

La formulation des électrodes composites des batteries Li-ion

Un enjeu technologique majeur

Résumé Dans une électrode de batterie Li-ion, il est nécessaire de formuler le matériau électroactif avec des additifs (agent conducteur électronique, liant polymère) pour assurer à cette couche des propriétés mécaniques et électriques nécessaires à son assemblage dans la batterie et à son bon fonctionnement ultérieur. La formulation nécessite la combinaison d'additifs la plus appropriée et des proportions garantissant le meilleur compromis entre un bon fonctionnement de l'électrode et une teneur en additifs minimale. Ces travaux sont couplés à une étude sur le procédé de mise en œuvre et requièrent une approche multidisciplinaire et multi-échelle faisant appel à des techniques de caractérisations pointues, tant les électrodes sont des matériaux composites complexes.

Mots-clés Batterie lithium, électrode, encre, formulation, polymère, carbone.

Abstract **The formulation of composite electrodes for Li-ion batteries: a major technological challenge**

In a Li-ion battery electrode, it is necessary to formulate the electroactive material with additives (electronically conductive agent and polymer binder) to provide this layer with the mechanical and electrical properties necessary for its assembly in the battery and its subsequent optimal use. The formulation work consists in determining the most suitable combination of additives, and the proportions which will guarantee the best compromise between a good functioning of the electrode and a minimum additive content. The formulation work is therefore coupled with a study on the implementation process and requires a multidisciplinary and multi-scale approach involving advanced characterization tools, as the electrodes are complex composite materials.

Keywords Lithium battery, electrode, slurry, formulation, polymer, carbon.

Le principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion (Li-ion) repose sur l'échange réversible d'ions lithium entre l'électrode positive et l'électrode négative lors des cycles de charge/décharge. Le matériau électroactif (ou actif, encore appelé matière active) est le constituant principal des électrodes. En pratique, celles-ci sont des films composites d'une épaisseur comprise entre 50 et 100 μm contenant la poudre de matière active (grains ou clusters de grains de diamètre moyen allant de 100 nm à 50 μm) ainsi qu'une faible quantité d'additifs non électroactifs (environ 1 à 10 % en masse), essentiels à son fonctionnement. Il s'agit d'une poudre de nanoparticules de carbone graphitique de forte conductivité électronique, et d'un liant polymère assurant la cohésion mécanique de l'ensemble et son adhésion sur le collecteur de courant. Cette électrode composite est également poreuse (environ 20 à 40 % du volume total de l'électrode) pour permettre son imprégnation par l'électrolyte liquide (figure 1). La nature et la quantité des additifs sont ajustées aux caractéristiques du matériau actif utilisé (taille et forme des particules, potentiel et mécanisme d'insertion/désinsertion, conductivité intrinsèque), ainsi qu'à l'utilisation finale de la batterie (maximisation de la puissance ou de l'énergie, températures de fonctionnement).

Les électrodes sont élaborées en plusieurs étapes (figure 2). Les constituants sont dispersés dans un solvant organique, ou l'eau, pour former une encre qui est enduite sur un feuillard métallique qui servira de collecteur de courant – généralement du cuivre d'épaisseur 10 μm pour l'électrode négative et de l'aluminium d'épaisseur 20 μm pour l'électrode positive. Le procédé doit permettre de contrôler rigoureusement (variation < 2 % industriellement) la quantité de matière déposée, appelée grammage (en g/cm^2), qui fixe la capacité surfacique de l'électrode (exprimée en mAh/cm^2). L'ensemble obtenu est séché en ligne pour éliminer en quelques minutes le solvant.

On obtient alors l'électrode à proprement parler qui consiste en l'encre sèche et le collecteur de courant. L'étape de calendrage (application d'une pression mécanique par passage entre deux cylindres rotatifs) vise à densifier l'électrode pour ajuster la porosité et la capacité volumétrique de l'électrode (exprimée en mAh/cm^3). Au laboratoire, ces électrodes vont être découpées et, après un nouveau séchage pour éliminer toutes traces d'eau, elles seront assemblées, dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, avec le séparateur et une contre-électrode pour former une cellule. C'est à ce stade que l'on introduit l'électrolyte liquide, constitué d'un sel de lithium (typiquement LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants organiques. À l'échelle industrielle, ces électrodes sont élaborées dans une salle anhydre et directement empilées ou bobinées pour former des cellules de format prismatique (empilé ou bobiné plat) ou cylindrique. Ces éléments sont ensuite assemblés en série ou en parallèle suivant la tension et l'ampérage souhaités pour obtenir des modules et enfin la batterie finale (pour le schéma d'un assemblage de cellules formant un pack batterie de véhicule électrique, voir [1]). Les performances de ces accumulateurs sont ensuite testées sur des bancs de cyclage. La formulation d'une électrode consiste en la sélection des additifs et des paramètres du procédé d'élaboration : un enjeu technologique majeur.

Influence de l'architecture de l'électrode sur ses propriétés et performances

Pour comprendre ce qui préside au choix des additifs et des paramètres du procédé d'élaboration de l'électrode, il faut s'intéresser à l'influence de son architecture sur ses propriétés de transport et ses propriétés mécaniques, qui sont déterminantes vis-à-vis de ses performances électrochimiques (capacité, durées de charge et décharge accessibles, durée

