

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX  
NANOSTRUCTURÉS POUR LE DÉVELOPPEMENT DE PILES AU LITHIUM

THÈSE  
PRÉSENTÉE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR  
MATHIEU SAULNIER

JANVIER 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

Lorsque j'ai fait un retour aux études il y a déjà 8 ans, mon rêve était de compléter un diplôme universitaire. Au fil des années, ce rêve combiné à ma passion pour la chimie et la recherche m'a mené jusqu'à la rédaction de cette thèse. Malgré tous les efforts individuels investis, tout ce travail n'aurait pas été possible sans l'inspiration et le support des personnes de mon entourage durant toutes ces années. C'est pour cette raison que je prends le temps de les remercier en espérant n'oublier personne. Mon premier remerciement revient à ma grand-mère Janine qui est ma muse depuis toujours et la raison pour laquelle j'ai fait mes études en chimie. Ensuite à ma famille immédiate qui sont ma mère, mon père, ma sœur et mon frère. Suivi de ma deuxième famille qui est mes amis d'enfance et de leurs conjointes. Ces deux familles se sont toujours assurées que je ne manque de rien et que je sois supporté moralement. Je leur serais éternellement reconnaissant pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Mes prochains remerciements sont pour mes nouvelles amitiés créés au cours des nombreuses années passées à l'université. Premièrement, les personnes de mon groupe de recherche. Plus particulièrement David Lepage, Ngoc Duc Trihn, Christain Kuss, Aurore Castets, Danny Chinn, Mathieu Charbonneau et Laurence Savignac, qui on réussit a endurer ma présence quotidienne au fil des années. Ensuite, le corps professoral de la faculté ainsi que le personnel de soutien. Ils ont grandement contribué à ma formation et à ma réussite académique. Plus particulièrement, Daniel Bélanger et Jérôme Claverie. Ils ont généreusement donné de leur temps et de précieux conseils en tant que membres de mon jury. Aussi a Huu Van Tra, directeur du programme de cycles supérieurs en chimie, pour son aide et ses conseils lors de mon parcours académique. Finalement, mon directeur de recherche Steen B. Schougaard. Il a cru en moi, investi d'innombrables heures et qui m'a inculqué une approche systémique à l'égard de ma recherche. Un énorme merci à tous!

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES .....	xiv
RÉSUMÉ .....	xvii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	
1.1 Énergie primaire .....	1
1.2 Unité de stockage d'énergie.....	2
1.3 Technologie lithium-ion .....	5
1.3.1 Principes et fonctionnement.....	6
1.3.2 Électrode négative (Anode).....	8
1.3.3 Électrode positive (Cathode).....	14
1.3.4 Électrolyte .....	20
1.3.5 Séparateur.....	23
1.3.6 Types d'architectures .....	23
1.4 Techniques de caractérisation.....	26
1.4.1 Spectroscopie .....	27
1.4.2 Techniques de microscopie .....	42
1.4.3 Electrochimie .....	47
CHAPITRE II	
DISSOLUTION DU MANGANÈSE PROVENANT DE MATÉRIAUX DE CATHODE.....	59
2.1 Résumé .....	59
2.2 Contributions des auteurs : .....	60
2.4 Texte intégral pour le matériel supplémentaire de l'article: Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials.....	79

2.5	Travaux futurs.....	82
CHAPITRE III		
DÉVELOPPEMENT D'UNE ÉLECTRODE NÉGATIVE DE CARBONE		
3.1	Résumé .....	84
3.2	Contributions des auteurs .....	85
3.3	Travaux préliminaires.....	86
3.4	Texte intégral du manuscrit: Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries.....	96
3.5	Matériels supplémentaires pour le manuscrit: Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries.....	118
3.6	Travaux supplémentaires .....	132
	3.6.1 Répétabilité.....	132
	3.6.2 Optimisation du dépôt de carbone.....	135
3.7	Travaux futurs.....	138
CHAPITRE IV		
DÉVELOPPEMENT D'UN SÉPARATEUR À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE POUR LES BATTERIES LITHIUM-ION .....		
4.1	Résumé .....	140
4.2	Contributions des auteurs .....	142
4.3	Texte intégral du manuscrit : Nanoscale Separator for Lithium-ion Batteries via Diazonium Electrografting .....	142
4.4	Matériels supplémentaires pour le manuscrit: Nanoscale Separator for Lithium-ion Batteries via Diazonium Electrografting .....	160
4.5	Travaux futurs.....	162
CHAPITRE V		
CONCLUSIONS.....		
		164
RÉFÉRENCES .....		
		i

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
<b>Chapitre 1 Introduction</b>	
Figure 1.1 : Diagramme de Ragone pour diverses technologies de stockage d'énergie.....	3
Figure 1.2 : Illustration d'un système intelligent démontrant la connexion entre les énergies renouvelables, les industries et les particuliers.....	5
Figure 1.3 : Mécanisme de fonctionnement d'une batterie lithium-ion .....	6
Figure 1.4 : Matériaux d'électrodes en fonction de leurs potentiels électrochimique et capacités pour les batteries lithium-ion. ....	8
Figure 1.5 : Structure cristallographique du carbone graphitique.....	9
Figure 1.6 : Schéma des modèles a) de cavité et b) du château de cartes expliquant la capacité additionnelle comparée à la théorie pour les carbones non graphitiques....	11
Figure 1.7: Capacités gravimétriques et volumétriques théoriques de plusieurs matériaux d'anode pour la pile lithium-ion.....	12
Figure 1.8 : Structures cristallines démontrant les trois types de structures majeures ainsi que l'orientation de la diffusion du lithium pour des matériaux de cathode commercial. ....	14
Figure 1.9 : Diagrammes des densités énergétiques pour le $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ et le $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ .....	15
Figure 1.10 : Évolution chronologique des oxydes métalliques lamellaires depuis les années 1990 .....	17
Figure 1.11 : Processus de dissolution du manganèse dans le $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ de type spinelle .....	18
Figure 1.12 : Comparaison entre le propylène carbonate et un mélange 50 :50 d'éthyle carbonate et de diéthyle carbonates lors de la formation de la SEI sur une anode de graphite .....	22

Figure 1.13 : Représentation schématique des différents modèles de batterie lithium-ion commerciale. a) cylindrique, b) pile bouton, c) prismatique, d) ‘‘pouch cell’’ .....	24
Figure 1.14 : Schématisation de différents modèles d’architecture 3D .....	25
Figure 1.15 : Schématisation de la radiation électromagnétique a) Champs électriques et magnétiques suivant la direction de la propagation b) Représentation 2D du vecteur électrique .....	29
Figure 1.16 : Principales composantes du GFAAS ainsi que son chemin optique .....	30
Figure 1.17 : Les rayons X incidents sont diffractés par les couches atomiques dans un réseau cristallin .....	32
Figure 1.18 : Réseaux de Bravais.....	34
Figure 1.19 : Différents indices de Miller pour une maille cubique .....	35
Figure 1.20 : Photoémission, réarrangement et émission après excitation aux rayons X .....	37
Figure 1.21 : Exemple d’un pic déconvolué pour le carbone .....	38
Figure 1.22 : Les différents niveaux d’énergie impliqués pour l’infrarouge, la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Raman Stokes et anti-Stokes .....	39
Figure 1.23 : Spectre Raman pour divers composés de carbone.....	40
Figure 1.24 : Schématisation d’un microscope électronique à balayage .....	43
Figure 1.25 : Divers niveaux de pénétration d’un faisceau d’électrons avec les phénomènes de diffusion associés .....	44
Figure 1.26 : Schématisation du système, le mode de détection laser sur le microlevier et les trois modes utilisés pour la prise de données. ....	46
Figure 1.27: Courant en fonction du surpotentiel pour un système a un électron avec $\alpha = 0,5$ . La ligne pointillée indique les courants associés à la cathode et l’anode respectivement.....	49
Figure 1.28 : Courbe de décharge à basse vitesse avec les différents phénomènes de polarisation représentés .....	50
Figure 1.29 : Voltammétrie cyclique du MPT a plusieurs vitesses de balayage.....	52
Figure 1.30 : Diffusion d’une espèce électroactive vers une électrode de type (A) planaire (B) hémisphérique. ....	54

