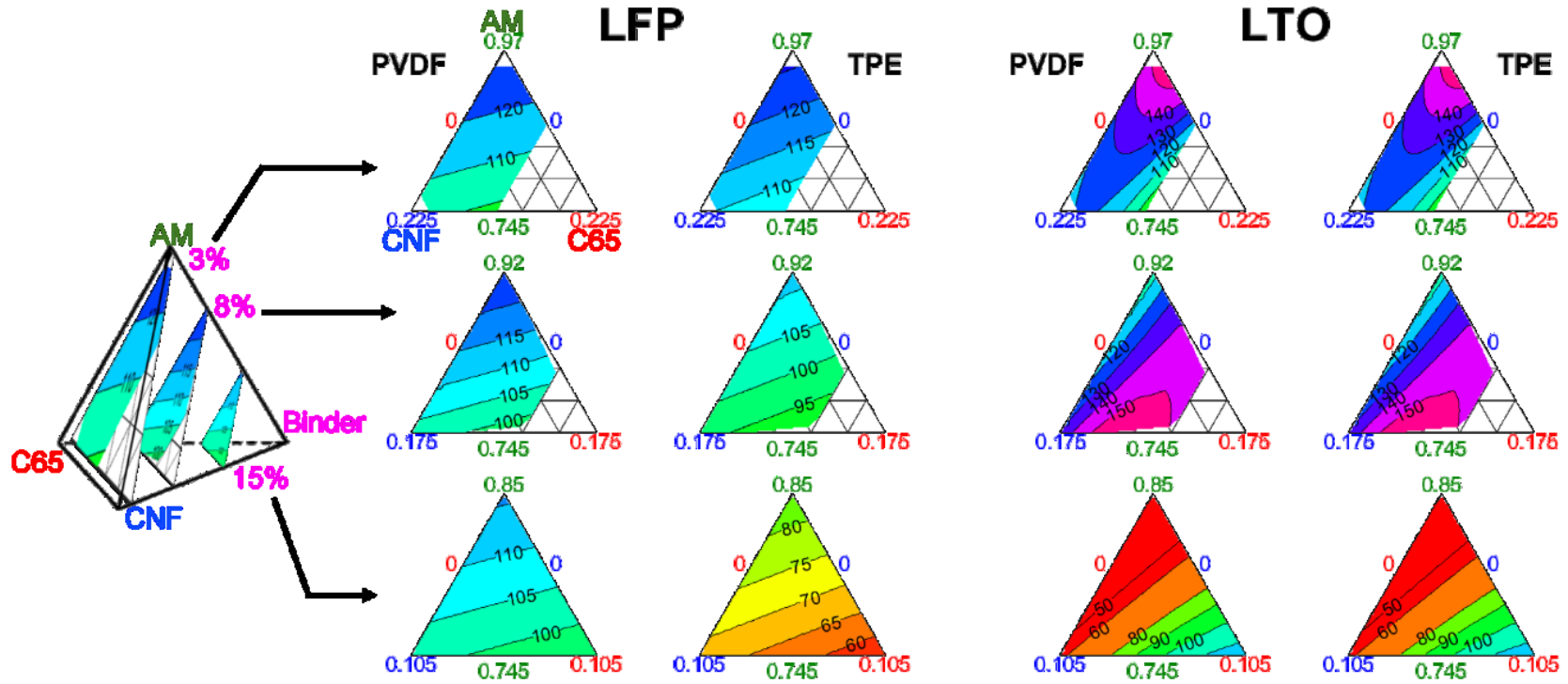


Figure 5-5 : Capacity measured at 5C vs. the formulation for (top) 3%_w, (middle) 8%_w and (bottom) 15%_w of binder. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹ where the electrode's weight without the current collector is used to normalize the capacity. The empty areas are out of the study's boundaries.

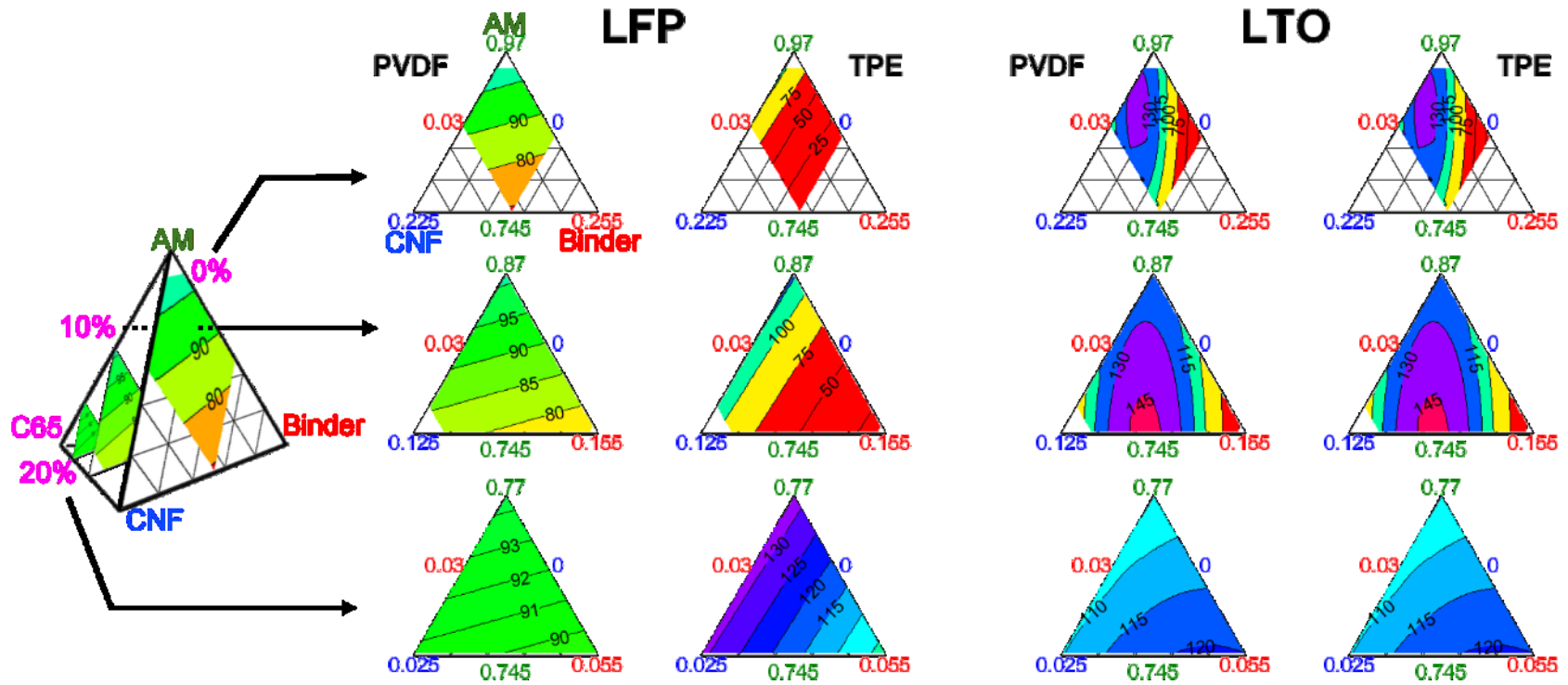


Figure 5-6 : Capacity at 15C vs. formulation for (top) 0%_w, (middle) 10%_w and (bottom) 20%_w of C65. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-capacities with values given in mAh.g⁻¹ where the electrode's weight without the current collector is used to normalize the capacity. The empty areas are out of the study's boundaries.

5.2.3.4. Plan Optimization

With empirical models correlating the formulation and capacities at all three C-rates, it was possible to use desirability functions²¹ to identify compositions with optimal properties: maximum capacity with minimal loss from diffusion and polarization. The analysis of the initial data with 43 LFP-RUNs for LFP and 33 LTO-RUNs for LTO helped understanding where the best formulations would sit in both design spaces: maximum amount of active material with minimum binder and conductive fillers. With the growing motivation to turn toward fluorine-free alternatives^{38,39}, focus was set to further optimize TPE electrodes. As such, three more LFP-based electrodes, LFP-RUN44~46, with 95%_w AM and varying conductive additives and binder contents, Table 5-1, were characterized and compared to the best performing TPE-bound electrode from the initial 43 LFP-RUNs, LFP-RUN26 (95%_w LFP, 2%_w C65 and 3%_w binder), Figure 5-7a. The same strategy was adopted for LTO-based electrodes, where the comparison was made against LTO-RUN25 (86%_w LTO, 6.5%_w C65, 4.5%_w CNF and 3%_w TPE), Figure 5-7b.

At C/25 and 5C, LFP optimized electrodes were on par with the best initial RUN, LFP-RUN26, with capacities *ca.* 145 mAh·g⁻¹ and 125 mAh·g⁻¹ respectively, Figure 5-7a. Under thermodynamic and diffusion limitations, the models, Equation 2 and Equation 3, predicted the best formulations with 95% accuracy. When electrodes worked against polarization limitations at 15C, optimized formulations topped RUN26, Figure 5-7a, confirming that maximum AM and very small carbon additives are most suitable for highest capacity at very high C-rates. The empirical model, Equation 4, was rather precise to predict the best formulations, except for LFP-RUN46 with a 30% discrepancy; it was the only electrode of the four that had 5%_w TPE (versus 3%_w) whereas the model showed a very detrimental effect of TPE content in regard of the capacity. The difference can be attributed to the relatively large design space where some precision was necessarily lost to account for the wide range in formulations. A new DoE centered around the top of the design space ought to provide a more precise optimum electrode for a high-power battery.

$$Q_{C/25}[LFP \cdot TPE]^{1.8} = 8,534 \times LFP - 4,652 \times C65 - 5,153 \times CNF - 5,022 \times TPE \quad (2)$$

$$Q_{5C}[LFP \cdot TPE]^{2.6} = (345 \times LFP - 47 \times C65 - 272 \times CNF - 1,293 \times TPE) \times 10^3 \quad (3)$$

$$Q_{15C}[LFP \cdot TPE]^{0.4} = 12 \times LFP + 18 \times C65 + 9 \times CNF - 43 \times TPE \quad (4)$$

On the negative electrode's side, Figure 5-7b, capacities at C/25 were greater for optimized systems: this is largely due to lower filler ratio, 5%_w vs 16%_w; more energy can be stored per gram of electrode. Nevertheless, at higher C-rates of 5C and 15C, having small amount of only one type of conductive filler was clearly detrimental to the overall capacity retention compared to RUN25. At 15C in particular, the electronic network formed by 2%_w of either C65 or CNF was likely unable to compensate for the poor intrinsic electronic conductivity of LTO, with capacities either on par or 30% lower than when the electrode had 13%_w of carbon additives. Surprisingly, a small fraction of both conductive fillers in RUN36 was enough to alleviate this issue and maximize capacity retention from C/25 to 15C.

$$Q_{C/25}[LTO \cdot TPE]^{2.2} = (8.71 \times AM - 2.64 \times C65 - 118 \times CNF - 3.35 \times TPE - 19.8 \times AM \times C65 + 111 \times AM \times CNF - 39.7 \times AM \times TPE + 157 \times C65 \times CNF + 210 \times C65 \times TPE + 360 \times CNF \times TPE) \times 10^4 \quad (5)$$

$$Q_{5C}[LTO \cdot TPE]^{0.5} = 12.7 \times AM + 14.6 \times C65 - 257 \times CNF - 314 \times TPE - 22.7 \times AM \times C65 + 265 \times AM \times CNF - 322 \times AM \times TPE + 245 \times C65 \times CNF + 599 \times C65 \times TPE + 1185 \times CNF \times TPE \quad (6)$$

$$Q_{15C}[LTO \cdot TPE]^{0.4} = 6.71 \times AM - 7.23 \times C65 - 168 \times CNF - 180 \times TPE + 11.1 \times AM \times C65 + 184 \times AM \times CNF + 193 \times AM \times TPE + 156 \times C65 \times CNF + 331 \times C65 \times TPE + 628 \times CNF \times TPE \quad (7)$$

The discrepancies between experimental and predicted values were larger for LTO electrodes and attributed to the I-optimality used to choose candidate points: they were mostly around the center of the design space (LTO-RUN31~33), where D-optimality chooses points closer to the edges.²¹

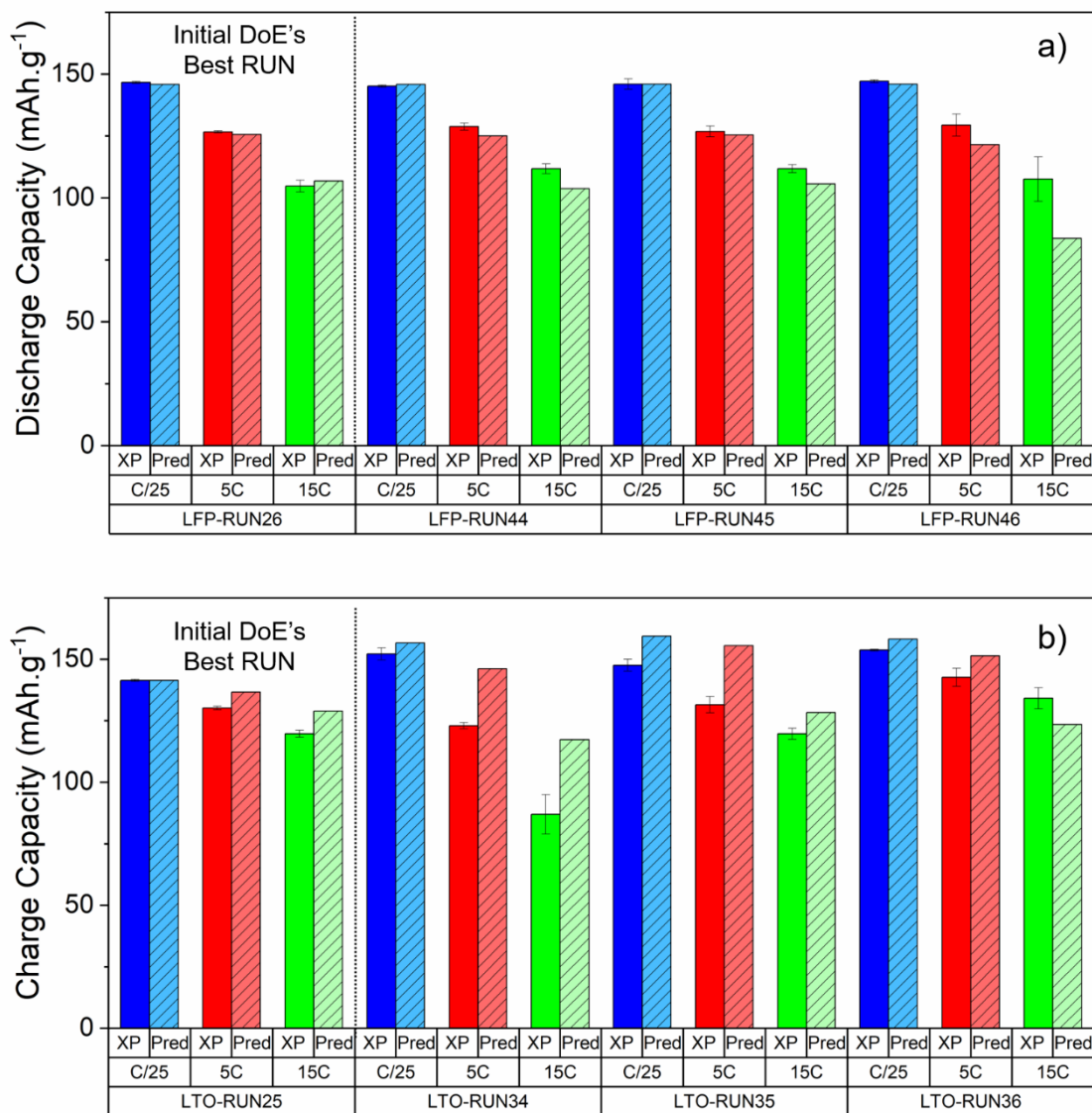


Figure 5-7 : Capacity values (plain) and predictions (cross-hatched) at C/25 (blue), 5C (red) and 15C (green) for the best RUN and the optimized formulations with a) LFP and b) LTO as the active materials. The error bars are standard deviations.