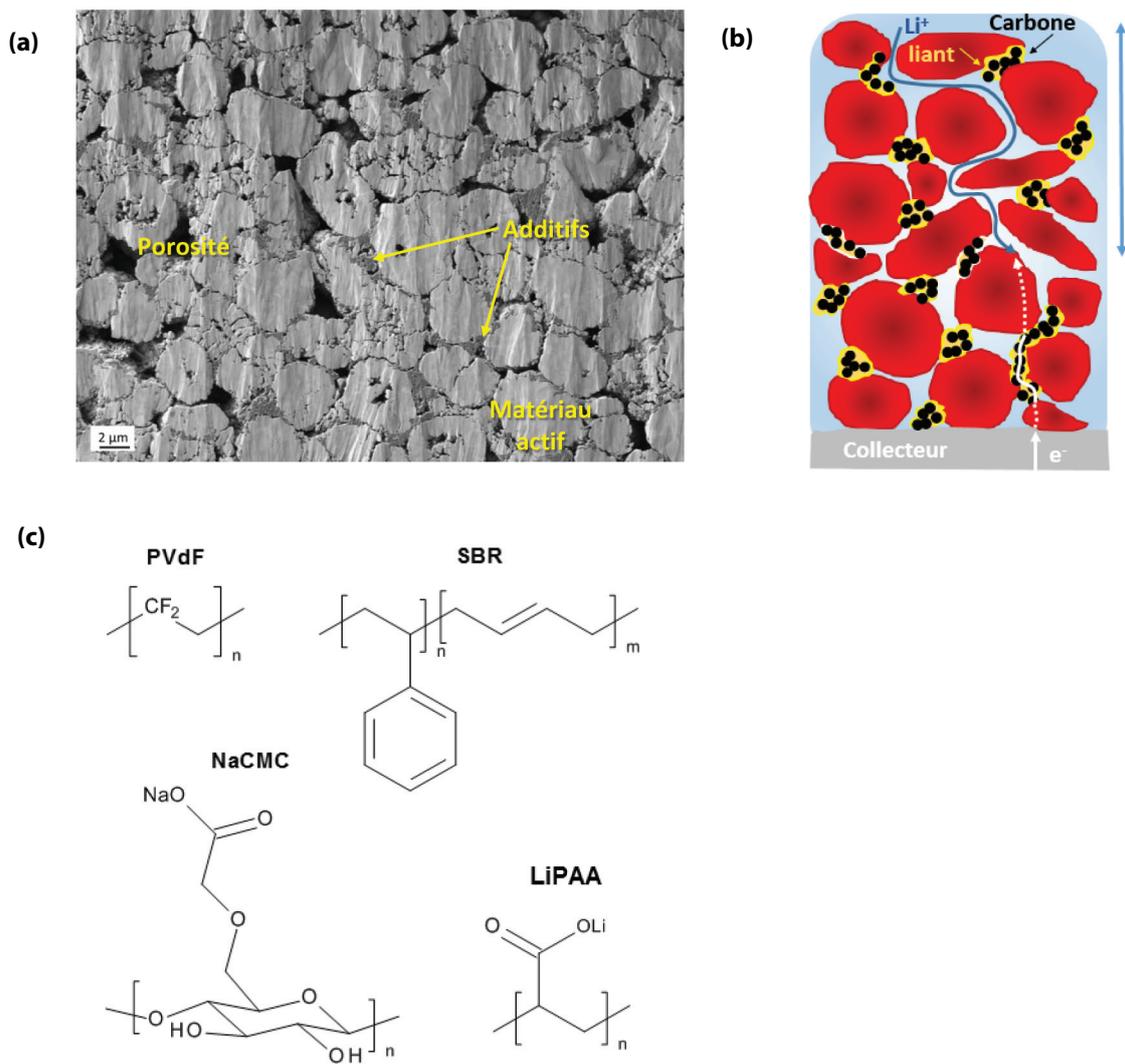


Figure 1 - (a) Image (microscope électronique à balayage, MEB) d'une coupe d'une électrode positive de batterie Li-ion pour voiture électrique ; matériau actif : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; additif conducteur : noir de carbone ; liant : PVDF ; porosité : 25 %. (b) Schématisation du transport des charges dans l'électrode lors de l'insertion. On remarquera la tortuosité du chemin des ions dans la porosité imprégnée par l'électrolyte. Pour le chemin des électrons, les pointillés illustrent la résistivité plus élevée dans la matière active que dans le mélange carbone + polymère. (c) Structures chimiques des liants les plus usuels.

de vie). Les charge et décharge ne peuvent en pratique se produire que selon une durée raisonnable (par exemple pouvoir recharger en moins d'une heure sa batterie) que si les grains de matériau actif sont facilement accessibles aux ions lithium et aux électrons. Les ions doivent traverser le séparateur poreux entre les deux électrodes et sillonner à l'intérieur du réseau de pores infiltré par l'électrolyte liquide au travers de l'épaisseur des électrodes (figure 1b). Les électrons sont transférés entre le circuit extérieur et l'électrode par le collecteur de courant ; ils cheminent dans l'épaisseur de l'électrode au travers des phases solides (la matière active et l'additif conducteur électronique).

Propriétés de transport ionique

Les vitesses de charge et décharge sont au premier ordre déterminées par la conductivité ionique effective à l'intérieur de ce réseau de pores. Celle-ci est d'autant plus grande que le volume poreux est grand. Il est important que les pores (de dimension 10 nm à 10 μm) soient percolés (connectés les uns avec les autres pour former une porosité ouverte) et peu tortueux, ce qui dépend de la forme des grains de matière active ainsi que de la quantité d'additifs (carbone et liant).

En effet, ces derniers recouvrent une partie de la surface des grains de matière active ou bouchent les plus petits pores, ce qui diminue l'accessibilité des ions à la matière active, tandis que la forme des grains de matière active conditionne la façon avec laquelle ils s'empilent les uns avec les autres et ainsi la forme des interstices entre les grains. On définit le facteur de tortuosité comme le rapport entre la distance moyenne à parcourir pour traverser l'électrode via le réseau poreux et l'épaisseur d'électrode correspondante (figure 1b). Des particules sous forme de sphère permettent une bonne connectivité des pores tout en ayant un facteur de tortuosité faible (< 3). À l'inverse, pour des particules sous forme de plaquettes, ce facteur de tortuosité pourra être augmenté jusqu'à plus de 10, induisant une durée de charge trois fois plus longue [2-3].

Propriétés de transfert électronique

Pour obtenir des puissances de charge et décharge satisfaisantes, il faut aussi une conductivité électronique élevée dans l'électrode et une bonne accessibilité des électrons à la matière active. Même si cette dernière a une conductivité intrinsèque élevée, la résistance électrique aux points de contact entre les grains de matériau actif est généralement