Figure 1.31 : Voltamogramme type d'une microélectrode.....	54
Figure 1.32: Diagramme de Nyquist. (Bard et Faulkner, 2001) .....	55
Figure 1.33 : A) Illustration du déphasage entre le potentiel et le courant en temps réel B) Illustration de l'angle de déphasage utilisé pour déterminer la résistance imaginaire.....	56
Figure 1.34 : Circuit équivalent de Randles.....	57
<b>Chapitre 2</b>	
<b>Figure de l'article</b>	
Figure 1 : Recovery for reconstituted samples with external and standard addition calibration.....	69
Figure 2 : Dissolve manganese for samples LFP; LFMP-1; LFMP-2; LMO calculated as Mn content from starting material (%).....	72
Figure 3 : XRD patterns for LFMP-1 and LFMP-2 .....	72
Figure 4 : Total capacity for Ox samples A) in electrolyte A and B) in electrolyte B .....	74
Figure 5 : Ratio of Mn and Fe in Susp and Ox samples for LFMP-1 and LFMP-2 in electrolyte A and B .....	76
Figure 6 : Coin cell batteries performances for LFMP-1 and LFMP-2 in electrolyte A and B.....	77
Figure S1 : Galvanostatic and potentiostatic curves in 1.0M LiClO <sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) for A) LFP B) LMO C) LFMP-1 D) LFMP-2 .....	79
Figure S2 : Galvanostatic and potentiostatic curves in 1.0M LiPF <sub>6</sub> in EC:DMC (1:1) for A) LFP B) LMO C) LFMP-1 D) LFMP-2 .....	80
Figure S3 : Dissolve manganese for samples LFP; LFMP-1; LFMP-2;LMO calculated as Mn content in electrolyte (ppm).....	81
Figure S4 : Lattice parameters from the XRD diffractograms for LFMP-1 and LFMP-2 samples.....	81
Figure S5 : SEM Micrographs of A) LFMP-1 powder and B) LFMP-2 powder .....	82

## Chapitre 3

### Travaux préliminaires

Figure 3.1 : Micrographe des sphères monodisperse de PMMA .....	87
Figure 3.2 : Micrographe du cristal colloïdal formé par les sphères de PMMA.....	88
Figure 3.3 : Schématisation de la réaction sol-gel formant la structure opale inverse de carbone.....	89
Figure 3.4 : Micrographe de l'opale inverse de carbone.....	89
Figure 3.5 : Capacité de décharge et rendement décharge / charge de l'anode de carbone opale inverse .....	90
Figure 3.6 : Micrographe de l'anode de carbone recouverte de poly(oxyde de phénylène).....	91
Figure 3.7 : Voltammétrie cyclique d'une solution 1 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans 0,5 M KCl pour l'électrode de carbone (en noir) et l'électrode de carbone isolée (en rouge).....	92
Figure 3.8 : Schématisation de croissance du film de polypyrrolle au travers de la structure de carbone isolé (3DOM).....	93
Figure 3.9 : Micrographe de l'extérieur (en haut à gauche) et de l'agrandissement de l'intérieur de la batterie (en bas à droite) .....	94
Figure 3.10 : Courbe de décharge de la batterie 3D complète .....	95
<b>Figure de l'article</b>	
Figure 1 : Insertion capacities as a function of A) deposition time at 700°C and B) synthesis temperatures for 60 min. deposition in 1M $\text{LiClO}_4$ in EC:DMC (1:1) .....	102
Figure 2 : Carbon loading on nickel substrate as a function of A) synthesis temperature and B) deposition time .....	104
Figure 3 : SEM micrographs of carbon films, 700 °C / 20-40-60-80 min. (A-B-C-D) .....	105
Figure 4 : <i>d</i> -spacing; crystallite size and # of layers of carbon films calculated from XRD diffractograms, A) 700 °C / 20-40-60-80-100 min. and B) 700-800-900-1000 °C / 60 min. ....	107
Figure 5 : Raman spectra average from mapping A) 700 °C / 20-40-60-80-100 min. B) 700-800-900-1000 °C / 60 min. ....	110

Figure 6 : A) Insertion and deinsertion curves at a C/10 rate for 700°C / 20 min deposition (in black) and 700°C / 40 min (in red). Single headed arrows show cycling sense and double-headed arrow the difference of internal resistance between insertion and deinsertion curves. (Figure S6 for the full range electrochemical profiles) B) Relative capacity of charge discharge curve crossover vs deposition parameters. ....	112
Figure 7 : 700°C / 60 min deposition with and without NiO reduction step A) Insertion capacities and B) Raman spectra average from mapping. ....	115
Figure 8 : 700°C / 60 min. deposition with and without Ar plasma post-treatment A) Insertion capacities B) Raman spectra average from mapping. ....	116
Figure S1 : Insertion capacities at different cycling speed for 2 different battery electrolytes .....	119
Figure S2 : Mean displacement of the solubilized carbon in the nickel foil as a function of time and temperature. (Black dotted line represents the actual thickness of the nickel foil) .....	120
Figure S3 : Carbon loading on nickel foil as a function of the deposition temperature. The theoretical values are solely based on the maximum amount of carbon dissolved in the nickel structures according to equation 1 .....	121
Figure S4 : SEM; AFM; Optic microscopy; Raman (D/G ratio and 2D center) mapping for the 700°C deposition .....	122
Figure S5 : SEM; AFM; Optic microscopy; Raman (D/G ratio and 2D center) mapping for the 60 min. deposition .....	124
Figure S6 : XPS survey and high resolution scans deconvolutions for carbon and oxygen. (700°C) .....	128
Figure S7 : Insertion and deinsertion curves at a C/10 rate for A) 700°C / 20 min B) 700°C / 40min C) 700°C / 60 min D) 700°C / 60 min E) 700°C / 100 min F) 800°C / 60 min G) 900°C / 60 min H) 1000°C / 60 min .....	129
Figure S8 : Number of charges per area attributed to the SEI formation calculated with the irreversible capacity in the first 5 cycles of the respective batteries .....	130
Figure S9 : SEM; AFM; Optic microscopy; Raman (D/G ratio and 2D center) mapping for the No reduction and plasma treated samples .....	131

## Travaux supplémentaires

- Figure 3.11 : Positionnement des substrats de nickel en fonction de la provenance du débit dans le four tubulaire lors de la synthèse des films minces de graphène multicouches ..... 133
- Figure 3.12 : Masse de carbone obtenue pour 8 positions différentes dans le four tubulaire pour trois essais de la même synthèse..... 133
- Figure 3.13 : Capacité en fonction de la vitesse de cyclage pour chacun des trois essais de la même synthèse ..... 135
- Figure 3.14 : Masse par surface de carbone en fonction du ratio d'hydrogène/Éthylène pour un dépôt de 20 minutes à 700 °C (La ligne est un guide pour l'oeil)... 136
- Figure 3.15 : A) Capacités en fonction du nombre de cycles pour différentes vitesses de cyclages B) Micrographe (Film de carbone sur nickel ( $0,45\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )).... 137
- Figure 3.16 : A) Capacités en fonction du nombre de cycles pour différentes vitesses de cyclages B) Micrographe (Film de carbone sur mousse nickel)..... 138