In the literature, new materials or architectures are often initially tried in formulations with 80%_w AM and 10%_w of both a carbon additive and a binder, and compared to known

materials.⁴⁰⁻⁴⁶ Figure 5-8 shows the power capabilities of such a formulation with LFP- and LTO-based TPE-bound electrodes compared to the optimal formulation drawn from our DoE. The best, unoptimized PVDF-bound electrode from each DoE is also displayed, LFP-RUN04 and LTO-RUN29 for comparison sake.

The optimized electrodes had more capacity than unoptimized ones because capacities had been normalized by the total weight of the electrode, not just the active material's. With increasing C-rates, capacity retentions of the 95%_w LFP-based electrodes are two times as greater than those of their 80%_w counterpart from 2C to 15C, Figure 5-8a. This signifies that not only would an electrode with 80%_w LFP have 15% less available energy than an electrode with 95%_w LFP, but it would also fare much more poorly at higher C-rates. This behaviour was not observed for LTO-based electrodes: the initial capacity was certainly 15% lower for the unoptimized formulation, but capacity retention was on-par with electrodes that had 95%_w AM, Figure 5-8b. Additionally, error bars were consistently larger for the LTO-based electrode with 10%_w TPE. We suppose that capacity retention was very dependent on the electronic network quality defined by C65, due to the lack of carbon-coating on LTO and the large fraction of TPE. As such, the unoptimized formulation had less capacity overall as well as less reliability than electrodes with more active material.

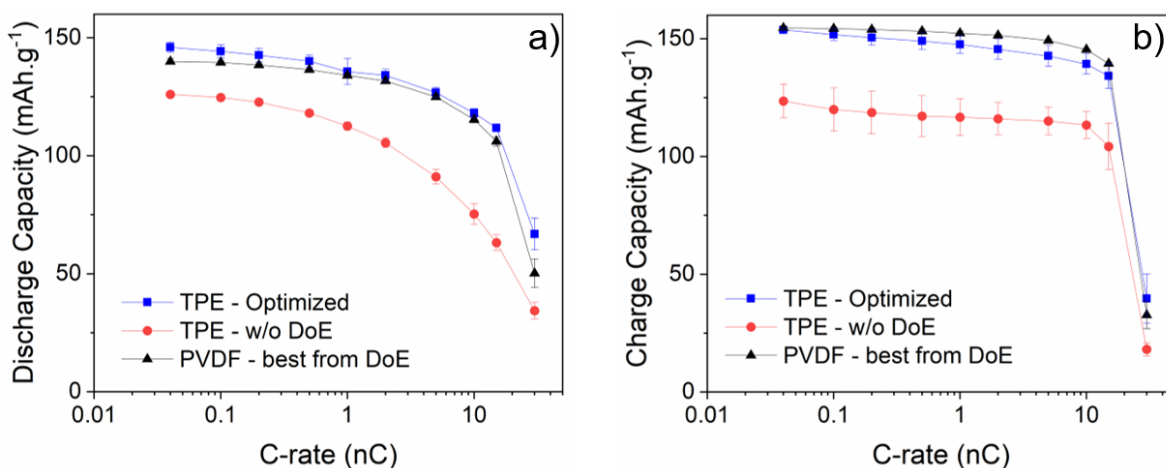


Figure 5-8 : Power rate capabilities of a) LFP- and b) LTO- based electrodes. Optimized (95%_w AM, 1%_w C65, 1%_w CNF and 3%_w TPE), unoptimized (80%_w AM, 10%_w C65 and 10%_w TPE) and the best performing PVDF-bound electrode of each DoE (LFP-RUN24 and LTO-RUN29) are compared from C/25 to 30C, in a) discharge and b) in charge.

We thus successfully identified optimal fluorine-free formulations for both LFP and LTO active materials that have on-par electrochemical performance with PVDF-bound electrodes.

5.2.3.5. *Microstructure & Plan Inversion*

In the previous sections, we have showed that the clear correlations between formulation and electrochemical behavior could be correlated with satisfying robustness and precision. The interpolation of these empirical models then helped finding optimal formulations for LFP and LTO electrodes with *ca.* 4.25 mAh.g⁻¹ active material loading and *ca.* 45%_v porosity. The second aspect of this work is the investigation of formulation impact on microstructural properties, the MacMullin number (Nm) and the through-plane electronic conductivity.

For the MacMullin number, the descriptive statistics of empirical models linking formulation and Nm were not satisfactory, with R² lower than 0.5, and will thus not be presented here. These poor interpolations may have several origins related to electrode manufacturing. The DoE only focused on formulation's components as the main design factors, and it is possible that solvent type and slurry rheology had a much bigger impact than expected and were not adequately controlled. In particular, PVDF and HNBR were dissolved in NMP which required 12h at 80°C under vacuum for these electrodes to dry. Although TPE electrodes followed the same drying protocol, toluene evaporated shortly after tape-casting at room temperature. Thus, particle's sedimentation could have not been comparable for all RUNs despite our best efforts to maintain comparable rheological behavior for all slurries.

The second microstructural property to be investigated was the through-plane electronic conductivity as a measurement of how efficient the electronic network was in electronically connecting all active material particles to the current collector, Figure 5-8 and Table 5-1. As in Figure 5-6, the electronic conductivity is here represented at different C65 contents, 0%_w, 10%_w and 20%_w from top to bottom rows. First off, all iso-values are parallel regardless of AM or B: more conductive additives resulted in higher electronic conductivities. Confirmed by the literature, this feature further strengthens trust in the model. Additionally, higher conductivities were generally favored by LTO and TPE, in this order of importance. Consequently, although

LTO lacked a carbon-coating, the electronic network was likely more ubiquitous in negative electrodes. Scanning Electron Microscopy on different areas of various RUNs was carried out to investigate possible heterogenous dispersion, Figure S5-3, but no clear aggregation of C65 or CNF had been observed.

With the impact of formulation on electronic conductivity established, it is interesting to compare the results to the ones observed for the capacity at 15C (Figure 5-6) since the MacMullin number, electronic conductivity and thickness are properties known to affect electrode performance.^{26, 32, 35, 47, 48}. This could be done by comparing the iso-lines on both set of triangles (Figure 5-6 and Figure 5-7 that have the same fixed parameter, C65). The iso-lines are not superimposable meaning that the formulation did not have the same impact on both responses. Even with this representation, it is still complex to draw conclusions on the correlation between microstructure and capacities.

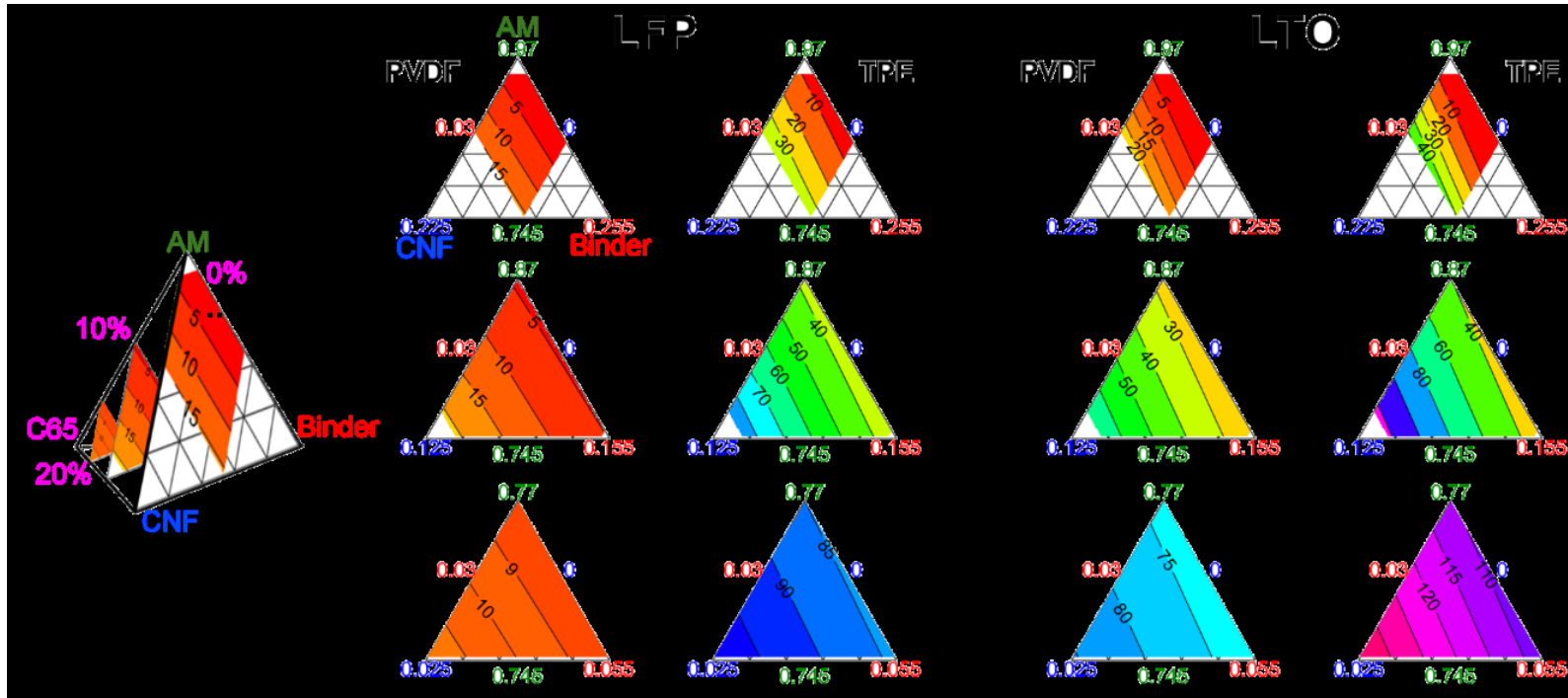


Figure 5-9 : Electronic conductivity vs. formulation for (top) 0%_w, (middle) 10%_w and (bottom) 20%_w of C65. LFP and LTO formulations are on the 1st-2nd and 3rd-4th columns respectively. PVDF and TPE are used as a binder in the 1st-3rd and 2nd-4th columns respectively. The lines are iso-conductivities with values given in S.m⁻¹ where the electrode's weight without the current collector is used to normalize the capacity. The empty areas are out of the study's boundaries.

Using the strengths and versatility of DoE, the impact of the microstructure on electrode performance could be further investigated by inverting the design and using responses as design factors. Since all RUNs can be described by their MacMullin number, their electronic conductivity and their thickness independently of their exact formulation, these responses can be used as factors. The only previous factor that cannot be replaced is the type of binder, which was therefore kept unchanged as a categorical factor.

The inverted plan has slightly different properties than the initial plan. First, the constraint on the sum of all factors to be equal to 1 was lost; the design space thus became a 3-dimensional cartesian space. Second, the variation range of the electronic conductivity is two order of magnitude greater than that of Nm or the thickness whereas everything was in between 20% in the first DoE. This would make the empirical equation's coefficients more difficult to compare, *e.g.* the difference in capacity when the thickness increases from 25 to 45 μm is very different from when the electronic conductivity raises from 600 to 620 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. To alleviate this issue, all factors were coded and normalized between -1 and +1 so that their coefficients are directly comparable, and their significance can be investigated. When values for all factors are centered in their range, the coded value is 0 and values of -1 and 1 are assigned to the low and high limit respectively.

To compare the significance of all three microstructural factors on capacities at C/25, 5C and 15C for both active materials, all six coded equations were drawn from the inversed DoE. For a clearer representation, only the relative impact of each factor was represented, with the sum of absolute values of impacts being equal to 100%, Figure 5-10. Here, the results are independent of binder type, and valid for electrodes with *ca.* 4.25 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ active material loading and *ca.* 45%_v porosity. To be noted that unfortunately the descriptive statistics for the LTO electrodes were not conclusive in charge at 5C and 15C; this can be partly explained by the lack of experiments in the newly-defined design space. Coded empirical equations for LTO in discharge at 5C and 15C were used instead in the following discussion.

The thickness was the most critical factor for LFP electrodes at C/25, Figure 5-10a. The negative sign assigned to it indicate that thinner electrodes had higher capacities. Surprisingly, the electronic conductivity also had a negative perturbation at C/25; as the capacity is adjusted by the weight of the whole electrode minus the current collector's, electrodes with more

conductive fillers were heavier and thicker, thus decreasing the capacity. While the MacMullin numbers had a mild effect at C/25, its importance grew with increasing C-rates, to become as important as the thickness for high-power applications. In electrodes with carbon-coated LFP, electronic conductivity does not play an important role in capacity retention compared to the thickness or MacMullin number, regardless of C-rates. Indeed, these two properties should always be minimized as their impact is at least 5 times higher than electronic conductivity's. In practice, it explains why the best performing LFP electrodes ought to have maximum AM content and minimal fillers.

On the negative electrode's side, Figure 5-10b, the importance of the MacMullin number stayed the same among all C-rates, while the thickness was less and less important, in favor of the electronic conductivity. Indeed, the absence of carbon-coating on LTO particles showed once more how important the addition of conductive carbons was necessary, especially at very high C-rates. At 15C, the electronic conductivity of LTO-TPE electrodes accounted for 20% of its capacity, versus 50% attributed to the thickness. This in turn explains why the optimal LTO electrode had a maximum AM content and a small fraction of conductive additives, rather than 10%_w or more of carbons.