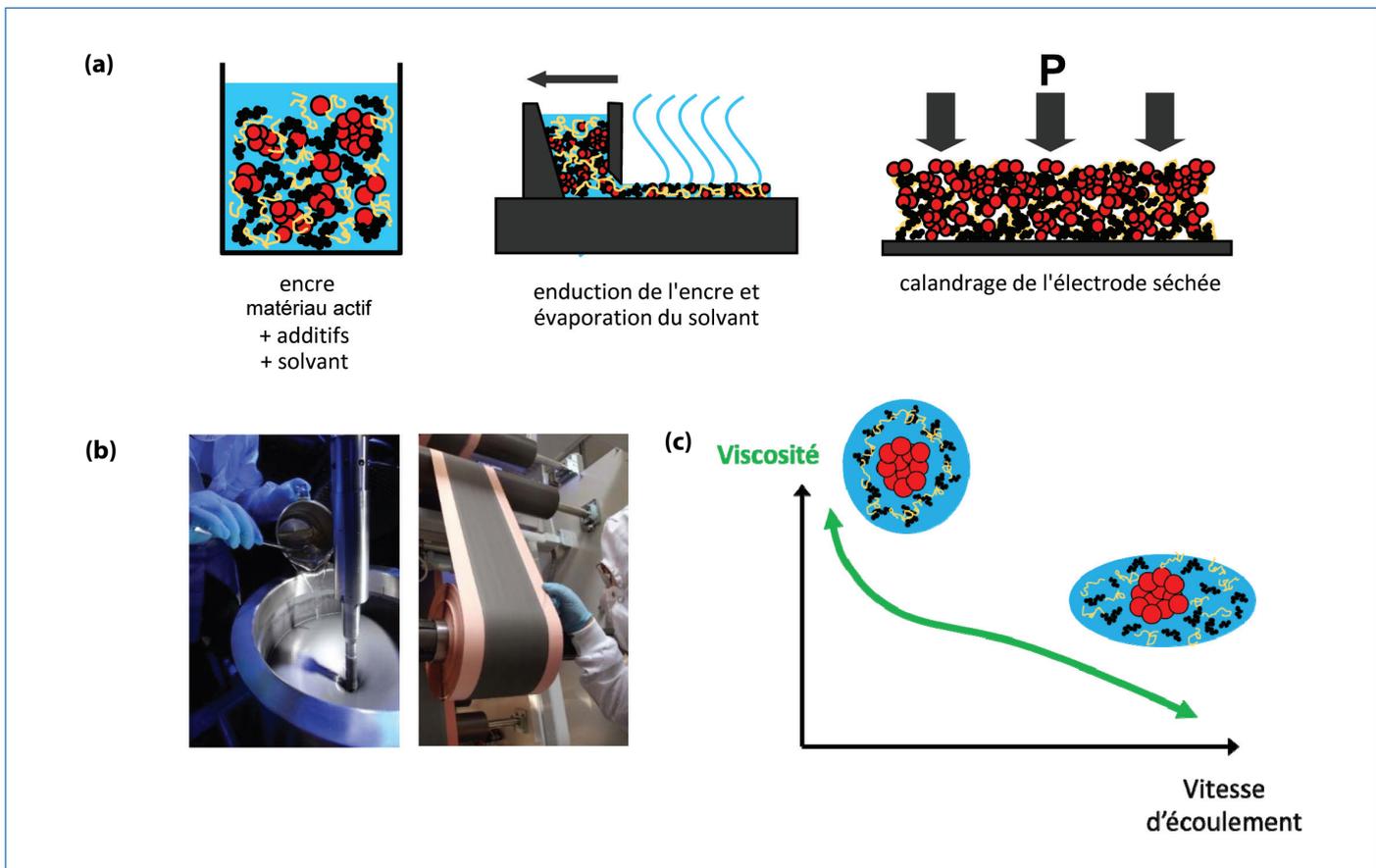


Figure 2 - (a) Les trois étapes de fabrication d'une électrode. (b) Photos de la préparation d'une encre et d'une électrode négative sur son collecteur de courant en cuivre (photo Avavian/CEA, DR). (c) Comportement rhéologique typique d'une encre d'électrode pour le procédé d'enduction. Au repos (ou très faible vitesse d'écoulement), la viscosité est très élevée en raison de l'existence d'un gel physique (réversible) formé par les nanoparticules de carbone pontées par les chaînes de polymère via des liaisons faibles, réversibles. Lors du brassage de l'encre ou de son couchage sur le collecteur de courant, ce gel physique se déstructure pour permettre l'écoulement de l'encre et se reforme ensuite.

très élevée. C'est le rôle de l'additif carboné que de constituer de multiples passerelles conductrices entre ou autour des grains de matériau actif. Ainsi, l'efficacité du transfert des électrons entre le collecteur de courant et la matière active dépend de la quantité d'additif conducteur électronique, de sa distribution (répartition homogène ou non) dans l'électrode, ainsi que de la densité de l'électrode. Plus celle-ci est tassée (moins elle est poreuse), plus les contacts entre particules de matériau actif et de carbone et avec le collecteur de courant sont nombreux. Ces considérations montrent que les propriétés de transport ionique et de transfert électronique ne peuvent pas être optimisées indépendamment l'une de l'autre, la densification de l'électrode et l'augmentation de la quantité d'additif conducteur favorisant l'une (électronique) au dépend de l'autre (ionique) (figure 3a). L'optimum de performance correspond alors au meilleur compromis entre ces deux propriétés [4].

Grammage

Les vitesses de charge et décharge sont aussi influencées par le grammage des électrodes, car plus elles sont grammées et donc épaisses, plus les distances sur lesquelles sont transportées les charges sont longues. À porosité égale, doubler le grammage, et donc l'épaisseur d'une électrode, conduit à multiplier par 4 les durées de charge [2-4]. En pratique, on ajustera porosité et quantité d'additifs, ainsi que le grammage des électrodes, à l'application visée. Pour une batterie de forte énergie – exprimée par unité de volume (Wh/L) ou de masse (Wh/kg) de la batterie –, on préférera des électrodes épaisses

(fortement grammées), denses (porosité 20-25 %) et pauvres en additifs ; mais alors les vitesses de charge et décharge accessibles seront modérées. Pour une batterie de puissance – exprimée par unité de volume (W/L) ou de masse (W/kg) de la batterie –, on préférera au contraire des électrodes fines, moins denses (porosité 25-35 %) et plus riches en additifs ; mais la quantité d'énergie accessible sera plus modeste.

Propriétés mécaniques

Le calendrage de l'électrode et sa manipulation pour l'assemblage en batterie requièrent une bonne cohésion ainsi qu'une bonne adhésion avec le collecteur de courant. Ces deux propriétés mécaniques sont également mises à l'épreuve lors de la vie de la batterie, suite aux chocs et vibrations que nos usages lui imposent, ainsi qu'aux dilatations et contractions de la matière active lors de l'insertion et la désinsertion des ions lithium. Cette variation de volume, de l'ordre de 1 à 10 % pour les matériaux actifs de l'état de l'art, peut atteindre plus de 100 % pour des matériaux à base de silicium actuellement à l'étude pour remplacer le graphite à l'électrode négative. Cette cohésion et cette adhésion sont assurées par le liant polymère selon différents mécanismes. Le maintien des contacts entre les particules au sein de l'électrode et à l'interface avec le collecteur de courant au cours du fonctionnement de la batterie est essentiel. Tout contact qui se dégrade entraîne localement une augmentation de la résistance électrique qui se traduit par une chute des performances de la batterie [5]. Dans le cas d'une électrode contenant une majorité de nanoparticules de matériau actif et