## Chapitre 4

### Figure du manuscrit

- Figure 1 : Electrodeposition on carbon electrode resonator A) Cyclic voltammogram for 20 cycles at  $50\text{mVs}^{-1}$  B) simultaneous EQCM measurements. (1: resting period, 2: first cycle, 3: subsequent cycles) ..... 148
- Figure 2 : A) AFM micrograph and B) Profile of a scratch in the polymer on carbon electrode resonator. .... 149
- Figure 3 : Cyclic voltammograms at  $50\text{mVs}^{-1}$  of insulated carbon resonator in 10mM MPT in EC:DMC (1:1) A) of bare (1) and insulated CR electrode (2) and B) magnification of cyclic voltammograms of the insulated CR electrode at 50-100-150-200  $\text{mVs}^{-1}$  in 10 mM MPT in EC:DMC (1:1) ..... 151
- Figure 4 : A) SEM micrographs of the separator film atop a CR electrode B) Zoomed portion of the film with pinholes examples within the white circles..... 152
- Figure 5 : EIS on carbon resonator in 10 mM MPT in EC:DMC (1:1) A) Bare CR electrode with associated equivalent circuit and B) Insulated CR electrode with associated equivalent circuit. (solid line: simulated data)..... 153

Figure 6 : Discharge capacity (Squares) and efficiency (circles) as a function of the number of cycles and speed for non-insulated MLG electrode (hallow) and insulated MLG electrode (full).....	155
Figure 7 : Cyclic voltammograms in 10mM MPT in 1M LiClO <sub>4</sub> EC:DMC at 25mVs <sup>-1</sup> (1:1) A) of bare MLG electrode B) insulated MLG electrode before cycling and C) insulated MLG electrode after cycling .....	156
Figure 8 : Cyclic voltammogram of bare GC electrode (A) and insulated GC electrode (B) in a 10mM MPT in 1M LiClO <sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) solution.....	157
Figure 9 : Electrochemistry of LiFePO <sub>4</sub> cathode film in contact with GC insulated electrode in 1M LiClO <sub>4</sub> EC:DMC (1:1) A) Cyclic voltammetry at 1mVs <sup>-1</sup> B) Charge and discharge at constant current at a C/10 rate .....	158
Figure S1 : A) Cyclic voltammetry of 10 mM MPT in 1M LiClO <sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) .....	161
Figure S2 : Optical microscopy of RC electrode surface analyzed with atomic force microscopy .....	161

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
<b>Chapitre 1 Introduction</b>	
1.1	Liste des techniques et des interprétations utilisées dans le cadre de la thèse ..... 27
1.2	Méthodes de spectroscopie selon le type de radiation électromagnétique .... 28
<b>Chapitre 2</b>	
<b>Tableau de l'article</b>	
1	Final ions concentrations for reconstituted samples ..... 69
<b>Chapitre 3</b>	
<b>Tableau de l'article</b>	
S1	Comparison of electrochemical results of a series of similar research paper related to this study ..... 118
S2	Minima and maxima for the D/G ratio and 2D center and # of graphene layers in the crystallites for the 700 °C deposition ..... 123
S3	Minima and maxima for the D/G ratio and 2D center and # of graphene layers in the crystallites for the 60 min. deposition n ..... 125
S4	Angle $2\Theta$ , FWHM, d-spacing, calculated crystallite size and # of layers from the X-ray diffractograms ..... 127
S5	Carbon and oxygen values obtained by XPS ..... 128
S6	Minima and maxima for the D/G ratio and 2D center and # of graphene layers in the crystallites for the No reduction and plasma treated samples . 132

**Travaux supplémentaires**

3.2	Résultats obtenus par XRD pour 2 échantillons de chacun des trois essais de la même synthèse .....	134
-----	--	-----

**Chapitre 4****Tableau de l'article**

1	Experimental diffusion for bare and insulated electrodes (Calculated with cyclic voltammetry <sup>a)</sup> and EIS <sup>b)</sup> .....	154
---	--	-----

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

a	Activité d'une espèce oxydée ou réduite
A	Ampère
A	Aire (cm <sup>2</sup> )
AAS	Spectroscopie d'absorption atomique
AFM	Microscopie à force atomique
C	Coulomb (A s)
C	Concentration (mol/dm <sup>3</sup> )
D	Coefficient de diffusion de l'espèce électro-active (cm <sup>2</sup> /s)
E	Potentiel électrochimique (V)
E°	Potentiel standard du couple redox vs ESH (V)
EAS	Spectroscopie d'émission atomique
E <sub>c</sub>	Énergie cinétique (J)
E <sub>L</sub>	Énergie de liaison (J)
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ESH	Électrode standard d'hydrogène

F	Constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )
g	Gramme
G	Énergie libre de Gibbs (J)
GFAAS	Spectroscopie d'absorption atomique à four graphite
h	Heure
<b>h</b>	Constante de Plank ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ )
I	Courant (A)
IR	Spectroscopie infrarouge
J	Joules
kg	Kilogramme
LFP	$\text{LiFePO}_4$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
M	Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )
MEB	Microscopie électronique à balayage
n	Nombre de mol
NCA	$\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$
NMC	$\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$
R	Constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

s	Seconde
SEI	Interphase solide-électrolyte
T	Température (Kelvin)
UV	Spectroscopie ultraviolette
$\nu$	Fréquence de la radiation (s)
$v$	Vitesse de balayage (V/s)
V	Volt
XPS	Spectrométrie de photoélectron induit par rayon X
XRD	Diffraction à rayon X

## RÉSUMÉ

Hydro-Québec participe au développement économique québécois depuis plus de 70 ans. Depuis quelques années, l'électrification des transports est devenue une priorité pour la société d'État et le gouvernement québécois. En effet, l'enjeu est important et permettrait de créer des emplois, diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>, la consommation de pétrole et ainsi garder les sommes d'argent à l'intérieur du territoire québécois. La technologie de batteries lithium-ions est au cœur de ce développement. Cependant, les coûts et les performances de celles-ci sont encore loin des demandes exigées afin de satisfaire le grand public. Il est donc impératif d'améliorer les performances de la technologie présentement sur le marché. Il y a trois grands paramètres majeurs qui doivent être perfectionnés. Le premier est l'augmentation de l'énergie spécifique. Cette amélioration doit absolument provenir de la synthèse de nouveaux matériaux ayant des capacités et des potentiels standard plus élevés. Le deuxième paramètre est la puissance spécifique de ces matériaux. Afin d'obtenir une puissance accrue dans une batterie lithium-ion, il est nécessaire d'améliorer la vitesse ou la distance de diffusion du lithium. Il y a plusieurs options possibles tel que l'amélioration de la diffusion à l'intérieur même du matériau actif, la diminution de la taille des particules ou augmenter la surface de contact et diminuer la distance entre les deux électrodes. Le dernier paramètre est certainement l'abaissement des coûts des matériaux dans une batterie. Cela peut être atteint en diminuant la masse des matériaux inactifs, en utilisant des synthèses plus efficaces pour les matériaux actifs et trouver de nouveaux matériaux actifs moins coûteux.

Il y a deux grands vecteurs de recherche associés à cette thèse qui sont en accord avec les trois grands paramètres majeurs qui doivent être améliorés.