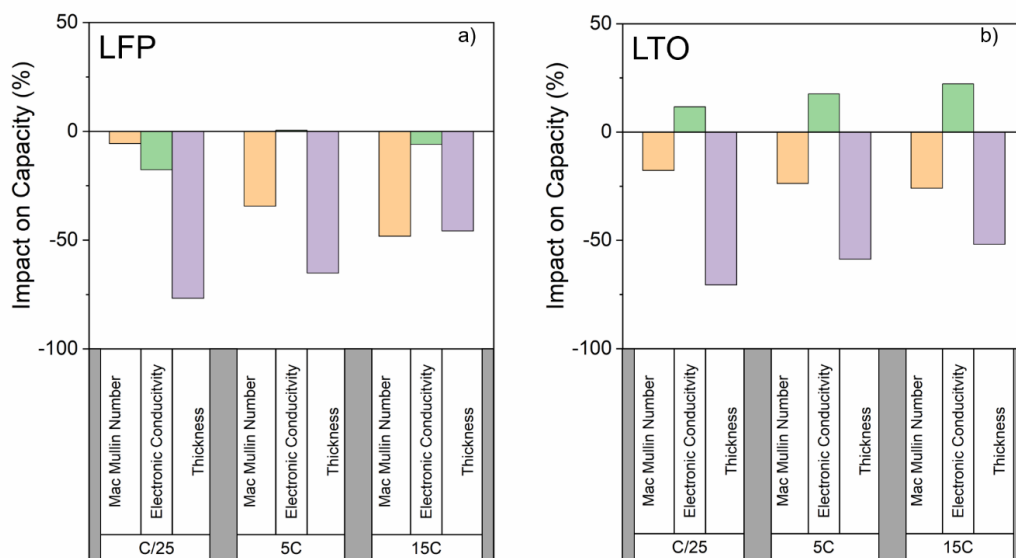


Figure 5-10 : Impact of microstructural properties on capacities at C/25, 5C and 15C for a) LFP and b) LTO electrode with identical loading, porosity and binder type.

5.2.4. Conclusion

Electrodes are heterogeneous at nano- and microscopic scales. Nevertheless, with the help of Designs of Experiments (DoE), it was possible to draw empirical equations linking the content of an electrode to microstructural and electrochemical properties. According to descriptive statistics, models are robust and trustworthy. Subsequently, the knowledge drawn from the empirical models helped pinpoint in which region of the design space an optimal fluorine-free composition would sit. Such formulations with 95%_w active material and 1%_w C65 and carbon nanofibers were characterized and successfully topped all other previous electrodes. Indeed, following conventional wisdom from would have never allowed TPE to be investigated at its maximum potential. Moreover, impact of the microstructure on electrochemical performance was proven by inverting the DoE and using responses as design factors. Overall, a maximum fraction of active material was the driving force of maximum capacity retention whether at C/25, 5C or 15C. Only at very high C-rates for LTO electrodes would the electronic conductivity play a significant role in capacity retention.

The range for all components was large by design, to guarantee observations of clear differences in behaviour from one end of the spectrum to the other. Having proven that DoE can be used to optimize LiB electrode formulations, there is great interest in making a new plan in a smaller design space to increase precision on optimal electrodes. Additionally, half-cells provide information on only half of batteries, and future work will focus on cycling capability of electrodes that have optimal power behaviour.

5.2.5. Experimental Section

5.2.5.1. *Electrode materials and casting*

The two active materials, carbon-coated LiFePO₄ P2 (LFP) and Li₄Ti₅O₁₂ EXM 5075 (LTO), were obtained from Johnson-Matthey. The carbon black was the C65 grade from Timcal, and the carbon nanofibers (CNF) were the Pyrograph®-III with a diameter of 100 nm and a length of 50-200 μm. As for the binders, polyvinylidene fluoride (PVDF) with a molecular weight of 140,000 g·mol⁻¹ (Sigma-Aldrich) and hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR)

(Zeon) were dissolved in anhydrous, argon-sealed N-methyl pyrrolidone (NMP) with a 99.5% purity (Sigma-Aldrich), while polyethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic anhydride (TPE) (Lotader 5500, Arkema, France) was dissolved in toluene with a 99.5% purity (Sigma-Aldrich). TPE can be dissolved in toluene by stirring and heating for three hours at 80 °C. Once solubilized, the polymer remained dissolved upon cooling of the solution. The carbon-coated aluminum current collector was provided by Armor.

Powders were mixed in borosilicate vials with zirconium balls. Once homogeneously dispersed, the solution of binder/solvent was added in the vial; some pure solvent could be added to reach a shear-thinning rheological behavior. Slurries were mixed in a 3D shaker-mixer for four hours before being tape-casted with a doctor blade on the current collector. The final step consisted in solvent evaporation overnight at 80 °C under vacuum.

5.2.5.2. *Characterization*

Electrodes were punched to a 16-mm diameter disc, calendered to reach 40~50 %_v porosity, and assembled in stainless steel coin-cells versus metallic lithium foil (Alfa Aesar, 0.75 mm, 99.9%), separated by one sheet of Celgard C2500. The electrolyte was 1:2 EC/DEC (v:v) with 1M of LiPF₆. Power capabilities were assessed by a galvanostatic cycling with potential limitation (GCPL) in half-cells on a 32-channel Arbin BT2000 at 30 °C and performed after two formation cycles at C/5. Ten rates were investigated in charge and discharge: C/25, C/10, C/5, C/2, C, 2C, 5C, 10C, 15C and 30C. Additionally, the residual capacity was measured after each charge and discharge with an additional C/25 step after the rest. All models presented in this paper will describe LFP electrodes' behavior in discharge, and LTO electrodes' in charge. Electrochemical data were all adjusted by the total weight of the electrode minus the weight of the current collector to better account for the effect of different combinations of fillers on electrochemical performance.

The tortuosity was measured by reproducing the protocol established by Gasteiger et al.^{35, 47-51} To ensure robustness and precision in the measurement of all tortuosity measurements, symmetrical cells were assembled with electrodes as identical as possible; weight difference did not amount to more than 0.1 mg and porosities were identical. Electrodes were electronically

separated by two sheets of glass-fiber filters (VWR, grade 691). The electrolyte was composed of 1:1 EC:DEC (w:w) with 10 mM of tetrabutylammonium perchlorate (Sigma-Aldrich) and its conductivity was measured with a platinum conductivity cell with a cell constant of 1 (Jenway, 027 815) at 30 °C. A spring between the stainless-steel spacer and the rod ensured that no excessive pressure was applied to the electrodes, to have a tortuosity measurement representative of the GCPL measurements. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were carried out on a VMP 2 (Bio-Logic) with a 20 mV amplitude between 200 kHz and 100 mHz. The High Frequency Resistance R_{HFR} was obtained as the lowest absolute x-value, and the Electrode's Impedance Z_{EI} was extrapolated by the intersection of the low frequency branch of the spectrum with the x-axis. Porosity was calculated geometrically by comparing the apparent and theoretical density, as described in our previous work.²⁴

Finally, through-plane electronic resistance was measured between two copper plates with the wires' resistance subtracted. A micrometer ensured that the distance between them was never inferior to the electrode's thickness to apply a pressure comparable to the coin-cell configuration.

All characterizations were triplicated, and the average value served as the response for a given experiment. The standard deviation was calculated to help identifying possible outliers during the data refinement step.²¹ If the standard deviation was found to be larger than three times the average, outlier values with a Q-test⁵² at a 90 % confidence were discarded. More replicate measurements were carried out if the outlier removal did not improve the standard deviation enough. In practice, the Q-test was used for tortuosity measurements, which led up to six replications in some cases, and for capacity at high rates. Indeed, a minor failure in coin-cell assembly or channel calibration could lead to some cells reaching the cut-off potential instantly at higher C-rates, hence achieving zero capacity whereas the other two cells worked reasonably well in comparison. When experiments were discarded, the extreme values predicted by the empirical model changed by less than 2% without changing the iso-values' direction.

Data was organized in Matlab (Mathworks), and Design Expert (Stat-Ease) was used to plan and analyze the DoE. More details can be found in the Supporting Information.

5.2.6. Acknowledgments

This work was supported by a grant from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Hutchinson Aeronautics and Industry, and Total/Hutchinson (NSERC Collaborative Research and Development; #RDCPJ468656-14). Olivier Rynne received a mobility grant by the Ministère de l'Éducation et de l'Enseignement supérieur (MEES). Matthieu Dubarry is supported in part by the State of Hawai'i. Matthieu Dubarry is also thankful to the University of Hawaii Material Science Consortium for Research and Education.

5.2.7. Supporting Information

5.2.7.1. *Analyzing the tortuosity measurements*

Three EIS measurements that were carried out on LFP-RUN26 are shown in Figure S5-2. The R_{HFR} were worth 132, 147 and 149 Ω , and Z_{EI} were worth 172, 171 and 168 Ω . Given the ionic conductivity of the electrolyte at 430 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, the average tortuosity of LFP-RUN26 was 3.4, with a standard deviation of 1.0. The resulting Mc Mullin number (Nm) was thus equal to 8.0.

5.2.7.2. *Reading ternary diagrams*

The evolution of a response with the variations of 4 distinct parameters could be represented in a regular tetrahedron. However, this option is not suitable for a two dimensional medium, so equilateral triangles are shown instead, which are simply cross-sections of the regular tetrahedron. This leads to three parameters that can vary while the fourth is kept constant, and three cross-sections are plotted to show a representative evolution of the response along the design space.

In Figure 3, the fixed CNF content is different from top to bottom triangles, 0, 5 and 10%_w respectively. Empty zones in the diagram in top and middle rows are out of the DoE's boundaries. Additionally, a point in a triangle describes one formulation. The further a point is from an angle, the lower the content attributed to that corner is, *e.g.* the formulation described at the bottom left angle has the highest possible C65 content, equal to the value written there. Conversely, if a point is on the right edge, C65 is worth 0%_w. Finally, the sum of all components is always equal to 100%_w, *i.e.* when one component's content increases, the other three contents must decrease. For a better visualization, all triangles are the same size, even though they are smaller the lower the row, as described by the regular tetrahedron on the left. For instance, the top triangles have a height of 22.5%_w whereas the bottom ones' height are 12.5%_w.

5.2.7.3. *Quick guide to coded variables*

An example of coded equation can be found below, Equation S1.

$$Q_{15C}(LTO-TPE)^{0.7} = 18 - 3*Nm + 5*EleCond - 9*Thickness \quad \text{Equation S1}$$

For minimum Nm and thickness and maximum electronic conductivity, each factor will then be equal to -1, -1 and +1 respectively, and the capacity would be worth 161 mAh.g⁻¹. Evidently, such an electrode had not been made because reaching 1,200 S.m⁻¹ would require a very high conductive additives fraction, thus making the electrode thicker. Finally, coded variables allow to compare the relative impact of different factors. For instance, at 15C, the electronic conductivity of LTO-TPE electrodes was responsible for 30% of their capacity. The positive sign of the coefficient further indicates that an increase in electronic conductivity would result in an increase of capacity.

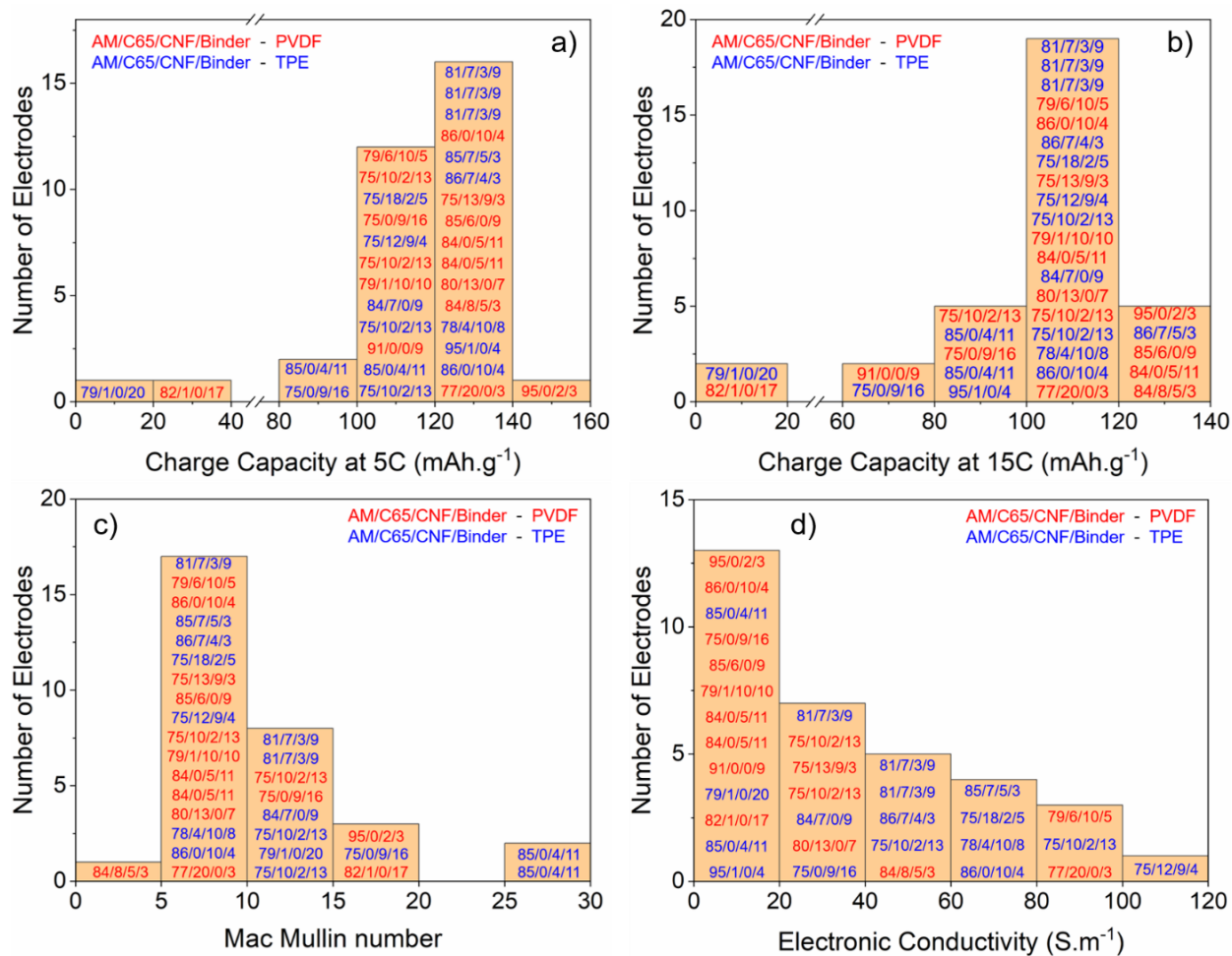


Figure S5-1: Data distribution for LTOP-RUNs of different responses. Charge capacity at a) 5C and b) 15C, c) MacMullin number and d) electronic conductivity

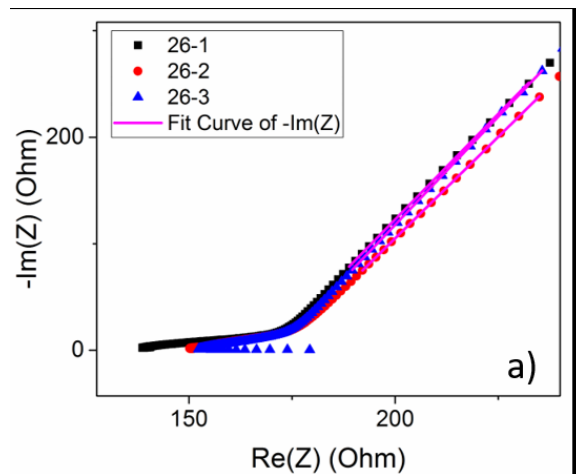


Figure S5-2 : a) Electrochemical Impedance Spectroscopy measurement between 200 kHz and 100 mHz with 20 mV amplitude on a symmetrical cell to measure the tortuosity. The electrolyte is 10 mM TBAClO₄ in EC:DEC (w:w). Each curve represents one measurement carried out on one pair of electrodes for LFP-RUN26, the magenta single point is the smallest value of each RUN, R_{HFR} , and the magenta line is the linear fit used to obtain Z_{el} .