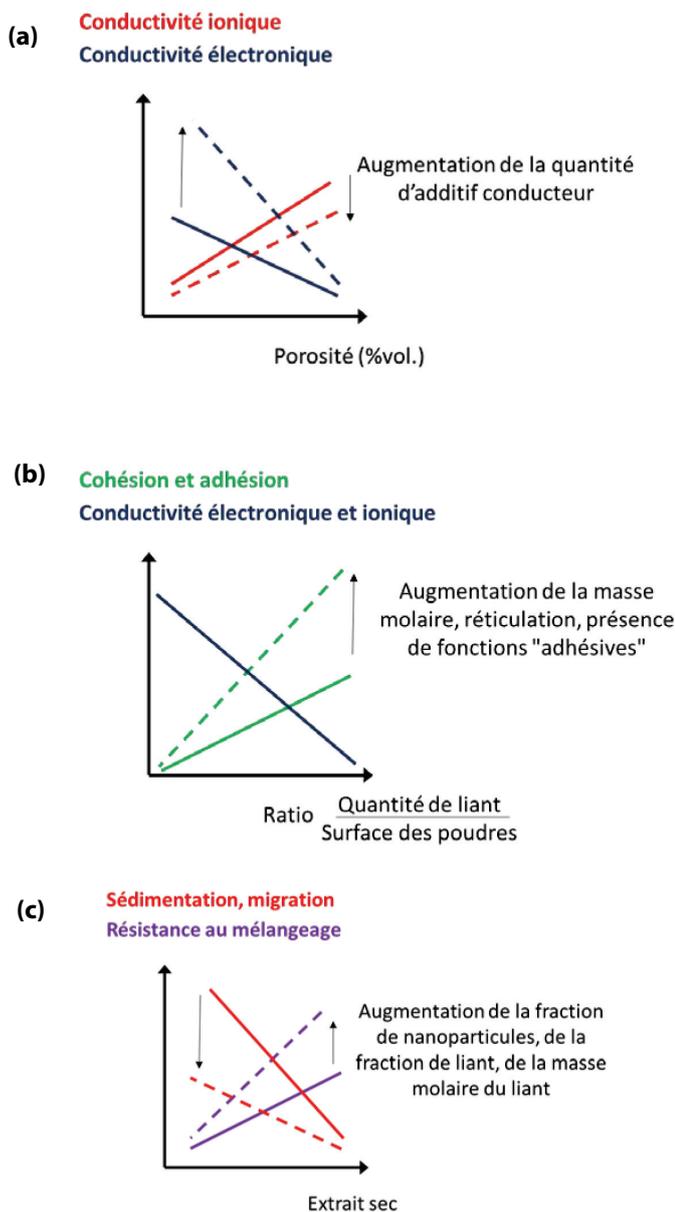


Figure 3 - Relations (tendances) entre : (a) les conductivités ionique et électronique et la quantité de porosité ; (b) les propriétés mécaniques d'une part et les conductivités ionique et électrique d'autre part, et la quantité de liant rapportée à la quantité de surface développée par les poudres (matériau actif + carbone) ; (c) les propensions à la sédimentation des particules et à la migration du liant dans l'encre d'une part, et la résistance au mélangeage de l'encre d'autre part, et le pourcentage d'extrait sec dans l'encre.

d'additif conducteur, la cohésion de l'ensemble sera assurée par un liant polymère ultra dispersé formant des ponts moléculaires entre ces nanoparticules (figure 4a). Dans le cas où le matériau actif se trouve sous la forme de particules de plusieurs μm , la cohésion de l'ensemble sera mieux assurée par un liant polymère amalgamé avec les nanoparticules de carbone et formant des amas de « glue conductrice » entre les microparticules de matériau actif (figure 4b). L'adhésion de l'électrode à son collecteur de courant obéit aux mêmes mécanismes. On observe généralement une augmentation des propriétés mécaniques de l'électrode avec une augmentation de la quantité de liant. Celle-ci doit toutefois être modérée pour ne pas pénaliser les transports ionique et électronique dans l'électrode [6]. Un paramètre qui permet d'estimer *a priori* cette quantité est le ratio de la masse de liant à la quantité de surface développée par les poudres de matière active et d'additif conducteur (figure 3b). Les

caractéristiques du liant, telles que sa masse molaire et sa structure moléculaire (présence de ramifications ou réticulation, de fonctions « adhésives » vis-à-vis de la surface des particules et du collecteur de courant), influencent ces propriétés mécaniques.

Influence du procédé de fabrication sur l'architecture de l'électrode

Une distribution uniforme des additifs dans l'électrode est essentielle. Il faut éviter lors de la fabrication de l'électrode les phénomènes de ségrégation et d'agglomération qui diminuent notamment le nombre de contacts entre la matière active et l'additif conducteur, ou causent des absences de liant localement à l'origine de défauts de cohésion ou d'adhésion. L'homogénéité dans l'encre d'électrode est contrôlée par plusieurs paramètres tels que, d'une part la séquence de mélangeage et le mélangeur utilisé, et d'autre part le pourcentage en extrait sec de l'encre ainsi que les interactions physico-chimiques entre ses différents constituants qui gouvernent ses propriétés rhéologiques.

Les risques de ségrégation ou d'agglomération

Les causes de ségrégation et d'agglomération sont communes aux suspensions ou dispersions en général. La première cause est thermodynamique ; l'excès d'énergie libre aux interfaces conduit à la formation d'agglomérats de particules. La deuxième cause de ségrégation est l'énergie gravitationnelle qui provoque la sédimentation des particules les plus lourdes, typiquement les plus grosses particules de matière active, à l'origine de l'établissement d'un gradient de composition dans l'épaisseur de l'électrode au moment de son application sur le collecteur de courant. Ce gradient de composition peut être accentué par la migration des constituants les plus légers, le liant et les nanoparticules de carbone, qui sont entraînés vers la surface de l'électrode par le drainage du solvant que l'on évapore. L'ampleur des phénomènes de ségrégation est d'autant plus marquée que le grammage de l'électrode est élevé. Il est ainsi difficile de réaliser industriellement avec le procédé d'enduction des électrodes positives de grammage supérieur à environ 30 mg/cm^2 , ce qui pose une limite à la densité d'énergie des batteries [7-8].

La viscosité de l'encre d'électrode

La maîtrise de l'hétérogénéité repose en grande partie sur le contrôle des propriétés rhéologiques de l'encre d'électrode, et en particulier sa viscosité (figure 2c). L'encre doit être suffisamment fluide à fort gradient de cisaillement (sous agitation) pour permettre son bon mélangeage, mais avoir tout de même une certaine consistance pour permettre la désagglomération et la dispersion des poudres dans la phase liquide. Sous très faible gradient de cisaillement (au repos), l'encre doit être très visqueuse et présenter même un comportement identique à celui d'un gel, dans lequel les mouvements des particules sont bloqués, et qui ne s'écoule pas sous son propre poids. Ce comportement de gel implique l'existence d'une certaine élasticité interne. Cette composante élastique ne doit pas se manifester cependant lors du couchage de l'encre sur le collecteur de courant (gradient de cisaillement moyen) afin d'obtenir un dépôt uniforme. Différents leviers permettent de rechercher ce comportement rhéologique particulier (appelé visco-élastique et rhéofluidifiant). L'extrait sec doit