Le premier volet, plus analytique, est en parallèle avec le premier paramètre qu'est l'augmentation de l'énergie spécifique. Un nouveau matériau de cathode à énergie spécifique élevé a été développé par notre partenaire industriel. Deux LiFe<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,7</sub>PO<sub>4</sub> (LFMP) provenant de différentes méthodes de synthèse ont été fournis. Il a été démontré que les matériaux de batteries lithium-ion contenant du manganèse tel que le LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) sont enclins à se dissoudre dans l'électrolyte de batterie. Quelques études ont publié des travaux sur la dissolution du LFMP, mais aucune n'avait démontré une attention envers la possibilité d'interférences et aussi l'intervalle de confiance des résultats obtenus. Il était donc nécessaire de développer une méthode sans interférences et validée afin d'établir un protocole d'évaluation de la dissolution des matériaux de cathodes, ce qui n'avait jamais été fait dans la

littérature. Cette méthodologie a permis de déterminer les paramètres critiques influençant la dissolution des matériaux. Les travaux sont présentés dans le chapitre 2.

Le deuxième volet de la thèse concerne les deux autres paramètres d'amélioration que sont l'augmentation de la puissance spécifique et la diminution des coûts. Le concept de batterie 3D permet une augmentation de la surface ainsi que la diminution de la distance entre les électrodes qui ont un impact direct avec la puissance. De plus, les techniques de synthèse utilisées sont choisies avec l'optique de diminution des matériaux inactifs afin de minimiser les coûts de production. Le plan global de cette synthèse est constitué de trois étapes. La première est de fabriquer une anode de carbone ayant une configuration 3D poreuse. Ensuite, cette anode sera isolée électriquement par un séparateur. Finalement, la structure de carbone poreux et isolé sera infiltrée par un matériau de cathode afin de compléter le dispositif 3D.

Un film mince de carbone sans ajout de matériaux inactif (agent liant ou agent conducteur) a été évalué en tant qu'anode. Le nouveau type de carbone, le graphène multicouche a été synthétisé avec la technique de déposition de vapeur chimique. (CVD) L'analyse systématique des paramètres de synthèse (température et temps de dépositions) a permis l'optimisation du matériau. Les résultats électrochimiques obtenus sont équivalents ou supérieurs lorsque comparés à des structures similaires dans la littérature. Les travaux sont présentés au chapitre 3.

Un nouveau séparateur d'épaisseur nanométrique ( $< 500\text{nm}$ ) pour les batteries lithium-ion a été développé. En utilisant le greffage électrochimique et l'anode de carbone comme électrode de travail, il a été possible de fixer le séparateur directement sur cette dernière. Le séparateur inhibe le transfert de charge et permet la diffusion ionique du lithium vers la structure de carbone en ayant un impact mineur sur les résultats électrochimiques. Les travaux sont présentés au chapitre 4.

La dernière étape afin d'obtenir la batterie 3D complète est l'infiltration du matériau de cathode à l'intérieur de l'anode de carbone isolé. Cette partie est encore en évaluation et pas assez développée pour l'ajouter à la thèse.

**Mots Clés :** Batterie lithium-ion; Phospho-olivine; Dissolution du manganèse; Batterie 3D; Carbone; Graphène multi-couches; Électrode négative; Électro-greffage; Diazonium; Séparateur électronique; Nano-matériaux

# CHAPITRE I

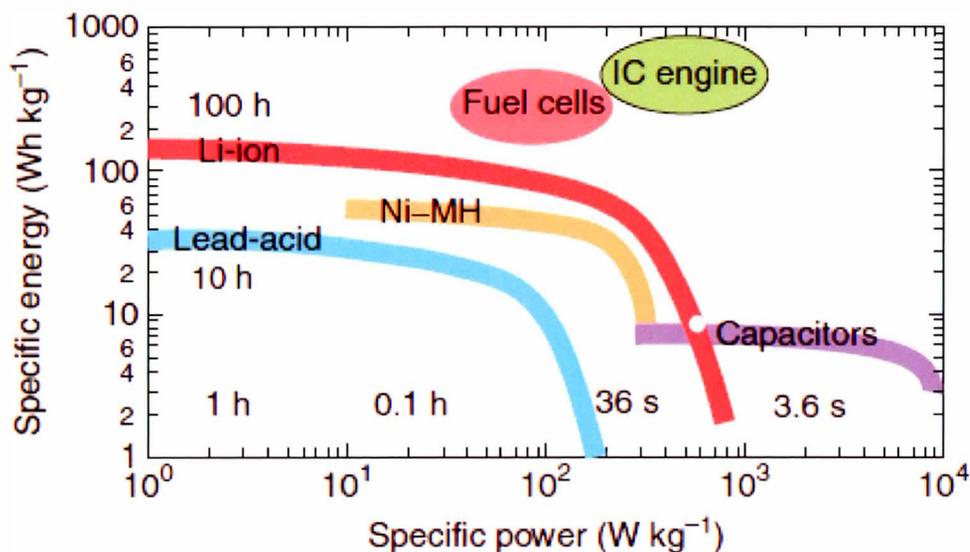
## INTRODUCTION

### 1.1 Énergie primaire

La consommation mondiale d'énergie primaire a atteint un nouveau sommet pour l'année 2016. (Global, 2016) À l'exception de 2009, attribuable à la crise économique asiatique et russe, la consommation est en constante augmentation annuellement depuis 1990. (Global, 2016) Cette croissance est grandement associée à l'émergence économique des pays en voie de développement tels que la Chine et l'Inde. (Asif et Muneer, 2007) La problématique est que cette consommation est principalement constituée de sources d'énergie non renouvelable telles que le charbon, le pétrole ainsi que le gaz naturel. Les réserves de ces sources d'énergie diminuent à un rythme alarmant en plus de libérer du dioxyde de carbone ce qui contribue au réchauffement planétaire. (Asif et Muneer, 2007; Dorian *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2015) Il y a donc un besoin urgent de valoriser, développer et d'utiliser les énergies renouvelables telles que solaire ou éolienne. Malgré leur source peu coûteuse et abondante, il y a un aspect majeur ralentissant ces deux technologies. Cet aspect est le manque de contrôle sur la période de production et de consommation de ces énergies. Contrairement aux hydrocarbures qui produisent de l'énergie sur commande lors de leurs combustions, les énergies solaire et éolienne varient selon les vents et le temps d'ensoleillement disponible pour un site bien précis. Afin de remédier à ce problème majeur, le développement d'une unité de stockage permettant d'accumuler et fournir l'énergie secondaire telle que l'électricité provenant des sources renouvelables est nécessaire.