Table S5-1: Some results of GCPL, tortuosity and electronic conductivity measurements for all LFP-RUNs. Each value is the mean of 3 experiments. Blue lines represent optimized formulations.

LFP-RUN	LFP % _w	C65 % _w	CNF % _w	Binder % _w	Binder Type	Q C/25 mAh·g ⁻¹	Q 5C mAh·g ⁻¹	Q 15C mAh·g ⁻¹	Nm	Electronic Conductivity S·m ⁻¹	Thickness μm
1	75.0	0.0	9.5	15.6	HNBR	115.8	96.7	54.2	11.9	13.0	41.7
2	75.1	10.2	3.6	11.1	TPE	118.0	93.9	59.8	6.7	72.8	47.3
3	75.0	12.9	9.1	3.0	HNBR	116.3	98.5	77.6	7.2	40.4	43.7
4	88.3	4.4	0.0	7.2	PVDF	140.0	124.9	106.1	6.4	1.5	31.7
5	75.0	10.2	2.7	12.1	HNBR	117.9	99.7	80.8	12.6	12.4	49.0
6	84.3	8.9	3.9	3.0	HNBR	130.9	114.2	96.2	6.1	39.9	34.7
7	85.4	5.8	0.0	8.8	HNBR	134.4	114.3	86.8	11.4	4.6	35.7
8	75.0	0.0	5.0	20.0	PVDF	115.5	98.2	47.5	17.2	6.4	37.0
9	75.0	9.7	4.0	11.3	PVDF	117.5	102.9	84.9	7.0	17.5	44.3
10	85.0	0.0	3.5	11.5	PVDF	133.8	116.2	95.1	9.2	7.2	29.7
11	83.9	8.4	4.7	3.0	TPE	130.5	112.0	93.6	7.6	51.4	32.0
12	89.0	0.0	8.0	3.0	PVDF	136.8	116.0	92.6	6.5	14.6	30.3
13	77.0	20.0	0.0	3.1	HNBR	122.8	107.2	89.5	7.3	16.8	37.0
14	85.6	0.0	3.0	11.5	TPE	130.8	89.3	23.9	20.4	11.4	35.7
15	78.7	4.0	0.0	17.3	PVDF	122.7	107.6	86.3	12.0	4.0	32.0
16	75.0	18.0	2.0	5.0	TPE	116.1	104.1	89.9	5.1	107.7	38.0
17	86.0	0.0	3.0	11.1	TPE	133.8	94.1	21.2	26.9	12.7	31.7
18	78.4	1.5	0.0	20.1	HNBR	118.3	19.9	7.8	10.2	0.5	30.0
19	79.2	3.3	9.3	8.3	TPE	122.4	103.9	74.3	6.4	49.2	44.7
20	77.3	2.7	0.0	20.0	TPE	25.9	0.0	0.0	1067	0.9	40.0
21	85.0	0.0	3.5	11.5	PVDF	131.8	112.6	90.0	14.2	5.7	30.7
22	77.4	1.9	10.0	10.7	PVDF	120.9	102.4	81.8	13.5	13.9	38.3
23	75.0	10.2	2.7	12.0	HNBR	114.0	94.2	75.3	7.9	11.3	45.3
24	94.9	0.0	0.0	5.1	PVDF	148.2	128.1	95.7	21.8	0.6	26.0
25	84.1	0.0	4.6	11.3	HNBR	128.3	105.0	49.5	20.3	15.5	32.0
26	94.9	2.0	0.0	3.1	TPE	146.6	126.6	104.7	8.0	5.8	26.3
27	85.2	9.9	1.8	3.0	PVDF	134.2	116.2	85.8	7.4	6.8	29.7
28	75.0	13.7	8.3	3.0	PVDF	119.2	102.2	86.1	8.1	16.0	41.0
29	95.0	0.0	1.5	3.6	HNBR	144.4	120.2	94.7	11.0	1.4	29.7
30	78.4	13.4	3.1	5.2	TPE	122.0	105.2	85.9	7.7	57.4	39.7
31	75.0	20.0	0.0	5.0	PVDF	116.2	101.8	86.6	6.1	9.8	39.0
32	84.1	0.0	4.6	11.3	HNBR	129.0	103.3	44.8	9.7	5.6	36.0
33	82.7	8.8	0.0	8.6	TPE	126.4	99.9	62.4	6.1	42.0	38.0
34	81.1	6.0	9.9	3.0	PVDF	125.9	108.7	92.0	7.8	17.3	40.7
35	90.5	6.4	0.0	3.0	HNBR	138.8	117.0	88.5	9.0	7.2	30.7
36	75.0	0.0	8.7	16.3	TPE	115.3	25.8	4.6	99.0	40.0	37.7
37	87.0	0.0	10.0	3.0	TPE	134.1	117.2	98.4	7.3	54.0	35.7
38	86.9	0.0	10.0	3.1	HNBR	134.2	114.0	85.7	8.0	16.8	35.7
39	74.9	9.7	4.0	11.4	PVDF	115.6	98.2	80.9	6.3	4.2	37.3
40	75.0	11.4	10.0	3.5	TPE	116.4	98.4	81.8	5.1	46.0	42.3
41	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE	125.7	104.6	78.1	7.4	51.1	40.3
42	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE	125.5	102.4	77.2	8.1	26.0	35.7
43	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE	124.6	103.4	77.2	8.7	31.3	35.3
44	95.0	0.0	2.0	3.0	TPE	145.1	128.8	111.8	9.0	6.7	25.0
45	95.0	1.0	1.0	3.0	TPE	146.0	126.8	111.8	14.5	6.6	25.0
46	95.0	0.0	0.0	5.0	TPE	147.1	129.4	107.6	8.8	0.8	25.0

Table S5-2: Some results of GCPL, tortuosity and electronic conductivity measurements for all LTO-RUNs. Each value is the mean of 3 experiments. Blue lines represent optimized formulations.

LTO-RUN	LTO % _w	C65 % _w	CNF % _w	Binder % _w	Binder Type	Q C/25 mAh·g ⁻¹	Q 5C mAh·g ⁻¹	Q 15C mAh·g ⁻¹	Nm	Electronic Conductivity S·m ⁻¹	Thickness μm
1	77.0	20.0	0.0	3.0	PVDF	130.8	124.3	79.1	8.9	89.0	34.7
2	86.4	0.0	10.0	3.6	TPE	140.4	130.6	77.2	5.5	65.7	34.3
3	95.0	0.6	0.0	4.5	TPE	152.9	120.7	71.3	0.0	0.0	28.0
4	78.5	3.8	10.0	7.6	TPE	126.9	121.4	74.5	6.4	61.8	37.7
5	84.2	8.1	4.7	3.0	PVDF	141.9	138.1	92.5	4.2	44.6	31.7
6	75.0	10.0	2.5	12.5	TPE	121.2	114.4	66.2	10.8	81.8	37.7
7	84.8	0.0	4.1	11.1	TPE	126.1	112.8	30.5	29.6	7.1	31.0
8	81.9	0.6	0.0	17.5	PVDF	125.3	26.4	0.0	16.0	0.0	33.0
9	78.9	1.1	0.0	20.0	TPE	31.6	0.0	0.0	12.6	0.0	44.3
10	74.6	0.0	9.2	16.1	TPE	113.2	98.5	13.9	16.0	22.7	42.3
11	90.6	0.0	0.0	9.4	PVDF	145.7	106.6	78.2	0.0	0.0	28.3
12	74.9	10.1	2.4	12.6	TPE	125.1	113.6	47.7	10.1	55.6	37.0
13	80.0	13.1	0.0	6.9	PVDF	133.6	126.4	81.5	7.7	27.5	33.3
14	84.5	0.0	4.6	10.9	PVDF	135.2	128.2	87.5	9.3	6.5	31.0
15	83.9	7.3	0.0	8.8	TPE	123.9	118.9	75.0	11.0	28.9	35.7
16	84.4	0.0	4.6	11.0	PVDF	134.3	124.7	76.2	7.9	12.8	32.0
17	79.4	0.9	10.0	9.7	PVDF	127.7	116.8	62.0	7.0	17.5	33.7
18	75.0	9.9	2.5	12.6	PVDF	122.0	115.2	71.3	7.2	31.3	36.3
19	75.0	12.2	9.1	3.7	TPE	122.6	110.0	77.1	6.7	118.6	38.3
20	74.9	0.0	8.9	16.1	PVDF	113.6	102.7	61.0	10.1	17.0	35.3
21	85.4	6.2	0.0	8.4	PVDF	140.6	131.2	79.8	6.7	12.0	28.7
22	75.0	12.5	9.5	3.0	PVDF	129.2	126.0	69.9	6.4	39.0	40.7
23	84.9	0.0	4.0	11.1	TPE	117.0	99.6	35.3	27.1	5.5	37.0
24	75.0	18.0	2.0	5.0	TPE	121.3	115.0	82.2	6.7	77.0	39.3
25	85.8	6.7	4.5	3.0	TPE	141.4	130.1	93.7	8.5	46.7	32.3
26	85.8	6.7	4.5	3.0	TPE	140.4	130.9	86.8	9.4	70.1	32.7
27	86.5	0.0	10.0	3.5	PVDF	140.5	132.7	85.6	10.0	17.1	30.0
28	75.0	9.9	2.5	12.6	PVDF	122.8	112.7	67.4	11.5	36.7	38.0
29	95.0	0.4	1.5	3.1	PVDF	154.6	149.3	104.7	16.0	3.5	26.3
30	79.1	6.4	10.0	4.5	PVDF	129.8	119.9	83.6	7.0	86.3	35.3
31	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE	128.0	121.2	49.4	10.2	44.9	35.7
32	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE	131.3	121.8	27.5	11.4	41.0	36.0
33	81.2	6.7	3.4	8.7	TPE	131.2	123.2	72.7	8.4	39.6	32.7
34	95.0	0.0	2.0	3.0	TPE	147.5	131.5	95.9	8.5	1.0	28.0
35	95.0	2.0	0.0	3.0	TPE	141.8	117.8	87.6	8.9	1.0	25.3
36	95.0	1.0	1.0	5.0	TPE	153.7	142.7	103.0	0.0	0.0	25.3

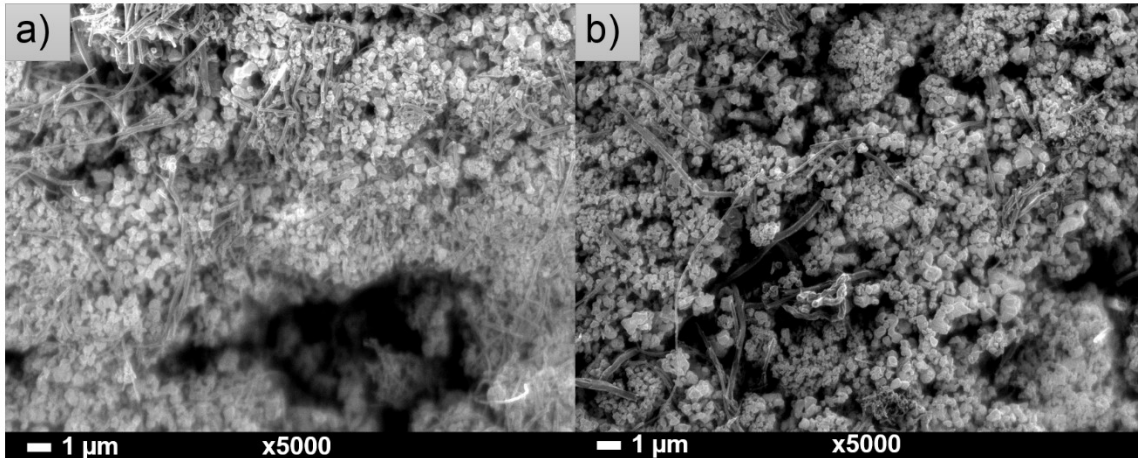


Figure S5-3: SEM micrographs of a) LTO-RUN02 and b) LTO-RUN27 magnified 5,000 times. The formulation is 86.5-0-10-3.5 (AM-C65-CNF-Binder). The difference between both formulations is binder type, a) Lotader 5500 and b) PVDF.

5.2.8. References

1. Verdier, N. Étude du polymère élastomère à base d'acrylonitrile, HNBR, pour son application dans les batteries Li-ion. PhD, Université de Montréal, 2019.
2. Mason, R. L.; Gunst, R. F.; Hess, J. L., *Statistical design and analysis of experiments - with applications to engineering and science - second edition*. 2003.
3. Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments*. 2013.
4. Anthony, J., *Design of experiments for engineers and scientists*. 2003.
5. Maral, H.; Alpman, E.; Kavurmacioğlu, L.; Camci, C., A genetic algorithm based aerothermal optimization of tip carving for an axial turbine blade. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2019**, *143*, 118419.
6. Mudhukrishnan, M.; Hariharan, P.; Palanikumar, K.; Latha, B., Optimization and sensitivity analysis of drilling parameters for sustainable machining of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2019**, *32* (11), 1485-1508.
7. Motwani, S. K.; Chopra, S.; Talegaonkar, S.; Kohli, K.; Ahmad, F. J.; Khar, R. K., Chitosan-sodium alginate nanoparticles as submicroscopic reservoirs for ocular delivery:

Formulation, optimisation and in vitro characterisation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2008**, *68* (3), 513-525.