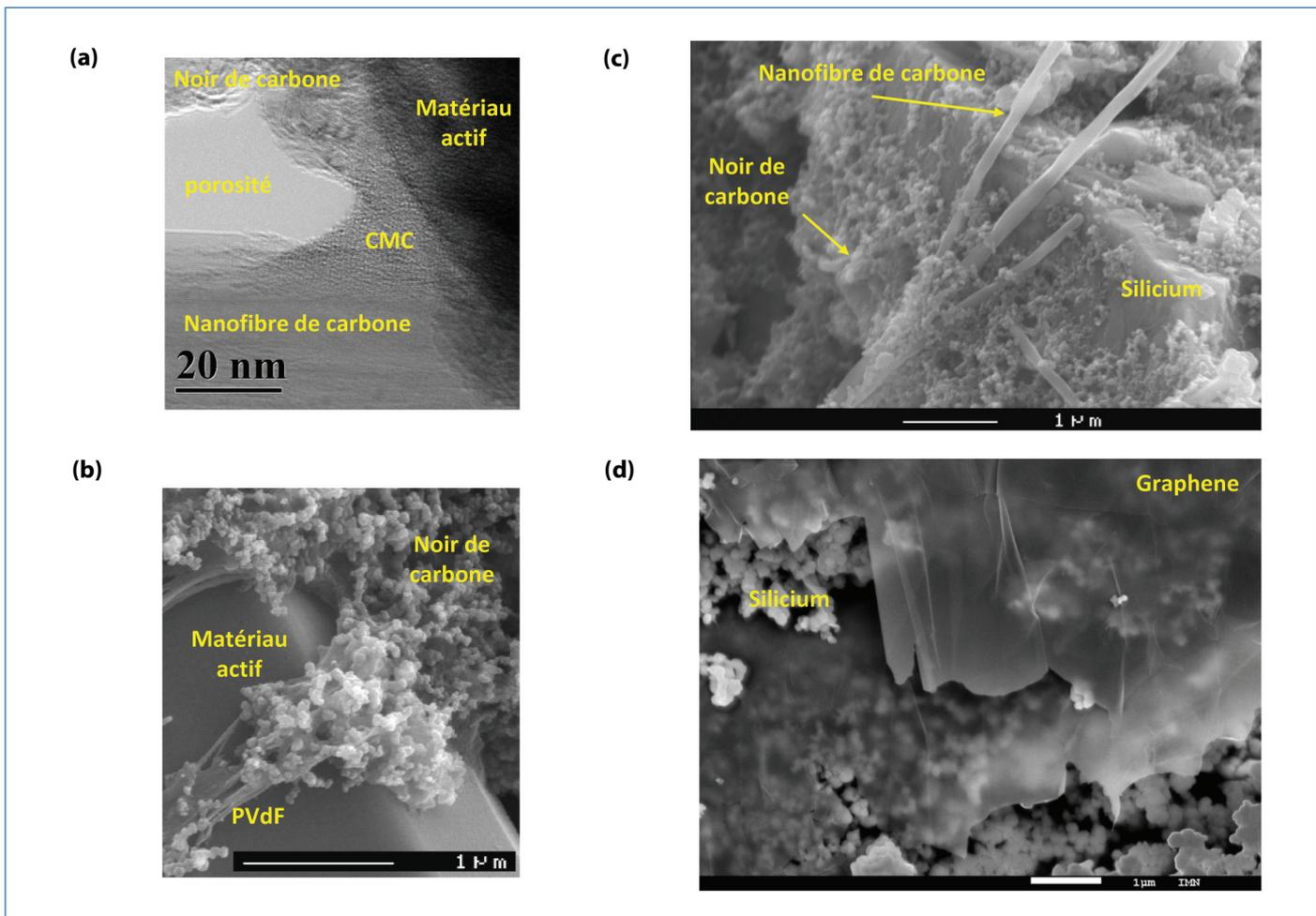


Figure 4 - (a) Image au microscope électronique à transmission (MET) d'une électrode positive de LiFePO_4 contenant comme additif conducteur un mélange de noir de carbone et de nanofibres de carbone et comme liant de la CMC. (b) Image MEB d'une électrode positive de LiV_3O_8 contenant comme additif conducteur du noir de carbone et comme liant du PVdF. (c) Image MEB d'une électrode négative de silicium (micrométrique) et contenant comme additif conducteur un mélange de noir de carbone et de nanofibres de carbone et comme liant de la CMC. (d) Image MEB d'une électrode de silicium (nanométrique) et contenant comme additif conducteur des nanoplaquettes de graphite (ou graphène) et comme liant de la CMC.

être ajusté afin de minimiser les phénomènes de sédimentation et migration, tout en permettant le bon mélangeage de l'encre (figure 3c). Le liant polymère joue également un rôle majeur. Les liants actuels, tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)⁽¹⁾ et la carboxyméthylcellulose (CMC)⁽²⁾, ont une affinité avec les nanoparticules de carbone utilisées comme additif conducteur [9]. Dans une certaine plage de concentration, il se forme alors dans l'encre un gel physique réversible, où les particules de carbone se trouvent pontées par des chaînes de PVDF ou de CMC physisorbées (adsorbées via des interactions physiques) à la surface de ces particules. Ce réseau tridimensionnel se forme dès que l'on cesse de brasser l'encre et fige l'ensemble (figure 2c). Des mécanismes complémentaires utilisant les phénomènes de répulsions électrostatique et stérique participent aussi à la stabilisation des encres. Ajoutons que le liant polymère peut être altéré (coupure des chaînes et diminution de la masse molaire) par de trop longues durées de mélangeage ou si une trop forte énergie mécanique est mise en jeu (brassage de l'encre trop rapide ou trop grand extrait sec).

Techniques d'observation

Ces dernières années, des progrès considérables dans la compréhension des relations entre le procédé d'élaboration, l'architecture de l'électrode, ses propriétés de transport et ses performances électrochimiques ont été réalisés grâce au

développement de techniques d'observation microstructurale en 3D – micro-tomographie par absorption de rayons X ou nano-tomographie et microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM) – [10-11] et de simulations numériques [12]. Le développement d'outils numériques pour analyser les images tridimensionnelles de l'architecture des électrodes permet d'extraire des paramètres dimensionnels et géométriques quantitatifs, tels que les distributions de taille, l'intra- et l'interconnectivité des phases en présence, la tortuosité, qui sont très utiles pour aller au-delà d'une appréciation qualitative de l'architecture d'une électrode. Par ailleurs, les volumes numérisés issus des caractérisations tomographiques peuvent être le point de départ pour calculer à l'aide de simulations numériques les propriétés effectives (électriques, mécaniques, thermiques) et même les performances électrochimiques des électrodes en considérant leurs architectures réelles. L'analyse de l'influence du procédé d'élaboration sur l'architecture de l'électrode bénéficie aussi des simulations numériques qui permettent, tenant compte de la multiplicité des forces et interactions agissant au sein d'une encre d'électrode et au cours de son séchage, de prédire la répartition des constituants dans l'encre puis dans l'électrode [12]. À long terme, cette approche devrait permettre de réduire significativement le nombre d'expériences nécessaires pour optimiser la formulation d'une électrode.