## 1.2 Unité de stockage d'énergie

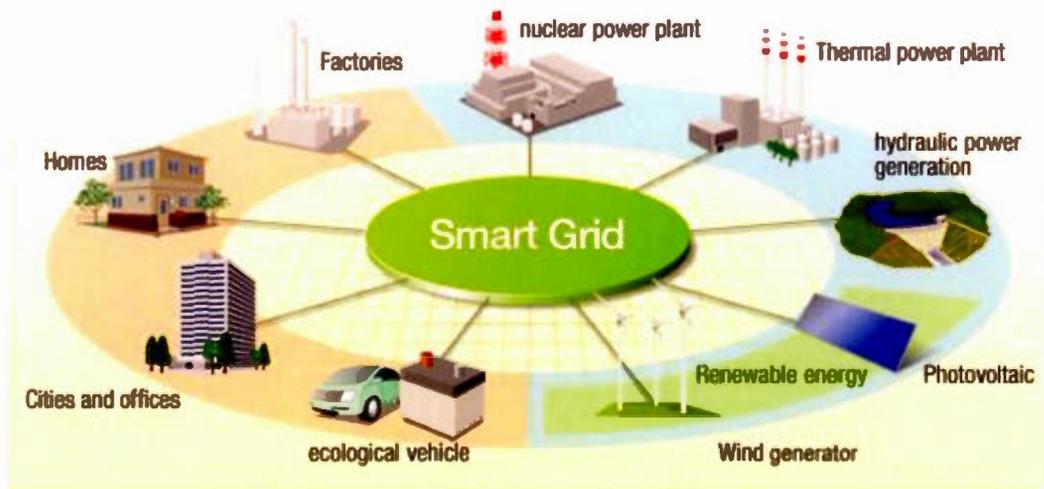
Il existe plusieurs types de technologies pouvant fournir de l'énergie sur demande. Les deux principaux procédés pour libérer cette énergie sont de type chimique ou électrique. La combustion des hydrocarbures est un excellent exemple du type chimique. Pour les procédés électriques, il a deux types de processus traités dans cette thèse. Le premier électrochimique (batteries) implique un transfert de charge et le deuxième qui est électrostatique (condensateur), une accumulation de charge. Dans le but d'évaluer les performances des diverses technologies de stockage, un outil indispensable est le diagramme de Ragone. Ce type de diagramme présente les résultats considérant deux paramètres essentiels pour la comparaison des diverses technologies. Typiquement, l'abscisse est la puissance spécifique qui représente la quantité maximale d'énergie que le dispositif est capable de fournir sur une période de temps précise. En ce qui concerne l'ordonnée, l'énergie spécifique est présentée et elle représente l'énergie totale que le dispositif peut fournir au circuit externe. À titre d'exemple, la puissance spécifique peut être comparée à un débit et l'énergie spécifique au réservoir fournissant ce débit. La figure 1.1 représente un diagramme de Ragone contenant diverses technologies telles que les batteries, condensateur, piles à combustible et les moteurs à combustion.



**Figure 1.1** : Diagramme de Ragone pour diverses technologies de stockage d'énergie (Kurzweil et Brandt, 2009)

En considérant les résultats présentés dans la Figure 1.1, il est clair que la technologie la plus performante lorsque l'on considère la puissance et l'énergie spécifiques est le moteur à combustion. Cependant, de nouvelles technologies émergentes telles que les batteries lithium-ion et les condensateurs électrochimiques démontrent des performances suffisantes pour certaines applications. (Akinyele et Rayudu, 2014) De plus, elles sont efficaces pour emmagasiner l'électricité produite par les énergies renouvelables. Tranquillement, un mouvement mondial se tourne vers les batteries lithium pour plusieurs applications telles que les voitures, cellulaires et même des fermes solaires. (Nitta *et al.*, 2015) Un des leaders dans ce domaine est incontestablement Tesla qui avec les batteries lithium-ions développe depuis plusieurs années la voiture électrique. (Tesla, 2017) Tout récemment, leur commercialisation du "Powerwall" permet d'emmagasiner l'énergie solaire dans le jour et de la réutiliser lorsque le besoin nécessaire et donc donner une autonomie énergétique aux particuliers. (Tesla, 2017) Plus récemment, des fermes solaires ont

été mises en place leur permettant de subvenir à leur consommation énergétique. (Tesla, 2017) De cette façon, l'impact environnemental est diminué pour leur production de voiture électrique. Plus près de nous, le gouvernement québécois impose maintenant des quotas au manufacturier automobile pour promouvoir la vente de véhicule électrique ainsi que des subventions au particulier. (Québec, 2017) Il y a aussi un programme pour promouvoir l'électrification des transports dans lequel il vient d'investir 8,6 millions pour le développement d'autobus électrique. (Québec, 2017) Cependant, l'autonomie et la vitesse de recharge fournies par les batteries lithium-ion ne sont pas encore compétitives lorsque comparées aux hydrocarbures. Il est donc impératif de continuer le développement de ce genre de technologie dans le but de remplacer en majeure partie les moteurs à combustion. Les récents développements de Samsung permettraient d'avoir une autonomie de 500 km en seulement 20 minutes de recharge ce qui commence grandement à être compétitif. (Samsung, 2017) Le réseau intelligent "smart grid" est une optimisation de la production et de la consommation de l'énergie. En combinant les technologies énergétiques propres (solaire, éolien, hydroélectrique, thermique) avec les unités de stockage (batterie, condensateur) il sera possible de minimiser les pertes et ainsi maximiser la distribution vers les habitations et les voitures électriques tout en étant autosuffisant. (voir Figure 1.2)



**Figure 1.2 :** Illustration d'un système intelligent démontrant la connexion entre les énergies renouvelables, les industries et les particuliers (Hitachi, 2017)

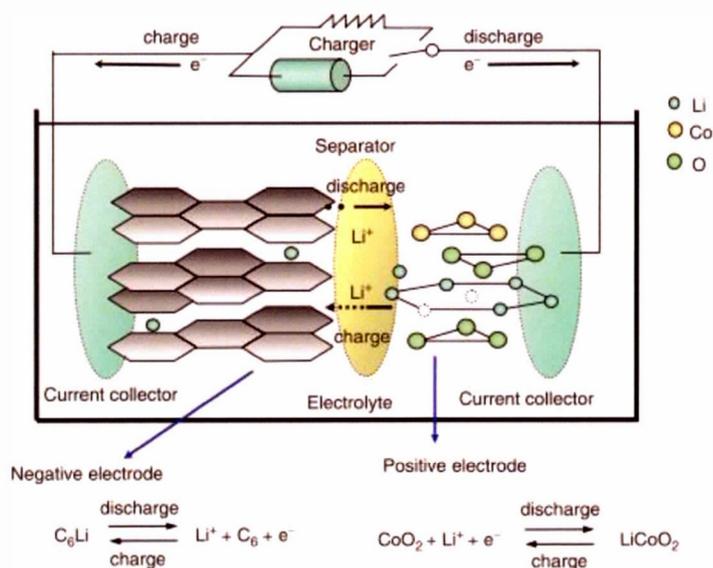
### 1.3 Technologie lithium-ion

La technologie lithium est apparue dans les années 70 sous forme d'une batterie primaire, c'est-à-dire non rechargeable. (Yamaki, 2009) Ce type de stockage démontrant une haute densité énergétique a rapidement été développé pour obtenir un système rechargeable. C'est au début des années 90 que la batterie lithium-ion rechargeable a été commercialisée par Sony. (Yamaki, 2009) À titre de comparaison, elle avait une densité énergétique 2,9 fois plus grande que la batterie nickel-cadmium pouvait être rechargée 1200 fois et surpassait au niveau de la sécurité les autres types de batteries lithium sur le marché. (Yamaki, 2009) Leur composition révolutionnaire est confectionnée d'une électrode négative de carbone, un électrolyte organique, un

polymère comme séparateur électrique et le  $\text{LiCoO}_2$  comme électrode positive. (Yamaki, 2009)

### 1.3.1 Principes et fonctionnement

Il y a quatre composantes majeures permettant le fonctionnement d'une pile. Tout d'abord les matériaux dits actifs dans lesquels l'insertion de l'ion lithium est possible. Ils forment les deux électrodes, la négative (l'anode) et la positive (cathode). Ces deux électrodes sont isolées physiquement par un séparateur électrique poreux. Afin d'assurer le transport des ions, les trois composantes baignent dans un électrolyte organique ayant une forte concentration ionique. Une représentation d'un tel système est schématisée à la Figure 1.3.