8. Taverna, B.; Casonato, A.; Bezzo, F.; Galvanin, F., A framework for the optimal design of a minimum set of clinical trials to characterize von Willebrand disease. *Computer Methods and Programs in Biomedicine* **2019**, *179*, 104989.

9. Vicente, G.; Coteron, A.; Martinez, M.; Aracil, J., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products* **1998**, *8* (1), 29-35.

10. Hotza, D.; Greil, P., Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A* **1995**, *202* (1), 206-217.

11. Narayanan, H.; Sokolov, M.; Morbidelli, M.; Butté, A., A new generation of predictive models: The added value of hybrid models for manufacturing processes of therapeutic proteins. *Biotechnology and Bioengineering* **2019**, *116* (10), 2540-2549.

12. Antwi, P.; Zhang, D.; Xiao, L.; Kabutey, F. T.; Quashie, F. K.; Luo, W.; Meng, J.; Li, J., Modeling the performance of Single-stage Nitrogen removal using Anammox and Partial nitritation (SNAP) process with backpropagation neural network and response surface methodology. *Science of The Total Environment* **2019**, *690*, 108-120.

13. Silvester, L.; Ramos, F.; Thuriot-Roukos, J.; Heyte, S.; Araque, M.; Paul, S.; Wojcieszak, R., Fully integrated high-throughput methodology for the study of Ni- and Cu-supported catalysts for glucose hydrogenation. *Catalysis Today* **2019**, *338*, 72-80.

14. Martinet, S.; Bourbon, C.; Amuntencei, M.; Chabrol, C.; Tomasi, D.; Rey, M.; Patoux, S., Design of experiment methodology to improve the energy density of lithiated metal phosphates. *Solid State Ionics* **2014**, *268*, 247-251.

15. Mathieu, R.; Baghdadi, I.; Briat, O.; Gyan, P.; Vinassa, J.-M., D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration. *Energy* **2017**, *141*, 2108-2119.

16. Su, L.; Zhang, J.; Wang, C.; Zhang, Y.; Li, Z.; Song, Y.; Jin, T.; Ma, Z., Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments. *Applied Energy* **2016**, *163*, 201-210.

17. Juang, L. W.; Kollmeyer, P. J.; Anders, A. E.; Jahns, T. M.; Lorenz, R. D.; Gao, D., Investigation of the influence of superimposed AC current on lithium-ion battery aging using statistical design of experiments. *Journal of Energy Storage* **2017**, *11*, 93-103.
18. Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148* (3), A224-A229.
19. Robinson, J. B.; Darr, J. A.; Eastwood, D. S.; Hinds, G.; Lee, P. D.; Shearing, P. R.; Taiwo, O. O.; Brett, D. J. L., Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge – A combined thermal imaging, X-ray micro-tomography and electrochemical impedance approach. *Journal of Power Sources* **2014**, *252* (Supplement C), 51-57.
20. Dahn, J. R.; Fuller, E. W.; Obrovac, M.; von Sacken, U., Thermal stability of Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ and λ-MnO₂ and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ionics* **1994**, *69* (3), 265-270.
21. Rynne, O.; Dubarry, M.; Molson, C.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dollé, M., Designs of experiments for beginners—A quick start guide for application to electrode formulation. *Batteries* **2019**, *5* (4), 72.
22. 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. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (8), 3949-3954.
23. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Trottier, J.; Hamel-Paquet, J.; Gariepy, V.; Galoutov, K.; Hovington, P.; Mauger, A.; Groult, H.; Julien, C. M., An improved high-power battery with increased thermal operating range: C–LiFePO₄//C–Li₄Ti₅O₁₂. *Journal of Power Sources* **2012**, *216*, 192-200.
24. Rynne, O.; Lepage, D.; Aymé-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dollé, M., application of a commercially-available fluorine-free thermoplastic elastomer as a binder for high-power li-ion battery electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166* (6), A1140-A1146.
25. Zaghbi, K.; Simoneau, M.; Armand, M.; Gauthier, M., Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, *81*, 300-305.
26. 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. *Electrochimica Acta* **2017**, *247*, 451-459.

27. Li, L.; Dunn, J. B.; Zhang, X. X.; Gaines, L.; Chen, R. J.; Wu, F.; Amine, K., Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources* **2013**, *233*, 180-189.
28. Zhang, G.; He, Y.; Feng, Y.; Wang, H.; Zhu, X., Pyrolysis-ultrasonic-assisted flotation technology for recovering graphite and LiCoO₂ from spent Lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (8), 10896-10904.
29. Nayaka, G. P.; Zhang, Y.; Dong, P.; Wang, D.; Pai, K. V.; Manjanna, J.; Santhosh, G.; Duan, J.; Zhou, Z.; Xiao, J., Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO₂ cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids. *Waste Management* **2018**, *78*, 51-57.
30. Verdier, N.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; Rochefort, D., Crosslinker free thermally induced crosslinking of hydrogenated nitrile butadiene rubber. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (16), 1825-1833.
31. 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. *Journal of Power Sources* **2019**, *440*, 227111.
32. Vasileiadis, A.; Klerk, N. J. J. d.; Smith, R. B.; Ganapathy, S.; Harks, P. P. R. M. L.; Bazant, M. Z.; Wagemaker, M., toward optimal performance and in-depth understanding of spinel Li₄Ti₅O₁₂ electrodes through phase field modeling. *Advanced Functional Materials* **2018**, *0* (0), 1705992.
33. Ngandjong, A. C.; Rucci, A.; Maiza, M.; Shukla, G.; Vazquez-Arenas, J.; Franco, A. A., Multiscale simulation platform linking lithium ion battery electrode fabrication process with performance at the cell level. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (23), 5966-5972.
34. Usseglio-Viretta, F. L. E.; Colclasure, A.; Mistry, A. N.; Claver, K. P. Y.; Pouraghajan, F.; Finegan, D. P.; Heenan, T. M. M.; Abraham, D.; Mukherjee, P. P.; Wheeler, D.; Shearing, P.; Cooper, S. J.; Smith, K., Resolving the discrepancy in tortuosity factor estimation for Li-ion battery electrodes through micro-macro modeling and experiment. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (14), A3403-A3426.

35. Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (7), A1373-A1387.
36. Dubarry, M.; Vuillaume, N.; Liaw, B. Y., Origins and accommodation of cell variations in Li-ion battery pack modeling. *International Journal of Energy Research* **2010**, *34* (2), 216-231.
37. Lotader 5500 - Product Documentation. <https://www.lotader.com/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/functional-polyolefins/lotader/tds-lotader-5500.pdf> (accessed 2019-10-02).
38. 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 & Environmental Science* **2018**, *11* (11), 3096-3127.
39. Hatchard, T. D.; Bissonnette, P.; Obrovac, M. N., Phenolic resin as an inexpensive high performance binder for Li-ion battery alloy negative electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (9), A2035-A2039.
40. Yang, C.-C.; Hsu, Y.-H.; Shih, J.-Y.; Wu, Y.-S.; Karuppiah, C.; Liou, T.-H.; Lue, S. J., Preparation of 3D micro/mesoporous LiFePO₄ composite wrapping with porous graphene oxide for high-power lithium ion battery. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 773-785.
41. Lee, Y.-H.; Min, J.; Lee, K.; Kim, S.; Park, S. H.; Choi, J. W., Low molecular weight spandex as a promising polymeric binder for LiFePO₄ electrodes. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (8), 1602147-n/a.
42. Whittingham, M. S.; Song, Y.; Lutta, S.; Zavalij, P. Y.; Chernova, N. A., Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (33), 3362-3379.
43. Qu, H.; Hou, J.; Tang, Y.; Semenikhin, O.; Skorobogatiy, M., Thin flexible lithium-ion battery featuring graphite paper based current collectors with enhanced conductivity. *Canadian Journal of Chemistry* **2016**, *95* (2), 169-173.
44. Gao, L.; Wang, L.; Dai, S.; Cao, M.; Zhong, Z.; Shen, Y.; Wang, M., Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ nanowire arrays constructed with stacked nanocrystals for high-rate lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *344*, 223-232.

45. Jiang, C.; Liu, S.; Lian, Q.; Zhao, J.; Ding, W.; Yu, Z.; Huang, R.; Zou, Z., Nitrogen-doped carbon-coated hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 hybrid microspheres as excellent high rate anode of Li-ion battery. *Ceramics International* **2017**, *43* (14), 11354-11360.
46. Lu, W.; Belharouak, I.; Liu, J.; Amine, K., electrochemical and thermal investigation of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ spinel. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (2), A114-A118.
47. Landesfeind, J.; Eldiven, A.; Gasteiger, H. A., Influence of the binder on lithium ion battery electrode tortuosity and performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (5), A1122-A1128.
48. Morasch, R.; Landesfeind, J.; Suthar, B.; Gasteiger, H. A., Detection of binder gradients using impedance spectroscopy and their influence on the tortuosity of Li-ion battery graphite electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (14), A3459-A3467.
49. Ehrl, A.; Landesfeind, J.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., Determination of transport parameters in liquid binary Lithium ion battery electrolytes: Part I. diffusion coefficient. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (4), A826-A836.
50. Ehrl, A.; Landesfeind, J.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A., determination of transport parameters in liquid binary electrolytes: Part II. transference number. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (12), A2716-A2731.
51. Landesfeind, J.; Ebner, M.; Eldiven, A.; Wood, V.; Gasteiger, H. A., tortuosity of battery electrodes: validation of impedance-derived values and critical comparison with 3D tomography. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (3), A469-A476.
52. Dean, R. B.; Dixon, W. J., Simplified statistics for small numbers of observations. *Analytical Chemistry* **1951**, *23* (4), 636-638.

Chapitre 6

Effet du procédé de réalisation d'électrodes de batteries Li-ion sur leurs propriétés électrochimiques et microstructurales

6.1. Mise en contexte

Nous avons prouvé la validité de la méthodologie des plans d'expériences de mélanges pour la formulation d'électrodes de batteries Li-ion réalisées par induction. De plus, nous avons compris qu'il était plus désirable de maximiser la proportion massique de matière active avec une très faible fraction des deux carbones conducteurs C65 et CNF pour optimiser la rétention de capacité de C/25 à 15C.

Avec ces informations, des électrodes par extrusion ont été réalisées avec des formulations identiques aux meilleures électrodes obtenues avec le plan d'expériences précédent. En les comparant aux électrodes enduites, nous devrions avoir une meilleure compréhension du nouveau procédé et de son impact sur les rétentions de capacités des demi-piles entre C/25 et 30C.

J'ai réalisé une vingtaine d'électrodes avec un mélangeur interne que j'ai ensuite assemblé en batterie ou dont j'ai caractérisé la microstructure. Les équipements n'ont plus été accessibles à partir d'avril 2019 ce qui entraîne des manques de données, et pour des raisons de concisions, seules 4 électrodes seront montrées dans ce chapitre. Ce dernier a toutefois été écrit sous la forme d'une communication scientifique qui pourrait être soumise plus tard, avec l'approbation de notre partenaire industriel.

Avec l'aide de David Lepage et les conseils d'Arnaud Prébé, j'ai réalisé toutes les électrodes sans solvant. J'ai également réalisé toutes les caractérisations, exploitations et conclusions. Mickael Dollé, Dominic Rochefort et David Lepage ont aidé à organiser les données pour écrire ce manuscrit. David Aymé-Perrot et Arnaud Prébé ont initié le projet et validé les avancements.

6.2. Introduction

Le marché des batteries Li-ion n'a cessé de croître depuis sa création au début des années 1990 par Sony, en commercialisant des batteries LiCoO₂/Graphite pour des caméscopes numériques.¹ Le domaine des systèmes de stockage est ainsi en pleine expansion, avec des améliorations et remplacements des différentes parties qui composent une batterie : électrode, électrolyte, séparateur...²⁻⁵ Toutefois, depuis 30 ans maintenant, la méthode de réalisation des électrodes est toujours la même : l'enduction.⁶

Cette méthode est évidemment très maîtrisée et accessible aujourd'hui, même si elle présente des inconvénients qui, en 2019, prennent de plus en plus d'envergure.⁷⁻⁹ En effet, pour obtenir une électrode par enduction, il faut réaliser une suspension de particules avec le polymère liant. Or cette suspension se fait le plus souvent avec une fraction volumique de 90% d'un solvant organique cancérigène, mutagène et reprotoxique tel que le N-méthyl pyrrolidone (NMP).¹⁰ Le NMP n'est pas seulement très dispendieux à l'achat, mais il impose aussi aux fabricants de batteries de mettre en place des systèmes d'évacuation et de retraitement puissant pour limiter son échappement dans l'atmosphère et assurer la sécurité des employés. Une partie de la communauté s'est tournée vers une formulation aqueuse¹¹, mais l'eau est un composé qu'il est très difficile, mais nécessaire, d'éliminer pour empêcher la formation d'acide fluorhydrique. De plus, les carbones conducteurs sont souvent hydrophobes, et il est nécessaire d'ajouter un surfactant à la formulation.^{12, 13} Or cet ajout se fait au détriment de la matière active, donc elle entraîne une perte de capacité initiale, ainsi que le risque de réagir chimiquement ou électrochimiquement pendant la durée de vie de la batterie.

Des approches sans solvant (*solvent-free*) ou avec moins de solvant (*solvent-less*) se sont alors développées pour répondre à ces problématiques, mais l'obstacle principal reste la formation de la porosité qui est normalement créée par l'élimination du solvant après une enduction. Passerini et ses collaborateurs¹⁴ ont par exemple mis en place une réalisation par extrusion de poudre. Bien que celle-ci soit techniquement sans solvant, il est nécessaire d'immerger le produit de l'extrusion dans de l'hexane en ébullition pendant trois heures pour éliminer la phase porogène et obtenir l'électrode finale.

Dans ce chapitre, une voie 100% sans solvant breveté par notre partenaire industriel¹⁵ sera suivie pour réaliser des électrodes. Les formulations étudiées ici seront celles qui ont démontré être les meilleures lorsque les électrodes étaient enduites (Chapitre 5). Les électrodes extrudées seront d'abord observées par FEG-SEM avec cartographie élémentaire pour vérifier la dispersion homogène des particules. Puis elles seront comparées à des électrodes enduites en termes de performances électrochimiques et propriétés microstructurales pour y étudier l'impact du procédé de fabrication.

6.3. Protocole Expérimental

6.3.1. Réalisation des électrodes

Les matériaux ainsi que la méthode de réalisation des électrodes par enduction ont été gardés identiques par rapport aux protocoles expérimentaux des chapitres précédents.