Les additifs conducteurs électroniques : nanobilles, nanotubes, nanofibres, nanoplaquettes de carbone

L'additif conducteur le plus employé est le noir de carbone [13]. Dans l'électrode, il est présent sous la forme de nanoparticules sphériques (20-80 nm) fusionnées en de petits agrégats nanométriques (150-500 nm) tridimensionnels plus ou moins ramifiés, ou de plus gros agglomérats (ensemble d'agrégats, 0,5-5 μm), et mélangé avec le liant polymère (figure 4a-c). De par sa structure, il permet de multiples points de contact pour le transfert d'électrons à la matière active. Le transport électronique entre les agrégats de carbone est possible car ils ne sont séparés que par de très fines barrières de polymère que peuvent « sauter » les électrons (sur quelques nm). Au cours du fonctionnement de la batterie, la résistance qu'opposent ces barrières au transfert des électrons peut cependant croître en raison des variations de volumes des particules de matière active qui déforment et endommagent les ponts de polymère, et/ou de la plastification par les solvants de l'électrolyte des ponts de polymère (cas du PVDF), ce qui en diminue leur résistance mécanique. On peut pallier ce problème en combinant au noir de carbone des nanofibres ou nanotubes de carbone (figure 4a, c) [14]. D'une part, le caractère continu de leur structure favorise la formation d'un réseau conducteur 3D dans l'électrode pour une très faible quantité (environ 1 % en masse, alors qu'il faut environ 3 à 5 % en masse de noir de carbone pour atteindre la même valeur de conductivité effective d'électrode). D'autre part, ce réseau conducteur est aussi plus durable en raison de la flexibilité et de l'élasticité de ce type d'additifs. Des nanofeuillets ou nanoplaquettes de graphite et du graphène ont également démontré leur intérêt en tant qu'additifs pour les électrodes de batterie à base de matériau actif à fort changement de volume, tel que le silicium [15], en augmentant la résilience mécanique de ces électrodes (figure 4d). Il est souvent profitable de combiner ces additifs conducteurs pour cumuler leurs avantages respectifs.

Les liants polymères, aqueux ou non aqueux, naturels ou synthétiques : une myriade de structures moléculaires envisageables

De très nombreux polymères ont été proposés en tant que liant pour les électrodes de batterie Li-ion [16], mais industriellement, on retrouve assez systématiquement à l'électrode négative comme à la positive le PVDF, ou le mélange de CMC avec un élastomère, le copolymère de styrène et de butadiène (SBR)⁽³⁾ (figure 1c).

Le PVDF : le liant organique historique

Le PVDF est le liant historique en raison de sa grande stabilité électrochimique (dans la plage de potentiel de 0 à 5 V vs. Li^+/Li) et thermique, de son comportement mécanique élastoplastique qui s'accommode bien de l'étape de calandrage, et de son affinité avec l'électrolyte liquide qui favorise l'imprégnation de la porosité des électrodes par ce dernier. Les meilleurs PVDF possèdent une cristallinité élevée, une haute masse molaire, et sont porteurs de fonctions réactives (acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique) vis-à-vis des collecteurs de courant métalliques et des oxydes de métaux de transition utilisés comme matière active d'électrode positive. Le meilleur solvant du PVDF est le N-méthyl pyrrolidone (NMP)⁽⁴⁾. Cependant, ce solvant est reprotoxique (classé

CMR) et son emploi doit être contrôlé très rigoureusement selon la classification REACH. Il serait même souhaitable de l'éliminer totalement du procédé de fabrication des électrodes. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est une alternative au NMP pour solubiliser le PVDF ; mais bien qu'il soit très peu toxique, il pose des difficultés techniques⁽⁵⁾. Lui substituer l'eau en particulier permettrait non seulement de gagner sur le plan de la toxicité, mais également d'effectuer des économies sur le coût associé à la fabrication des batteries, car il ne serait plus nécessaire de récupérer les vapeurs de solvant lors du séchage de l'encre d'électrode [17]. Effectuer cette transition vers un procédé d'élaboration aqueux requiert cependant d'utiliser un liant soluble ou dispersable dans l'eau et d'éviter l'altération de la matière active au contact de l'eau.

Les liants aqueux : CMC, SBR et PAA

L'industrie a commencé cette transition, tout d'abord pour l'électrode négative dont la matière active est le graphite qui est stable dans l'eau. Le mélange de CMC (sous sa forme sel de sodium) et de SBR (sous la forme d'un latex dispersable dans l'eau) a alors été proposé. Les comportements dispersant, gélifiant et rhéofluidifiant de la CMC sont mis à profit pour l'élaboration de l'encre d'électrode, et le SBR (souple et déformable) permet d'augmenter toutes les propriétés mécaniques de l'électrode. Les matériaux actifs d'électrode positive tels que les oxydes de cobalt, nickel, manganèse, ou le phosphate de fer lithiés sont eux moins stables dans l'eau en raison d'une réaction d'échange des ions lithium contenus dans leur structure et des protons de l'eau, ce qui a pour effet de déstabiliser la surface de ces matériaux et d'en altérer les propriétés électrochimiques. Il en résulte également une élévation significative du pH de l'encre, à l'origine de la dégradation par corrosion du collecteur de courant en aluminium. Des recherches ont toutefois montré que ces problèmes n'étaient pas préjudiciables à l'obtention d'électrodes de bonne facture si le temps de mélange de l'encre est minimisé (cas du phosphate de fer lithié) [7] ou si l'on abaisse le pH par ajout d'acide phosphorique [18]. Pour les matériaux d'électrode positive tels que les oxydes de cobalt, nickel, manganèse, il faut substituer au SBR, dont les motifs butadiène sont instables à un potentiel supérieur à 4 V, un latex de polyacrylate.

La passivation

Ces travaux sur les liants aqueux ont par ailleurs mis en évidence une fonction insoupçonnée. Il s'avère qu'en plus d'être essentiels pour maîtriser les propriétés rhéologiques de l'encre et les propriétés mécaniques de l'électrode, les liants peuvent jouer le rôle de couche de passivation artificielle (figure 5a). En effet, l'électrolyte liquide n'est pas stable à bas potentiel. Au cours du premier cycle, la première lithiation du graphite à l'électrode négative s'accompagne d'une réduction irréversible de l'électrolyte à sa surface. Une petite fraction de l'anion du sel de lithium, le PF_6^- , et des solvants organiques se décompose, et du lithium se retrouve piégé dans certains de ces produits de décomposition. Tout ceci est responsable d'une perte irréversible de la capacité de la batterie ainsi que d'une augmentation de sa résistance interne. Les produits solides issus de cette dégradation forment heureusement une couche électrolytique solide (« solid electrolyte interphase », SEI) passivante, car une fois formée elle prévient la réduction à chaque cycle de l'électrolyte liquide, ce qui autorise le fonctionnement de la batterie sur le long terme.