**Figure 1.3** : Mécanisme de fonctionnement d'une batterie lithium-ion (Yamaki, 2009)

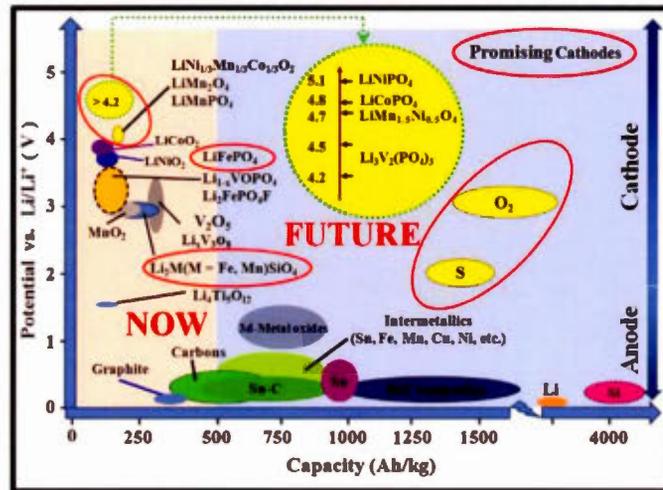
Les ions lithium se déplacent de l'électrode négative vers la positive lors de la décharge et ce processus est réversible pour permettre la recharge du système de stockage. Ce type de système est couramment nommé "rocking chair", car il est possible de répéter le mouvement des ions pour plusieurs cycles ce qui rappelle le mouvement d'une chaise berçante. Le transport ionique entre les électrodes est possible grâce à l'électrolyte organique. Les matériaux actifs permettent l'intercalation des ions lithium sans affecter l'intégrité structurale cristalline des composés d'insertion. Cette réaction est de type faradique, car il y a un changement de degré d'oxydation pour compenser l'augmentation ou diminution de la charge totale due au mouvement du lithium. Les équations d'oxydoréduction pour la pile carbone /  $\text{LiCoO}_2$  sont présentés dans la figure 1.3. Les électrons nécessaires pour équilibrer les charges sont transportés par le circuit externe, car le séparateur et l'électrolyte placés entre les deux électrodes sont des isolants électriques. Le courant créé permet l'utilisation de l'énergie emmagasinée dans la batterie. Il y a deux facteurs importants à considérer afin de déterminer l'énergie disponible dans une batterie. Le premier est la capacité qui représente le nombre d'électrons disponibles pour le transfert de charge entre les deux électrodes par unité de masse ou de volume. Cette capacité est exclusive pour chaque composé d'insertion et peut être calculée selon le nombre d'électrons impliqués dans la réaction ( $n$ ), la masse molaire ( $M$ ) et la constante de Faraday ( $F$ ) tel que décrit dans l'équation 1.1 ci-dessous.

$$\text{Capacité} = n \frac{F}{M} = \text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1.1)$$

Le deuxième facteur correspond à l'énergie potentielle des électrons. Plus que la différence de potentiel ( $\Delta E$ ) est grande entre les deux composés actifs des électrodes positives et négatives, plus l'énergie de l'électron impliqué dans le processus est grande. Ce nouveau paramètre lorsque combiné à la capacité permet de calculer l'énergie spécifique du système de stockage tel que présenté dans l'équation 1.2 ci-dessous.

$$\text{Énergie spécifique} = \Delta E \times \text{Capacité} = (V) \times (\text{Ah kg}^{-1}) = \text{Wh kg}^{-1} \quad (1.2)$$

Plusieurs matériaux ont été développés, étudiés et utilisés dans des systèmes de stockage de batteries lithium-ion. Plusieurs matériaux disponibles commercialement et en développement sont présentés dans le schéma de la figure 1.4.



**Figure 1.4** : Matériaux d'électrodes en fonction de leurs potentiels électrochimique et capacités pour les batteries lithium-ion. (Xu *et al.*, 2013)

### 1.3.2 Électrode négative (Anode)

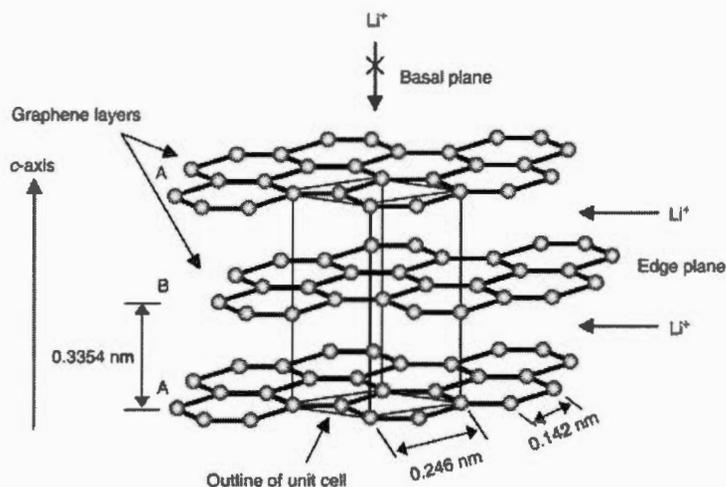
#### 1.3.2.1 Lithium métallique

Dans les premières générations de batteries lithium, l'électrode négative était composée uniquement de lithium métallique. Le composé était un choix naturel ayant une capacité théorique de  $3861 \text{ Ah kg}^{-1}$  ainsi qu'un potentiel négatif de  $-3,0 \text{ V}$  vs ESH qui sont deux paramètres importants lors du choix de l'anode. (Kanamura, 2009) Ayant de bonnes performances pour les batteries primaires, c'est-à-dire non rechargeables, le lithium métallique a été utilisé pour le développement de système rechargeable vers la fin des années 80. Cependant, des problèmes de sécurité sont survenus. La formation de dendrites à la surface du lithium métallique provoque de

courts circuits résultants à un emballement thermique. Le problème a été corrigé par Sony au début des années 90 avec l'introduction du carbone graphitique comme anode. (Yamaki, 2009)

### 1.3.2.2 Structures de carbone

Plusieurs propriétés intrinsèques du carbone font de ce matériau un excellent candidat pour l'anode. Premièrement, son potentiel électrochimique est très près de celui du lithium métallique comme démontré dans la figure 1.4. La structure cristallographique permet l'insertion des ions lithiums par le plan perpendiculaire aux couches de graphène superposées communément appelé plan de base. (Figure 1.5)



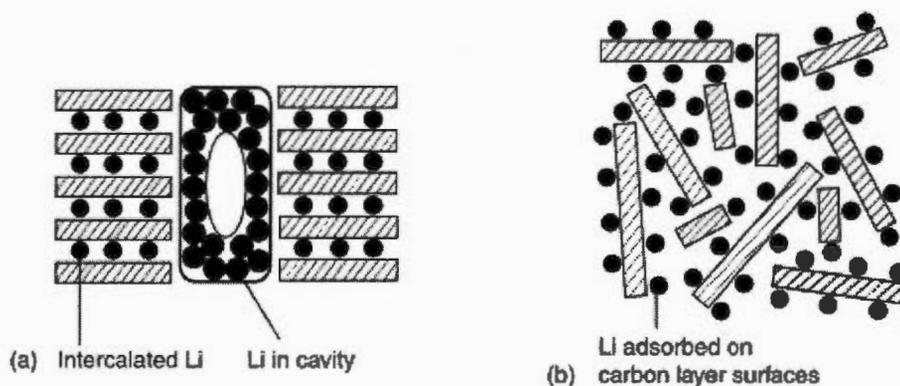
**Figure 1.5 :** Structure cristallographique du carbone graphitique (Inaba, 2009)

L'espace disponible entre les couches permet la stabilisation des ions lithium sous une forme quasi métallique d'une façon réversible dans un ratio de six pour un carbone lithium. (voir Équation 1.3)



Le carbone graphitique possède une capacité théorique de  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$  et démontre une excellente cyclabilité grâce à un faible changement de volume ( $\approx 10\%$ ) le long de l'axe  $c$ . (Abe, 2009; Inaba, 2009) Cependant, le choix de l'électrolyte est essentiel, car il a été démontré que l'utilisation du propylène carbonate provoque une délamination des couches de graphène et mène à une perte de capacité. (Abe, 2009; Inaba, 2009) Une autre caractéristique importante lors du choix de l'électrolyte est la formation de l'interphase électrolyte solide (SEI). Cette réaction secondaire est observée majoritairement lors de la première insertion du lithium dans le graphite. (Abe, 2009; Inaba, 2009) Une réduction des solvants organiques composés de carbonates à la surface du graphite forme cette SEI. Cette réaction est responsable de la capacité irréversible initiale, mais elle est cruciale au fonctionnement de ce type d'anode. (Abe, 2009; Inaba, 2009) Malgré la perte de capacité, cette couche est nécessaire et permet de protéger le carbone pour les cycles subséquents.