Pour la méthode par extrusion de poudres, dite *Dry*, le protocole expérimental suit celui décrit dans le brevet de notre partenaire industriel.¹⁵ Les polymères sont d'abord introduits dans le mélangeur interne à 90°C. Puis les poudres mélangées et l'oligomère sont ajoutés en 6 à 8 fois alors que la température est progressivement baissée jusqu'à 80°C. Le mélange est ensuite affiné sur une calandre à une température de 70 à 100°C selon la proportion volumique de polymères. Un dernier passage avec le collecteur de courant dans la calandre permet d'obtenir l'électrode à l'épaisseur désirée. La phase sacrificielle est enfin éliminée de l'électrode par un traitement thermique au four de 200 à 230°C selon les formulations, pour laisser la place à la porosité. Ces électrodes n'ont pas besoin d'être compressées davantage, car la proportion de phases sacrificielle régit directement sa porosité.

6.3.2. Caractérisations

Les caractérisations se sont faites identiques à celles décrites dans les chapitres précédents pour introduire le moins de variations possibles et que toutes différences observées ne résultent que du procédé de réalisation.

Toutes les électrodes présentées dans ce chapitre ont un grammage en matière active compris entre 4 et 4,5 mg.cm⁻² et une porosité comprise entre 40 et 50%_v calculée d'après la méthode décrite au Chapitre 3.

6.4. Résultats

6.4.1. Électrodes composites

Les viscosités mises en jeu pour mélanger les composants de l'électrode sont très différentes selon le procédé de réalisation. En effet, le mélange est liquide avec 90%_v de solvant lorsque les électrodes sont enduites, alors que par extrusion nous sommes en présence d'un polymère fondu avec 50%_v de polymères et 50%_v de charges minérales. Cette plus grande viscosité pourrait être un obstacle à une dispersion homogène des particules de l'électrode. Pour cette raison, les électrodes extrudées ont d'abord été observées au FEG-MEB, Figure 6-1, Figure 6-2 et Figure 6-3. En particulier, une analyse élémentaire grâce aux électrons rétrodiffusés a permis de vérifier que les électrodes étaient dispersées de façon homogène. Ainsi, le fer a été cartographié pour les électrodes à base de LFP, tandis que le titane l'a été pour l'électrode à base de LTO. Le carbone et l'oxygène ont aussi été cartographiés dans le seul but de vérifier l'absence de concentrations de ces éléments. En effet, comme le liant contient du carbone et de l'oxygène dans sa structure, une zone particulièrement concentrée en ces éléments serait représentative d'une mauvaise dispersion du polymère liant.

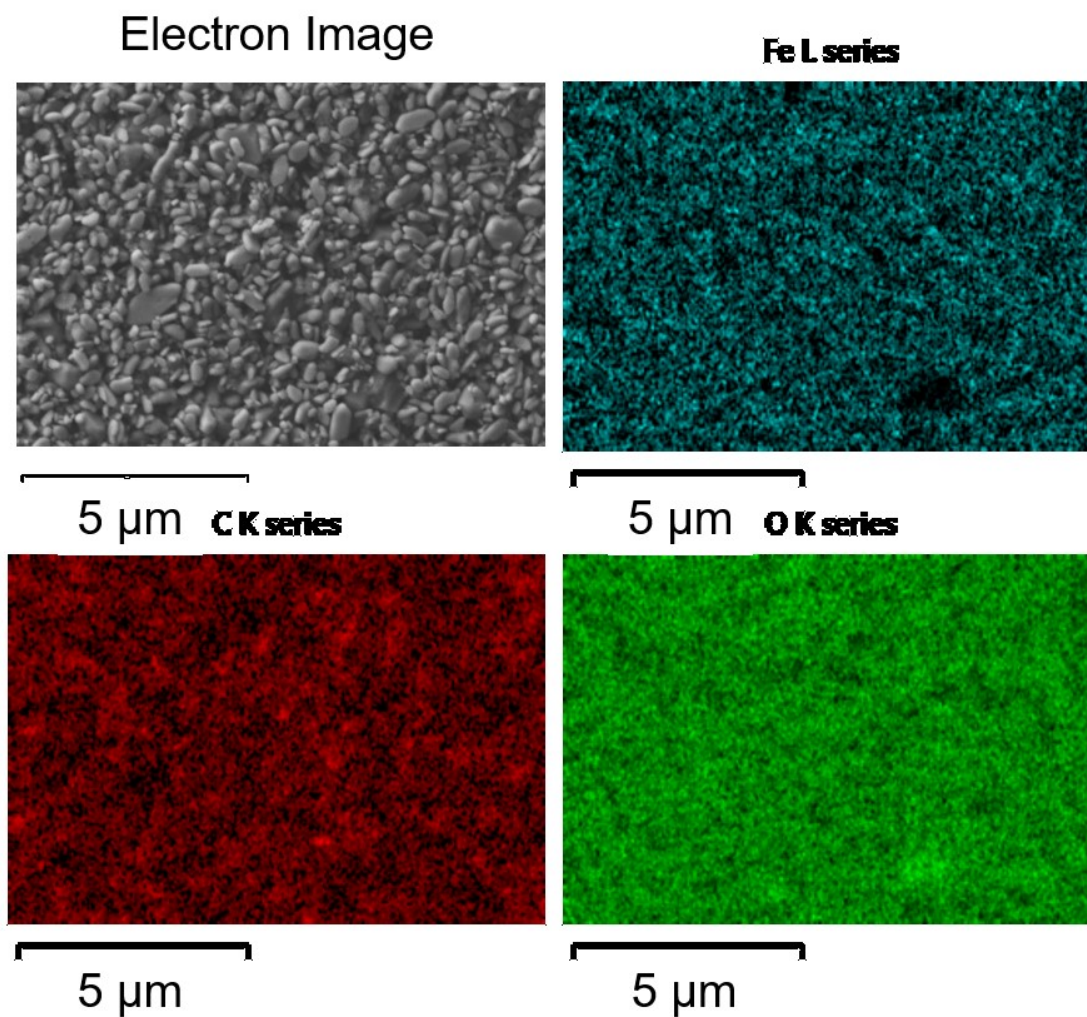


Figure 6-1 : Micrographes et analyses élémentaires de la surface d'une électrode extrudée de formulation 95%_w LFP, 2%_w C65 et 3%_w TPE.

Il est possible de voir sur la Figure 6-1 que les atomes de fer caractéristiques de la matière active LFP sont bien présents partout sur la surface observée, sauf dans une petite zone en bas à droite. Toutefois, cette zone ne semble pas être particulièrement plus dense en éléments carbone ou oxygène, qui correspondent au recouvrement de carbone du LFP, au C65 et au TPE sans distinction.

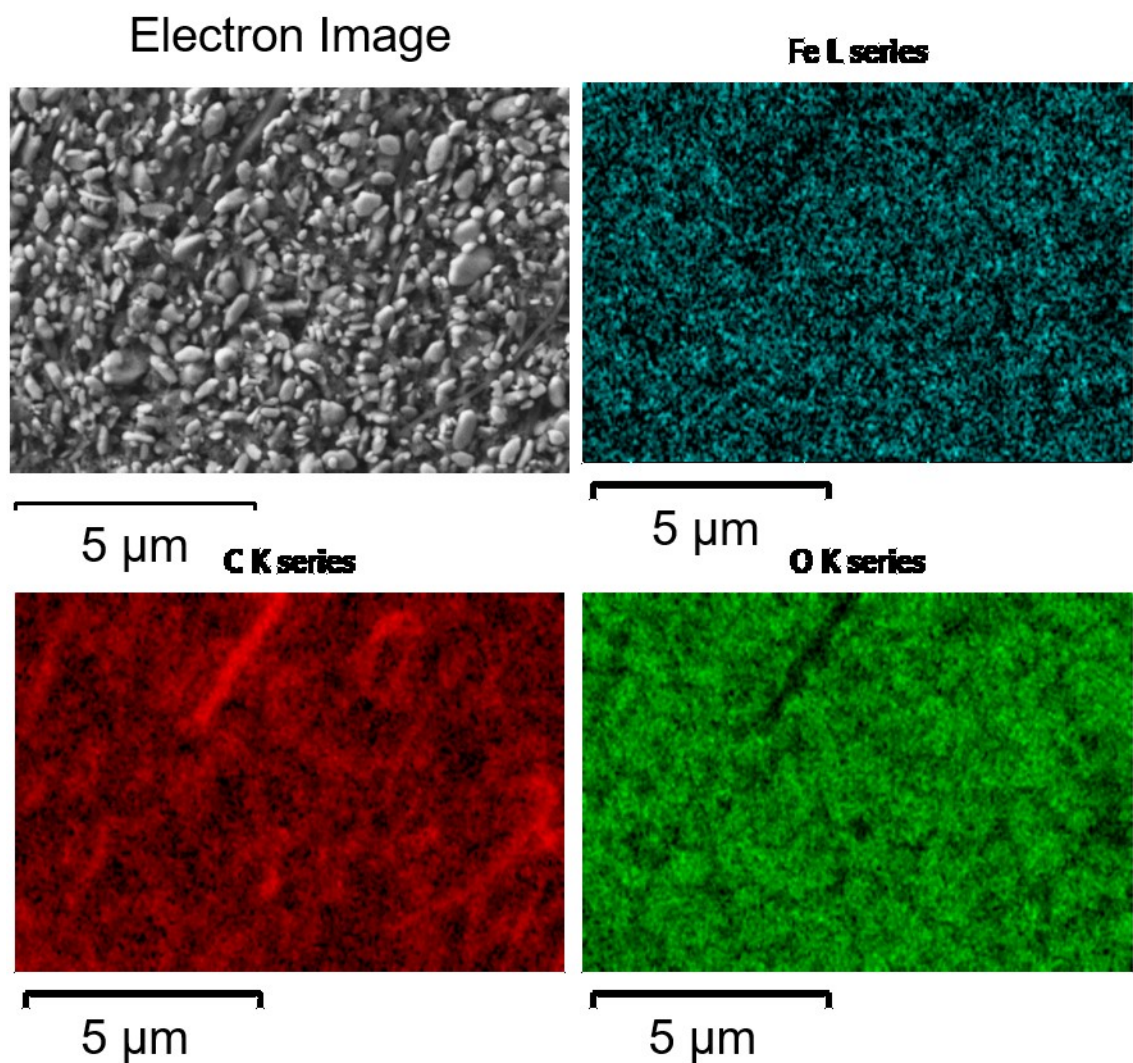


Figure 6-2 : Micrographes et analyses élémentaires de la surface d'une électrode extrudée de formulation 84%_w LFP, 8,5%_w C65, 4,5%_w CNF et 3%_w TPE.

L'électrode observée à la Figure 6-2 est également à base de LFP, mais comporte cette fois 4,5%_w de CNF. Celles-ci sont bien visibles sur les 4 clichés de la figure sous la forme de longues bandes obliques. Alors qu'à nouveau, l'électrode semble être dispersée de façon homogène, il semble également que les CNF soient alignées préférentiellement dans une direction ; ce pourrait être la direction parallèle à l'allongement de l'électrode sous les rouleaux de la calandre. Bien que cet alignement préférentiel n'ait pas été contrôlé, son effet sur les performances électrochimiques des électrodes reste à être élucidé.

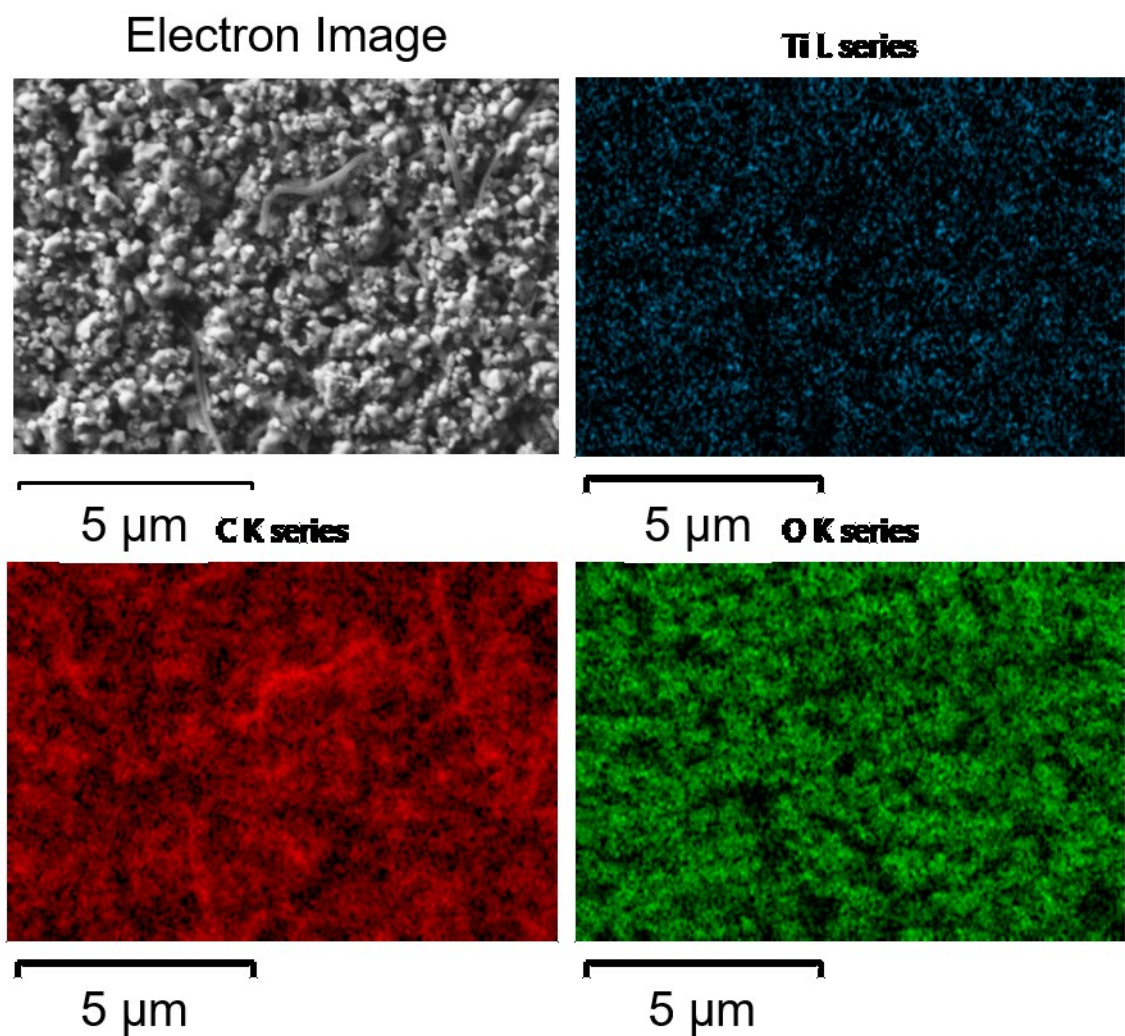


Figure 6-3 : Micrographes et analyses élémentaires de la surface d'une électrode extrudée de formulation 86%_w LTO, 6.5%_w C65, 4.5%_w CNF et 3%_w TPE.