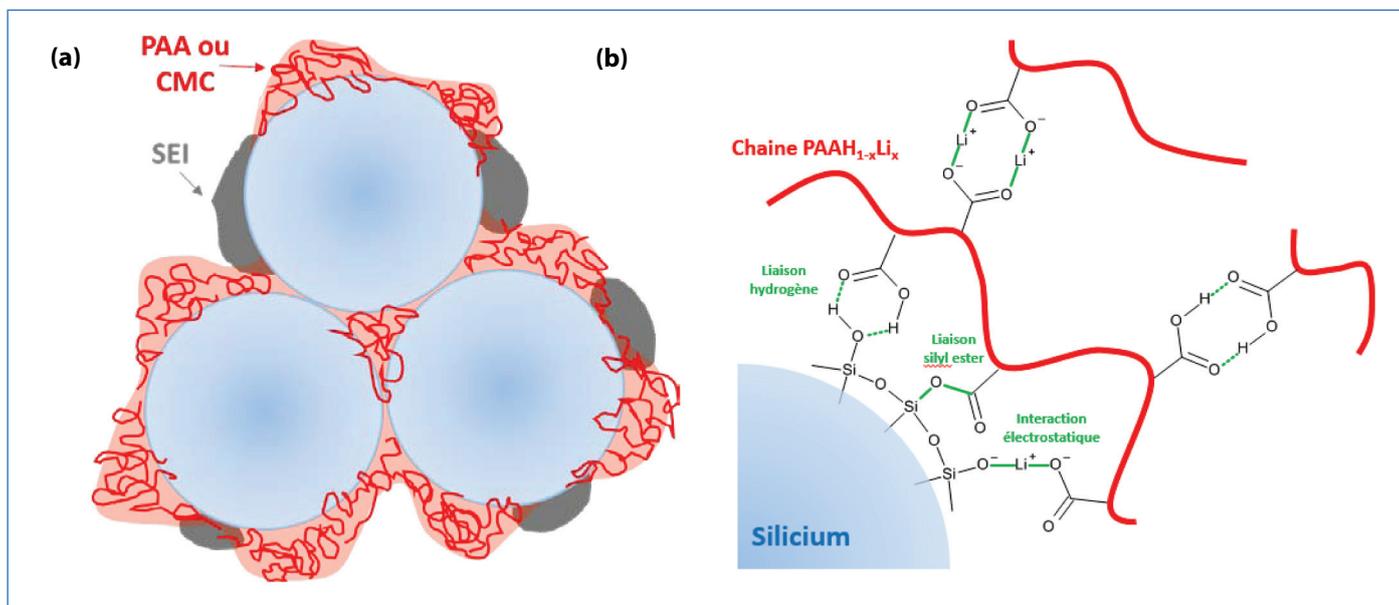


Figure 5 - (a) Schématisation du rôle de couche de passivation artificielle des liants types PAA et CMC. Là où la matière active n'est pas recouverte par le liant, l'électrolyte peut se réduire et former ce qui est appelé la SEI (« solid electrolyte interphase »). Là où la matière active est recouverte par le liant, la dégradation de l'électrolyte est réduite ou nulle. (b) Différentes liaisons à l'origine de la forte adhésion des liants de types PAA et CMC avec la surface du silicium. La présence de groupes latéraux carboxylate (de lithium ou de sodium) le long des chaînes de PAA et CMC est susceptible de conférer aux couches de PAA et CMC la propriété de transférer les ions lithium depuis la matière active (silicium) vers l'électrolyte et vice versa.

Cette SEI joue également un rôle important sur la cinétique d'insertion du lithium, car les ions Li^+ doivent la traverser pour pénétrer dans la structure hôte du graphite. La CMC et d'autres liants aqueux tels que les polyacrylates (PAA)⁽⁶⁾ de sodium ou de lithium recouvrent plus uniformément que le PVDF la surface des particules de graphite, ce qui diminue significativement la réduction de l'électrolyte lors du premier cycle. Par ailleurs, les carboxylates portés par la CMC ou le PAA facilitent probablement le transfert des ions lithium au travers de cette couche de passivation artificielle lors du cyclage [19]. Il s'ensuit que la capacité perdue irréversiblement ainsi que l'augmentation de la résistance interne lors du premier cycle sont minimisées.

Le problème du gonflement

Les systèmes de liants aqueux à base de CMC et de PAA ont montré d'autres avantages vis-à-vis du PVDF. Une faiblesse de ce dernier est notamment de gonfler par adsorption des solvants de l'électrolyte, ce qui affaiblit la cohésion de l'électrode et participe à la diminution graduelle des performances de la batterie. La CMC et le PAA, tout en présentant une bonne affinité avec l'électrolyte, maintiennent mieux leurs propriétés mécaniques au contact de celui-ci. Enfin, ces liants hydrosolubles peuvent présenter un avantage lors du recyclage des batteries pour favoriser la séparation et la récupération des constituants des électrodes. Malgré l'ensemble de ces bénéfices, l'industrie semble hésitante à abandonner le couple PVDF/NMP, probablement car cela imposerait des modifications importantes dans la chaîne de fabrication et que les électrodes obtenues en voie aqueuse sont plus fragiles.

À la recherche de propriétés d'autoréparation

La recherche de nouveaux liants continue d'être très soutenue. Tout d'abord en raison de l'introduction de nouveaux matériaux actifs, qui forment des alliages réversibles avec le lithium, pour augmenter la capacité de l'électrode négative.

La forte capacité de ces matériaux s'accompagne d'une forte variation de volume (par exemple dans le cas du silicium jusqu'à 280 % pour la formation de l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) à l'origine d'une pulvérisation de l'électrode et de sa délamination du collecteur quand celle-ci est fabriquée avec le PVDF. Les liants tels que la CMC ou le PAA confèrent une bien meilleure résilience de l'électrode aux dilations et contractions répétées de la matière active, notamment en raison des fonctions acide carboxylique/carboxylates qui interagissent fortement avec la surface de la matière active (figure 5b), et aussi en raison du meilleur maintien de leurs propriétés mécaniques intrinsèques au contact de l'électrolyte que le PVDF. D'autres liants aqueux ont été proposés, tels que l'alcool polyvinylique (PVA), seul ou en mélange avec le PAA, puis des polysaccharides naturels comme l'alginate, le chitosane, les gommages naturelles, l'amylopectine et l'amylose de l'amidon [17]. Ces travaux montrent l'intérêt des structures macromoléculaires ramifiées ou réticulées et des associations supramoléculaires dotées de propriétés d'autoréparation au sens mécanique. Il s'agit de polymères porteurs de groupements donnant lieu à des liaisons hydrogène, par exemple des fonctions urées ou des liaisons ioniques, qui établissent des interactions inter-chaînes à la fois fortes et réversibles [20]. À ce sujet, les polymères de coordination, beaucoup moins étudiés, apparaissent aussi prometteurs (voir encadré).

La recherche de batteries Li-ion plus denses en énergie afin d'améliorer leur autonomie, et plus denses en puissance pour les recharger plus rapidement, va se poursuivre intensément dans les prochaines années. Aussi, la formulation des électrodes devra évoluer pour s'adapter à de nouveaux matériaux actifs plus exigeants, comme le silicium à l'électrode négative ou les composés d'électrode positive fonctionnant à plus haut potentiel, tel que $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$ (insertion à 4,9 V vs. Li^+/Li), ou encore à des amplitudes de température de fonctionnement plus larges. En plus des performances mécaniques ou de stabilité électrochimique requises par les conditions de fonctionnement de ces nouveaux matériaux, les additifs non électroactifs devront

La chimie de coordination, une nouvelle voie d'innovation ?