Dans le but de compétitionner avec le carbone graphitique, plusieurs autres types de carbone ont été développés. Une première classe est les carbones non graphitiques, dénommés carbone mou et carbone dur. Ces types de carbones sont formés à partir de précurseur organique chauffé à haute température (entre  $500\text{-}2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (Abe, 2009; Inaba, 2009) Il a été démontré qu'il y a une corrélation entre la température de synthèse et la capacité de ces matériaux. Lorsque la température de synthèse est en dessous de  $900^\circ\text{C}$ , il est possible d'obtenir une capacité supérieure à la théorique allant jusqu'à  $900 \text{ mAh.g}^{-1}$ . (Abe, 2009; Inaba, 2009) Cette capacité additionnelle peut être expliquée avec le modèle de cavité et celui du château de cartes qui propose une absorption du lithium à la surface du carbone. (Figure 1.6) (Abe, 2009; Inaba, 2009)



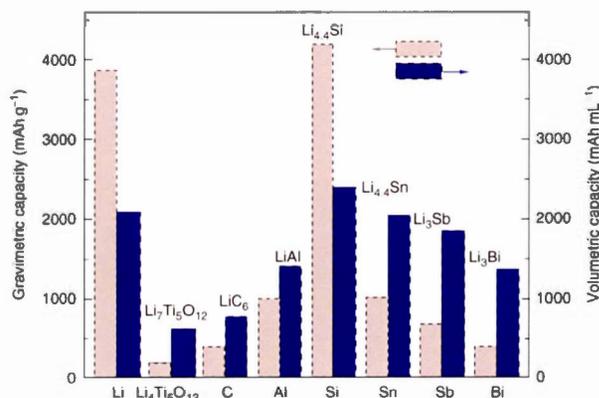
**Figure 1.6 :** Schéma des modèles a) de cavité et b) du château de cartes expliquant la capacité additionnelle comparée à la théorie pour les carbones non graphitiques (Abe, 2009)

Malgré une capacité supplémentaire très intéressante, ce type de matériaux présente plusieurs autres problèmes tels qu'une haute capacité non réversible sur le premier cycle, une faible cyclabilité, une haute réactivité envers l'humidité et la majorité de la capacité se situe très près de du potentiel du lithium ce qui peut mener à la formation de lithium métallique. (Abe, 2009; Inaba, 2009)

La prochaine génération d'anode pourrait bien être en association avec l'émergence des nanocarbone tels que les nanotubes et le graphène. (Hassoun et Scrosati, 2015; Nitta *et al.*, 2015) Ce type de matériaux fait l'objet de recherche approfondie sur une multitude de champs d'expertise grâce à leurs propriétés électroniques exceptionnelles. En ce qui concerne la commercialisation, leurs coûts de production sont encore trop élevés même s'ils démontrent de bonnes performances. Cependant, il est nécessaire de continuer de développer de tels matériaux afin de faire avancer la technologie de batteries pour en faire un leader au niveau de la conversion d'énergie.

### 1.3.2.3 Autres alliages de lithium

Autres que le carbone, plusieurs autres éléments peuvent former des alliages avec le lithium ce qui donne une multitude de possibilités pour de nouveaux matériaux d'anode. Les candidats les plus prometteurs sont le bismuth, l'étain, l'antimoine, l'aluminium et le silicium. (Goriparti *et al.*, 2014; Nitta *et al.*, 2015; Yang, et Wang, 2009) La première caractéristique intéressante est leur potentiel opérationnel qui se situe habituellement entre 0 et 1,0V vs Li/Li<sup>+</sup>. Cependant, leurs capacités gravimétriques et volumétriques sont les aspects les plus intéressants pour ces alliages. Comme présenté à la figure 1.7, les capacités de ces composés sont égales ou nettement supérieures au carbone graphitique.



**Figure 1.7:** Capacités gravimétriques et volumétriques théoriques de plusieurs matériaux d'anode pour la pile lithium-ion (Yang, J. et Wang, 2009)

Malgré des performances électrochimiques intéressantes et même supérieures au lithium métallique, le plus grand problème lié à ces composés est le changement de volume lors de la formation de l'alliage avec le lithium. L'expansion se situe entre

100 et 300% selon l'alliage et peut causer une perte de contact entre les particules, fusion entre particules, fissures et même jusqu'à la pulvérisation ce qui mène à une perte de capacité ainsi qu'une faible cyclabilité. (Nitta *et al.*, 2015; Yang, J. et Wang, 2009) La stratégie pour contrer ou minimiser l'impact du changement de volume est de réduire la taille des particules ou d'encapsuler les particules de matériaux conducteurs tels que le carbone. Cependant, de tels procédés peuvent créer de nouveaux problèmes comme la diminution de la taille de particules qui augmente la réduction de l'électrolyte pour former la SEI. De plus, le coût de production peut être grandement augmenté pour former ces composés et ne permet pas de compétitionner avec le carbone d'un point de vue commercial.

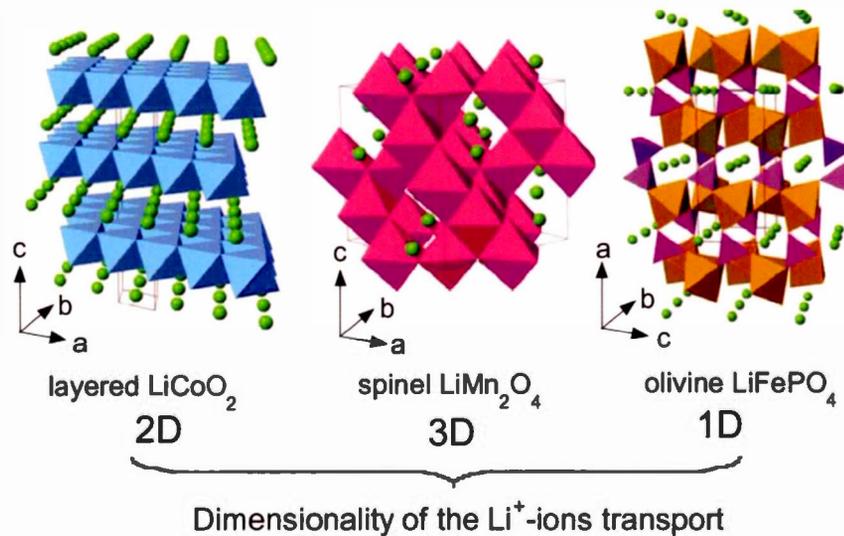
#### 1.3.2.4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Le matériau d'intercalation  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) a été initialement présenté comme un matériau de cathode pour la pile lithium-ion. (Noguchi, 2009) Un faible potentiel opérationnel d'environ 1,5V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  et rapidement fait de lui un mauvais candidat pour cette application. L'avantage majeur de ce composé de type spinelle se situe au niveau de l'expansion lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium qui est quasi nul. (Ariyoshi et Ohzuku, 2009; Noguchi, 2009; Yang, J. et Wang, 2009) Cette caractéristique permet une stabilité de la rétention de capacité ainsi qu'au niveau de la cyclabilité. Un autre avantage lorsqu'utilisé comme anode est le potentiel élevé permettant une diminution des réactions parasites avec les carbonates dans l'électrolyte. En combinant le LTO avec le  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), un matériau de cathode démontrant une structure et des caractéristiques similaires au LTO, un groupe de chercheurs ont obtenu un dispositif capable de retenir 95% de sa capacité après 30 000 cycles lors d'une utilisation à haute puissance. (Zaghib *et al.*, 2011)