La dernière électrode observée, Figure 6-3, avait la même formulation que la précédente à la matière active près, celle-ci étant à base de LTO. À nouveau, la dispersion des particules à sa surface semble être homogène, mais cette fois sans particulièrement d'alignement préférentiel des fibres. Cela pourrait être dû aux interactions différentes entre LTO, CNF et polymères ou être propre à cette zone d'électrode qui fut observée. Une analyse plus systématique pourrait être entreprise pour vérifier l'observation.

6.4.2. Performances électrochimiques

Les observations au FEG-MEB ne semblent pas exclure préliminairement certaines électrodes pour des raisons d'inhomogénéité, donc elles ont toutes pu être caractérisées électrochimiquement en demi-pile face à du lithium métal, de C/25 à 30C, en charge et en décharge. Figure 6-4ab montre les capacités de décharges d'électrodes à base de LFP et Figure 6-4cd les capacités de charge de celles à base de LTO.

À première vue, il ne semblait pas y avoir de différence significative entre les électrodes à base de LFP enduites ou extrudées, avec une différence de rétention de capacité relativement constante de 10% ou moins jusqu'à 15C. En particulier, les grammages des électrodes extrudées avec 95%_w et 84%_w LFP étaient 6% et 3% plus élevés respectivement que pour les électrodes enduites, ce qui correspondait presque exactement à la différence de capacité entre ces électrodes à C/25. Ainsi, malgré une capacité plus grande de l'électrode extrudée, celle-ci avait une plus mauvaise rétention de capacité avec l'augmentation du régime de décharge, jusqu'à 12% de différence à 15C. Au contraire, les électrodes avec 84%_w LFP restaient quasi-superposables à 5% près jusqu'à 2C, où une divergence apparaissait, avec une différence de rétention de capacité de 12% à 15C.

Au niveau des électrodes négatives, l'effet du procédé de fabrication des électrodes était beaucoup plus marqué sur les rétentions de capacités. En particulier avec la formulation qui contenait 95%_w LTO : celle-ci est incapable de restituer 100% de leur capacité même à très bas régime. L'électrode extrudée avec 86%_w LTO présente quant à elle une capacité 7% plus faible que celle enduite alors que son grammage était 4% plus faible. La différence de rétention de capacité augmente cependant à partir de 2C pour atteindre 22% à 15C.

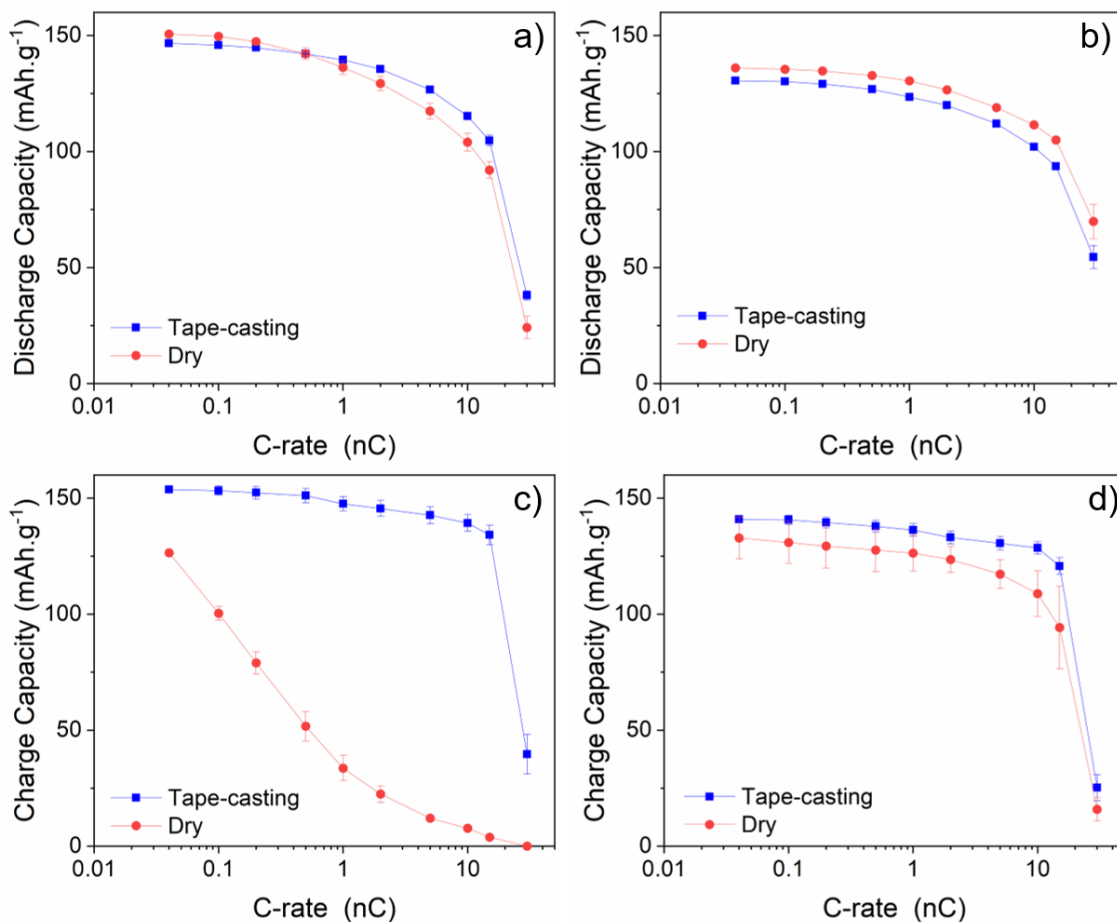


Figure 6-4 : Capacité en fonction du régime d'électrodes réalisées par enduction (bleu) contre celles extrudées sans solvant (rouge). a) 95%_w LFP, 2%_w C65, 3%_w TPE. b) 84%_w LFP, 8,5%_w C65, 4,5%_w CNF, 3%_w TPE. c) 95%_w LTO, 1%_w C65, 1%_w CNF, 3%_w TPE. d) 86%_w LTO, 6,5%_w C65, 4,5%_w CNF, 3%_w TPE. Les barres verticales indiquent sont des barres d'erreurs mesurées sur 3 piles boutons.

6.4.3. Microstructure

La dernière caractérisation portée sur les électrodes extrudées pour les comparer aux électrodes enduites était celle de leur microstructure, en particulier leur nombre de MacMullin et conductivité électronique, Figure 6-5. Ainsi, nous pourrions comparer la qualité des chemins de diffusions des ions et électrons respectivement pour traverser transversalement l'électrode composite. À noter que le nombre de MacMullin est désiré le plus près possible de 1, tandis que la conductivité électronique devrait être la plus grande possible.

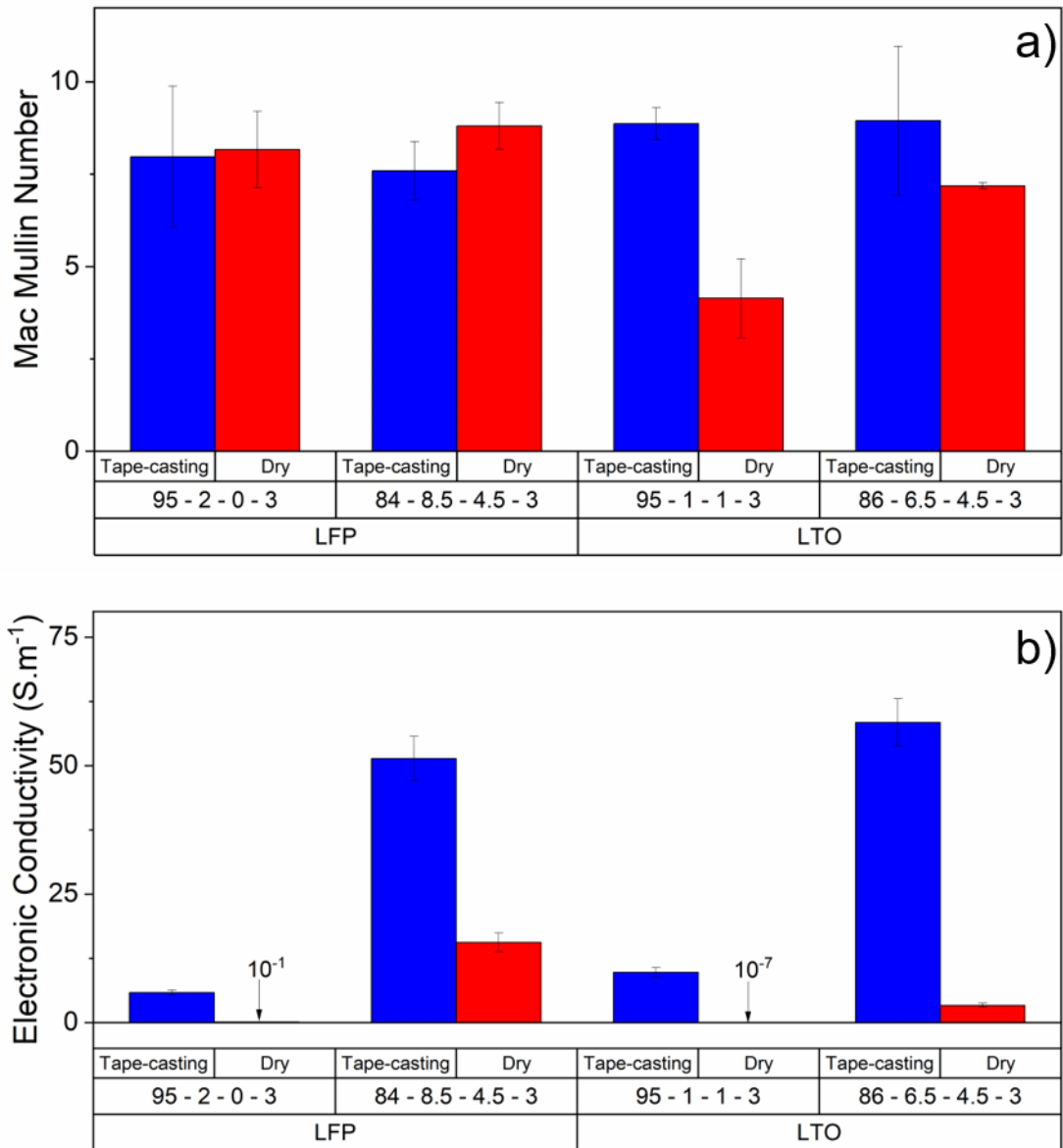


Figure 6-5 : Comparaison des propriétés microstructurales d'électrodes enduites (bleu) et extrudées (rouge). Les valeurs de a) nombre de MacMullin et b) conductivité électronique sont représentés. Les barres verticales correspondent aux barres d'erreurs mesurées sur au moins trois échantillons.

Les nombres de MacMullin sont quasiment identiques pour les électrodes positives quel que soit le mode de réalisation des électrodes, Figure 6-5a. Au contraire, les électrodes extrudées à base de LTO montrent des nombres de MacMullin significativement plus faibles que leur équivalent enduit.

En ce qui concerne les conductivités électroniques, Figure 6-5b, elles varient énormément selon que l'électrode est enduite ou extrudée. En particulier, les formulations qui donnaient les meilleures rétentions de capacité pour les électrodes enduites exhibent au contraire des conductivités électroniques trop faibles pour être mesurées précisément lorsqu'elles sont extrudées. De plus, comme observées au chapitre précédent, sans recouvrement de carbone sur les particules de LTO, ces électrodes ont en général des conductivités électroniques inférieures aux électrodes à base de LFP.

6.5. Discussion

Les micrographies des électrodes extrudées sont très comparables à ce qui peut être trouvé dans la littérature¹⁰ et les particules semblent être dispersées de façon homogène tout en n'observant pas particulièrement de pores bouchés. Le procédé d'extrusion de poudres semble produire des électrodes avec une microstructure équivalente à l'enduction. De plus, le nombre de MacMullin des électrodes extrudées est comparable, voire inférieur aux électrodes enduites, ce qui conforte d'autant plus l'idée que les chemins de diffusion des ions lithium ne sont pas particulièrement affectés par l'extrusion.

Toutefois, en termes de performances électrochimiques, les électrodes avec un minimum de carbones conducteurs exhibent des rétentions de capacités inférieures à leurs équivalentes enduites, en particulier pour l'électrode à base de LTO. Cette dernière observation est très surprenante, car les formulations avec 95%_w de matière active étaient les optimums obtenus par les plans d'expériences décrits dans le Chapitre 5. Au contraire, les électrodes avec 11 ou 13%_w de carbones conducteurs sont presque exactement comparables indépendamment du procédé, en particulier les électrodes à base de LFP qui sont presque superposables. Ces observations couplées aux mesures de conductivité électronique semblent indiquer que l'extrusion a un énorme impact sur la qualité du réseau électronique.

Lors de la préparation de l'encre pour l'enduction, les particules sont mélangées dans un solvant qui présente peu de résistance à l'agitation. Le C65 qui se présente naturellement sous forme d'agrégat reste plus ou moins sous cette forme une fois que l'électrode est sèche. Au contraire lors de l'extrusion, les particules sont soumises à de bien plus hautes forces de

cisaillement qui brisent ces agglomérats et disperseraient de façon *trop* homogène chaque particule.

Le procédé d'extrusion de poudres est donc une voie de réalisation qui peut effectivement produire des électrodes comparables à l'enduction sans avoir recours à des solvants toxiques et néfastes pour l'environnement. Le protocole de mélange suivi ici semble avoir un fort impact sur le réseau électronique de l'électrode et donc sur ses performances électrochimiques, en particulier sous des courants élevés. Deux solutions s'offrent alors à l'expérimentateur pour conserver de bonnes performances : 1) avoir une proportion substantielle de carbones conducteurs dans l'électrode, ou 2) modifier le protocole de mélange.

Le mélange ne disperse pas seulement les carbones conducteurs de façon quasi parfaite, mais il impose également des forces de cisaillement et une haute température aux polymères. Tout d'abord, le TPE a des fonctions acrylate d'éthyle et anhydride maléique qui sont très réactives. Une première réaction possible serait celle de l'hydrolyse du cycle pour former des groupements carboxyliques ; de telles liaisons hydrogène pourraient alors favoriser l'adhésion du TPE et la cohésion mécanique de l'électrode. Une deuxième réaction qui pourrait avoir lieu est la transestérification du groupe acrylate d'éthyle avec le polymère sacrificiel. Cela pourrait compliquer la dégradation thermique de ce dernier, car il se fait par les bouts de chaîne : si une extrémité est liée au TPE, alors il ne peut plus se dégrader que par l'autre si tant soit peu cette extrémité est libre. Empêchant la dégradation thermique totale du polypropylène carbonate, la transestérification fausserait les prises de masses successives pour s'assurer que 100% de la porosité prévue a été créé. De plus, il resterait une espèce qui pourrait être électroactive dans la batterie, dont l'effet n'a pas été étudié.