Classiquement, les liants mis en jeu dans la formulation d'électrodes sont des polymères organiques. Les complexes de coordination, obtenus par combinaison de ligands organiques et de cations métalliques, et plus particulièrement les polymères de coordination (PC), peuvent être une alternative intéressante, notamment dans le cas des matériaux actifs à fort changement de volume comme le silicium [22]. Les PC peuvent généralement être préparés en conditions douces, compatibles avec la stabilité des matériaux actifs, voire être formés *in situ* lors de la préparation de l'encre. Leur caractère hybride organique-inorganique leur assure *a priori* des interactions avec les constituants hydrophile et hydrophobe de l'électrode, et donc une bonne dispersion. Les liaisons de coordination présentent une énergie intermédiaire entre celle des liaisons covalentes et des interactions supramoléculaires comme la liaison hydrogène ; elles sont relativement réversibles. Intégrées au sein d'un liant, elles peuvent favoriser les processus d'autoréparation et donc limiter la dégradation associée aux contraintes mécaniques générées par le cyclage électrochimique. D'autre part, en jouant sur la nature des constituants organique et inorganique, il est possible de moduler finement les propriétés mécaniques des composés de coordination. Il a ainsi été démontré que le simple ajout de cations métalliques (par exemple Ca(II) ou Cu(II)) à un liant standard (alginate de sodium ou CMC) dans une formulation d'électrode de silicium conduit, via la réticulation des chaînes polymériques par interaction cation-carboxylate à une augmentation de la tenue au cyclage des électrodes de Si [23-24].

La préparation de couche de passivation artificielle est également possible. Plusieurs exemples de PC amorphes, déposés sur des matériaux d'électrode négative (Si, Li) par des méthodes en phase vapeur (« molecular layer deposition », MLD) ont été récemment décrits [25]. Il apparaît également possible d'exploiter la microporosité de certains PC cristallisés (les « metal organic frameworks », MOFs) pour contrôler la diffusion des constituants de l'électrolyte (ions, solvants) au voisinage du matériau actif, et en particulier permettre la diffusion des ions lithium tout en bloquant celle du solvant [26]. Bien que ces résultats préliminaires semblent prometteurs, des études complémentaires sont nécessaires pour clarifier la nature des couches déposées, leur stabilité face aux matériaux actifs, et leur évolution aux cours des cycles de charge-décharge de la batterie.

aussi être compatibles avec de nouvelles compositions d'électrolytes qui devront être introduites pour autoriser le fonctionnement sur le long terme de ces nouvelles batteries. Le déploiement de nouveaux procédés de fabrication, tels que l'extrusion, la pulvérisation, la filtration, ou encore la fabrication additive, qui permettent d'obtenir des électrodes très grammées ou avec des architectures originales [21], donnera aussi lieu à de nouveaux développement en formulation des électrodes.

- (1) PVDF : poly(fluorure de vinylidène), liant polymère très utilisé dans la technologie Li-ion.
 (2) CMC : sel de sodium de la carboxyméthylcellulose, liant polymère très utilisé dans la technologie Li-ion, généralement en combinaison avec le SBR.
 (3) SBR : élastomère qui est un copolymère à blocs de styrène et de butadiène.
 (4) NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone, solvant organique utilisé pour dissoudre le PVDF et préparer les encres d'électrode.
 (5) Le DMSO cristallise en dessous de 19 °C, ce qui rend compliqué son utilisation. Il présente aussi une stabilité modérée au-delà de 100 °C.
 (6) PAA : acide polyacrylique, généralement utilisé sous sa forme neutralisée polyacrylate de lithium (ou de sodium) comme alternative de la CMC.
- [1] L. Bernard *et al.*, Des polymères dans les batteries Li-ion aux batteries à électrolytes polymères, *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-457-458, p. 155-162.
 [2] C. Heubner *et al.*, Semi-empirical master curve concept describing the rate capability of lithium insertion electrodes, *J. Power Sources*, **2018**, *380*, p. 83-91.
 [3] K.G. Gallagher *et al.*, Optimizing areal capacities through understanding the limitations of lithium-ion electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, p. A138-A149.
 [4] C. Fongy *et al.*, Ionic vs electronic power limitations and analysis of the fraction of wired grains in LiFePO₄ composite electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, p. A885-A891.
 [5] A.M. Grillet *et al.*, Conductivity degradation of polyvinylidene fluoride composite binder during cycling: measurements and simulations for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, p. A1859-A1871.
 [6] H. Zheng *et al.*, Cathode performance as a function of inactive material and void fractions, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, p. A1060-A1066.
 [7] W. Porcher *et al.*, Design of aqueous processed thick LiFePO₄ composite electrodes for high-energy lithium battery, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, p. A133-A134.
 [8] A. Etienne *et al.*, Quality control tool of electrode coating for lithium-ion batteries based on X-ray radiography, *J. Power Sources*, **2015**, *298*, p. 285-291.
 [9] M. Yoo *et al.*, Interaction of poly(vinylidene fluoride) with graphite particles. 1. Surface morphology of a composite film and its relation to processing parameters, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, p. 850-861.
 [10] V. Vanpeene *et al.*, Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ synchrotron X-ray tomography, *Adv. Energy Mater.*, **2019**, *9*, art. 1803947.
 [11] F. Cadiou *et al.*, Multi-scale characterization of the microstructure of composite electrodes for high energy density lithium ion batteries guided by the specificities of their electronic and ion transport mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, *167*, art. 100521.

- [12] www.u-picardie.fr/erc-artistic (consulté le 15/07/2020).
 [13] M.E. Spahr *et al.*, Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, p. 3404-3413.
 [14] B. Lestriez *et al.*, Hierarchical and resilient conductive network of bridged carbon nanotubes and nanofibers for high-energy Si negative electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2009**, *12*, p. A76-A80.
 [15] Z. Karkar *et al.*, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive, *Electrochim. Acta*, **2016**, *215*, p. 276-288.
 [16] H. Chen *et al.*, Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 8936-89.
 [17] D. Bresser *et al.*, Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – The transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, p. 3096-3127.
 [18] M. Bichon *et al.*, Study of the immersion of LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ material in water for aqueous processing of positive electrode for Li-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, p. 18331-341.
 [19] S. Komaba *et al.*, Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, p. 1380-89.
 [20] T. Kwon *et al.*, The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, p. 2145-64.
 [21] L. Zolin *et al.*, An innovative process for ultra-thick Li-ion electrodes elaboration: towards low-cost and high-energy batteries, *Energy Technol.*, **2019**, *7*, 5. 1900025.
 [22] T. Devic *et al.*, Silicon electrodes for Li-ion batteries. Addressing the challenges through coordination chemistry, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, p. 550-557.
 [23] L. Zhang *et al.*, A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, p. 19036-045.
 [24] D. Mazouzi *et al.*, CMC-citric acid Cu(II) cross-linked binder approach to improve the electrochemical performance of Si-based electrodes, *Electrochim. Acta*, **2019**, *304*, p. 495-504.
 [25] C. Ban *et al.*, Molecular layer deposition for surface modification of lithium-ion battery electrodes, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, *3*, 1600762.
 [26] Y. Han *et al.*, Metal-organic frameworks (MOFs) as sandwich coating cushion for silicon anode in lithium ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, p. 26608-613.

Bernard LESTRIEZ*,

Maître de conférences à l'Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN).

Willy PORCHER,

Ingénieur de recherche au CEA-Liten, Université Grenoble Alpes.

Thomas DEVIC,

Directeur de recherche au CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Nantes.

*bernard.lestriez@univ-nantes.fr