Enfin, le processus de fabrication de l'électrode se fait à l'air libre, et il est certain que la membrane composite était partiellement humide, en particulier avec l'absorption d'humidité par les carbones. Par exemple, même le collecteur de courant seul voit sa masse décroître après le traitement thermique. Il est donc possible que lorsque la perte de masse de l'électrode est égale à la masse théorique de polymère sacrificiel il reste en fait encore du polymère dans l'électrode, dont les propriétés électroactives n'ont pas été étudiées.

6.6. Conclusion

Des observations par FEG-MEB et électrons rétrodiffusés d'électrodes extrudées n'ont pas mis en évidence une topographie de surface particulièrement hétérogène. De plus, les analyses de tortuosité semblent confirmer que le procédé par extrusion n'a pas un fort impact sur les chemins de diffusion des ions lithium, et donc que les limitations en fonctionnement ont peu de chance d'être d'ordre diffusionnel. Toutefois, les conductivités électroniques de ces électrodes nouvelle génération sont très faibles et semblent être le frein principal à de bonnes performances électrochimiques, en particulier à haut régime.

Nous avons donc démontré que le nouveau procédé sans solvant était capable de produire des électrodes dont les performances sont similaires à leur équivalent par enduction. Toutefois, contrairement aux conclusions émises en enduction, les électrodes extrudées doivent avoir une part substantielle de carbones conducteurs pour être compétitives. Un plan d'expérience dans ce nouveau volume de plan (*design space*) pourrait certainement aider à élucider quelles seraient les formulations optimales à suivre pour extruder des électrodes commercialement viables et sans solvant.

De plus, l'extrusion de poudres appliquées à la réalisation d'électrodes de batteries Li-ion est un procédé avec d'excellentes promesses qu'il faut lui-même optimiser. Il semble avoir un effet très important sur la qualité du réseau électronique, qu'il est certainement possible de mitiger en modifiant les paramètres de mélange. De plus, aucune étude de cyclage n'a été conduite sur ces électrodes *sèches*, et il est impératif de s'assurer que le TPE conserve toutes ses excellentes propriétés à travers les hautes températures et forces de cisaillement.

Enfin, l'étude de l'impact du procédé sur la réactivité des polymères pendant le mélange et dans la batterie devrait également être conduite pour assurer la longévité de ces électrodes. Par exemple, des mesures de chromatographie triple point par perméation de gel permettrait de comparer la vraie masse molaire du TPE avant et après les différentes étapes de l'extrusion de poudres.

6.7. Références

1. Yoshino, A., The birth of the Lithium-ion battery. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (24), 5798-5800.
2. Armand, M.; Tarascon, J. M., Building better batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652-657.
3. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252-264.
4. Wang, Y.; Shadow Huang, H.-Y., An overview of Lithium-ion battery cathode materials. *MRS Proceedings* **2011**, *1363*, mrss11-1363-rr05-30.
5. Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (9), 3243-3262.
6. Hotza, D.; Greil, P., Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials Science and Engineering: A* **1995**, *202* (1), 206-217.
7. Pacala, S.; Socolow, R., Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies. *Science* **2004**, *305* (5686), 968-972.
8. Edenhofer, O.; Pichs-Madruga, R.; Sokona, Y.; Minx, J. C.; Kadner, S.; Seyboth, K.; Adler, A.; Baum, I.; Brunner, S.; Eickemeier, P.; Kriemann, B.; Savolainen, J.; Schlömer, S.; Stechow, C. v.; Zwickel, T. *Climate change 2014 - Mitigation of climate change - Working group III contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press, 2014; p 1454.
9. Rogelj, J.; Shindell, D.; Jiang, K.; Fifita, S.; Forster, P.; Ginzburg, V.; Handa, C.; Kheshgi, H.; Kobayashi, S.; Kriegler, E.; Mundaca, L.; Séférian, R.; Vilariño, M. V., Mitigation pathways compatible with 1.5°C in the context of sustainable development. In *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, IPCC, Chapter 2, 2018.

10. Rynne, O.; Lepage, D.; Aymé-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dollé, M., Application of a commercially-available fluorine-free thermoplastic elastomer as a binder for high-power Li-ion battery electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166* (6), A1140-A1146.
11. Lee, J.-H.; Paik, U.; Hackley, V. A.; Choi, Y.-M., Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of natural graphite negative electrodes and their electrochemical performance for Lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (9), A1763-A1769.
12. Porcher, W.; Lestriez, B.; Jouanneau, S.; Guyomard, D., Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO₄ composite electrodes. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (9), 2835-2843.
13. Fongy, C.; Moreau, P.; Chazelle, S.; Bouvier, M.; Jouanneau, S.; Guyomard, D.; Lestriez, B., Toward the aqueous processing of Li₄Ti₅O₁₂: A comparative study with LiFePO₄. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159* (7), A1083-A1090.
14. Sotomayor, M. E.; Torre-Gamarra, C. d. l.; 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. *Journal of Power Sources* **2019**, *437*, 226923.
15. Sonntag, P.; Ayme-Perrot, D.; Dufour, B.; Prebe, A.; Garois, N. Method for preparing an electrode composition or a composition having magnetic properties, mixture and composition obtained by said method, and said electrode. 2015 08 27, 2015.

Chapitre 7 Conclusion

Avant même de commencer ce travail de doctorat, un industriel a mis au point une nouvelle méthode de fabrication d'électrodes de batteries Li-ion. Au lieu d'utiliser 90%_v de solvant organique et toxique dans la préparation, tous les matériaux sont plutôt mélangés avec une phase polymérique grâce à une température élevée et des forces de cisaillement travaillant contre la viscosité initiale du mélange. Plus économique et écologique, et bien que des preuves de concepts aient été démontrées, il restait encore de nombreuses questions à élucider, telles que le choix du polymère liant. En effet, en travaillant avec un polymère fondu chargé en nanoparticules, il était impératif d'utiliser un thermoplastique élastomère sans fluor. Certains polymères avaient été identifiés comme étant potentiellement valables pour l'extrusion de poudres, mais leur validité dans un système de stockage électrochimique soumis à des courants élevés pendant de nombreux cycles restait à être validée.

J'ai donc commencé par étudier le Lotader 5500, un thermoplastique élastomère (TPE) sans fluor et qui présente une élongation à la rupture de 700%. Ses groupements d'acrylate d'éthyle et d'anhydride maléique font du TPE un polymère qui a d'excellentes propriétés d'adhésion sur le collecteur de courant ainsi que de cohésion mécanique de l'électrode. Le cahier des charges d'un liant d'électrode a donc été décomposé en plusieurs propriétés, qui ont ensuite été validées les unes après les autres d'un système simple de polymère pur à une électrode composite où seul 5%_w de liant est présent. Le TPE est donc un polymère stable électrochimiquement de 0 à 4,2 V vs. Li⁺/Li, compatible avec les électrolytes à base de carbonates et sel de lithium LiPF₆ et qui assure une rétention de capacité équivalente au PVDF après 1 000 cycles réalisés à de très hauts courants de 10C.

Plus précisément, le TPE est valide dans le cas particulier où la formulation serait 77,5%_w LFP ou LTO, 15%_w C65, 2,5%_w CNF et 5%_w TPE, mais il était impossible de prédire la validité du TPE sur une plus large gamme de formulations, ou bien quelle était la formulation optimale. Une telle réponse pouvait être obtenue en réalisant beaucoup plus d'électrodes aux formulations différentes, mais seul un plan d'expérience permet de minimiser les expériences tout en ayant une excellente compréhension de quels paramètres sont importants. Toutefois, il n'existait pas une façon formelle de faire des plans de mélange pour optimiser la formulation

d'électrodes de batteries Li-ion. Avant de poursuivre les caractérisations expérimentales, il a fallu combler cette lacune de la littérature, car un plan d'expériences a autant de succès qu'il est bien pensé et préparé.

Avec ce nouvel outil en main, il a alors été possible de prévoir la réalisation de près de 100 électrodes avec deux matières actives, deux carbones conducteurs et trois liants. Ces échantillons ont alors été caractérisés électrochimiquement, en plus de voir leur microstructure quantifiée. Contrairement à ce qui pouvait être conclu de la littérature, même les électrodes à base de LTO, une matière active qui n'a pas un recouvrement de carbone, n'ont besoin que de très peu de carbones conducteurs dans leur formulation. De plus, la quantité de TPE a un effet extrêmement nuisible sur la rétention de capacité, et sa fraction massique devrait être la plus faible possible.

Les meilleures formulations pour chaque matière active ont enfin pu être appliquées à des électrodes produites sans solvant. Bien qu'elles semblent identiques à des électrodes enduites en termes de morphologie de surface, il y avait une différence significative de rétention de capacité en défaveur des électrodes extrudées contenant une faible fraction massique d'additifs carbonés. Le procédé de réalisation d'électrodes a donc un très fort impact sur leurs performances électrochimiques, qui semble être expliqué par une différence de qualité dans le réseau électronique : l'extrusion disperserait trop les particules, le discontinuant infiniment.

Mon doctorat se conclue, et les méthodes statistiques nous ont permis d'identifier plusieurs faiblesses que des études physicochimiques pourraient cerner et résoudre. Par exemple, la stabilité des composants de la formulation à travers le procédé sec, et en particulier celle des polymères et les possibles interactions entre eux, est encore inconnue. Des mesures de chromatographie triple point par perméation de gel sur des systèmes simples pourrait quantifier le degré d'interaction entre le TPE et le polymère sacrificiel. Il a également été prouvé que le protocole de mélange devait être revu pour limiter l'extrême homogénéisation des carbones conducteurs dans l'électrode et ainsi maximiser la quantité de matière active et donc d'énergie théorique. Pouvoir simuler la microstructure des électrodes sèches, comme il est aujourd'hui

possible de le faire avec des électrodes enduites, serait d'une très grande aide pour pouvoir optimiser le procédé et la formulation.

Dans ce projet, les plans d'expériences ont été d'une très aide précieuse pour limiter le nombre d'expériences tout en obtenant une bonne compréhension des électrodes composites. Il n'en reste pas moins que j'ai réuni plus de 1,5 GB de données seulement grâce aux CGLP. Or seules les capacités à trois régimes ont été utilisées pour obtenir des corrélations avec la formulation. Il serait très intéressant de pousser les corrélations plus loin et de comparer toutes les grandeurs mesurées : potentiels à l'abandon, évolution du potentiel en absence de courant, potentiels de plateau, courbures du potentiel avant, et après, le plateau, etc. En effet, il est possible que plusieurs réponses soient liées, et qu'au terme d'une telle étude, il soit possible par exemple de prévoir la rétention de capacité d'une batterie à 15C en analysant la capacité à C/25 et le potentiel à l'abandon immédiatement après une décharge à 2C. Aujourd'hui, il n'existe pas d'outil disponible pour une telle étude, car la quantité de données disponible est écrasante et il est très difficile, intellectuellement et computationnellement, de formaliser et d'étudier un problème avec autant de dimensions. Il existe néanmoins plusieurs stratégies d'apprentissage automatique (*machine learning*) qui pourraient traiter et représenter graphiquement des problèmes de dimensions 5 et plus. L'équipe du professeur Alejandro Franco a par exemple analysé plus de 600 batteries avec 3 méthodes d'apprentissage automatique pour trouver des corrélations entre quelques propriétés d'une encre et de l'électrode enduite.¹

Ensuite, les plans d'expériences ont été montés avec des optimalités différentes (*D-* ou *I-*) selon la matière active. Or il est connu que les *D*-optimalités sélectionnent les expériences à conduire plutôt au centre de l'espace du plan (*design space*) tandis que les *I*-optimalités prennent des points plutôt à son extrémité. Pour répondre à cette question, et prendre une décision savante sur l'optimalité à choisir, il faudrait réaliser deux plans d'expériences identiques, à l'optimalité près.

De plus, les travaux présentés aux Chapitres 5 et 6 ne présentent des résultats qu'en demi-piles, ce qui apporte une réponse sur le comportement possible d'une pile complète seulement à son premier cycle. En effet, 3%_w de TPE est optimal pour un cycle à 15C, mais pourrait être insuffisant pour plus de cycles. Ou bien 3%_w de TPE pourrait être suffisant pour du LFP, mais insuffisant pour du LTO. Malheureusement, même avec un plan d'expériences,

un tel problème requerrait plus de 100 batteries (donc 200 électrodes) à formuler à la bonne épaisseur. Des études plus simples doivent alors être conduites avec des formulations *typiques* pour élucider les paramètres principaux à faire varier et donc réduire la taille du plan.

Enfin, LFP et LTO sont d'excellents matériaux pour du cyclage à hauts courants qui ont été reconnus capables de réaliser plus de 10 000 cycles avec une excellente rétention de capacité. Accélérer ces caractérisations permettrait alors d'avoir plus de voies disponibles sur les cycleurs. Or LFP et LTO présentent un unique plateau de charge et de décharge, et il en va de même avec une batterie LTO/LFP. Ce manque d'éléments caractéristiques dans une représentation graphique du potentiel en fonction du courant/capacité font qu'il n'est pas aujourd'hui possible de simplement diagnostiquer le vieillissement et prédire la fin de vie de ces systèmes. Des études préliminaires semblent toutefois montrer que les représentations graphiques de la capacité incrémentale en fonction du potentiel à certains régimes sont différentes et peuvent servir à évaluer le vieillissement grâce à l'outil 'alawa sur Matlab.²⁻⁴

Références

1. Cunha, R. P.; Lombardo, T.; Primo, E. N.; Franco, A. A., artificial intelligence investigation of nmc cathode manufacturing parameters interdependencies. *Batteries & Supercaps* **2020**, 3 (1), 60-67.
2. Anseán, D.; Dubarry, M.; Devie, A.; Liaw, B. Y.; García, V. M.; Viera, J. C.; González, M., Fast charging technique for high power LiFePO₄ batteries: A mechanistic analysis of aging. *Journal of Power Sources* **2016**, 321 (Supplement C), 201-209.
3. Dubarry, M.; Truchot, C.; Liaw, B. Y., Cell degradation in commercial LiFePO₄ cells with high-power and high-energy designs. *Journal of Power Sources* **2014**, 258, 408-419.
4. Dubarry, M.; Truchot, C.; Liaw, B. Y., Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. *Journal of Power Sources* **2012**, 219 (Supplement C), 204-216.