### 1.3.3 Électrode positive (Cathode)

#### 1.3.3.1 Oxydes métalliques lithiés de type lamellaire

L'oxyde de cobalt lithié ( $\text{LiCoO}_2$ ) est assurément le plus grand succès commercial pour la technologie lithium-ion à ce jour. Introduit au début des années 90 par Sony, la combinaison carbone /  $\text{LiCoO}_2$  réglait les problèmes de sécurité liés à l'emballage thermique due à l'utilisation de l'anode de lithium métallique. La structure cristallographique lamellaire de l'oxyde métallique permet une diffusion des ions lithium sur deux dimensions (voir figure 1.8) et démontre une bonne cyclabilité ainsi qu'une puissance acceptable. (Arai et Hayashi, 2009)



**Figure 1.8** : Structures cristallines démontrant les trois types de structures majeures ainsi que l'orientation de la diffusion du lithium pour des matériaux de cathode commercial. (Julien *et al.*, 2014)

Malgré une capacité théorique de  $274 \text{ mAhg}^{-1}$ , il n'est pas possible d'oxyder le matériel plus de la moitié ( $140 \text{ mAhg}^{-1}$ ) à  $3,7 \text{ V vs Li/Li}^+$  pour des raisons de sécurité. Lorsque la délithiation surpasse cette limite, la structure cristalline devient instable. Ce phénomène est dû au recouvrement entre l'énergie des orbitales de la  $t_{2g}$  du couple

redox  $\text{Co}^{3+/4+}$  et la  $2p$  de l'oxygène. Les électrons supplémentaires à la demi-lithiation du  $\text{LiCoO}_2$  possèdent une énergie similaire à l'orbitale  $2p$  de l'oxygène ce qui permet la liaison entre deux oxygènes résultant à la formation de  $\text{O}_{2(g)}$ . (Figure 1.9) (Chebiam *et al.*, 2001; Goodenough, 2009) De plus, les coûts de production élevés de ce matériel ainsi que la toxicité du cobalt pour l'environnement sont d'autres désavantages non négligeables qu'il faut tenir compte lors du développement de matériaux de batterie. Dans le but d'améliorer les faiblesses d'un tel matériau, la première intuition est de garder le type de structure cristalline, mais de changer le métal de transition. La substitution du cobalt pour le nickel ou le manganèse, des métaux moins toxiques pour l'environnement, est une excellente idée, car elle permet d'augmenter le potentiel redox ce qui règle le problème de recouvrement orbitaire et augmente la densité énergétique. (voir Figure 1.9) (Chebiam *et al.*, 2001)

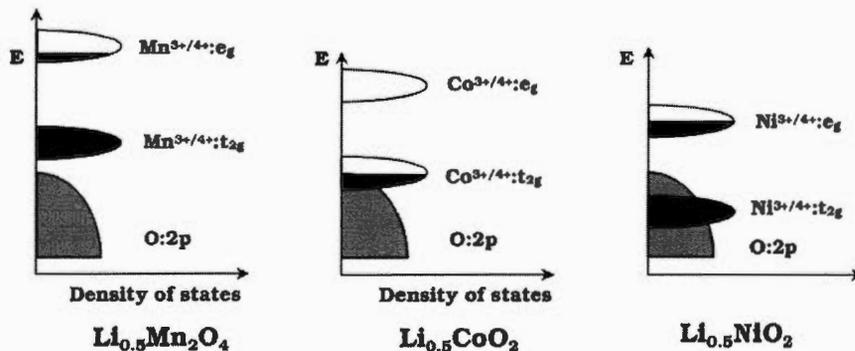
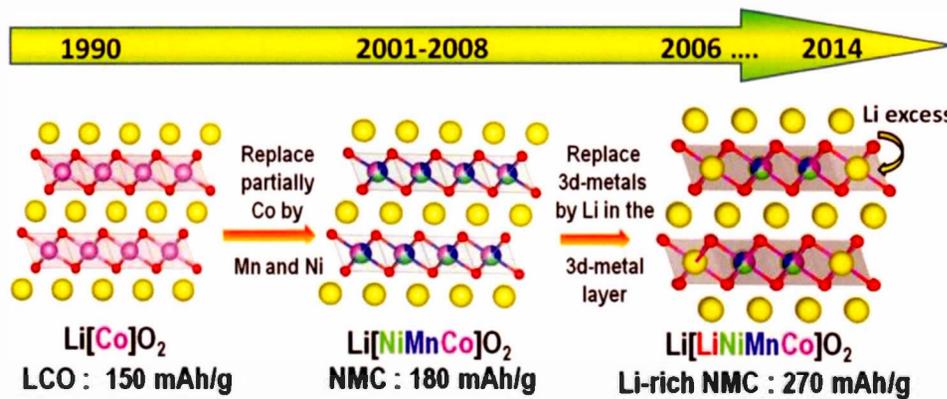


Fig. 4. Comparison of the energy diagrams of  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ , and  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

**Figure 1.9** : Diagrammes des densités énergétiques pour le  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$  et le  $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$  (Chebiam *et al.*, 2001)

Malgré une capacité supérieure pour le  $\text{LiNiO}_2$  la migration de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  dans les sites vacant du  $\text{Li}^+$  lors de la désinsertion provoque un changement structural menant à une perte de capacité et ainsi une faible cyclabilité. (Kanno, 2009; Makimura et

Ohzuku, 2009) Similairement, une perte de capacité et ainsi une faible cyclabilité sont obtenues pour le composé isostructural de manganèse ( $\text{LiMnO}_2$ ) dû à un changement de la forme lamellaire à spinelle qui est non-réversible. (Goodenough, 2009; Liu, *et al.*, 2009; Makimura et Ohzuku, 2009; Yoshio et Noguchi, 2009) Ces découvertes ont mené à la génération suivante d'oxyde métallique lamellaire contenant un mélange de deux ou plusieurs métaux de transition. Cette approche permet de profiter de certains avantages tels que la stabilité de l'octaèdre cobalt / oxygène, du potentiel redox élevé du nickel et minimiser les désavantages tels que la toxicité et le coût du cobalt. De ces recherches, deux matériaux ont émergé démontrant d'excellentes performances électrochimiques en termes de capacité, puissance et cyclabilité. La première famille sont les  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$  (NCA) avec une capacité réversible de  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour le  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}]\text{O}_2$  et une rétention de  $150 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour le  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,09}]\text{O}_2$ , lorsque chargé et déchargé sur une période de 6 minutes. (Rozier et Tarascon, 2015) La deuxième est celle des  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  (NMC) qui démontrent des performances semblables au NCA en plus d'être très sécuritaires thermiquement lorsque comparées aux autres oxydes métalliques lamellaires préalablement discutés. (Rozier et Tarascon, 2015) Ce qui mène à la dernière génération pour ce type de structures qui sont les oxydes métalliques lamellaires riches en lithium. En ajoutant un excès de lithium lors de la synthèse d'un produit comme le NMC, l'excès d'ions prend la place des métaux de transition dans la structure cristalline et permet d'insérer plus d'ions lithium et ainsi augmenter la capacité gravimétrique du matériau. Ces nouveaux types de matériaux sont donc considérés comme la prochaine génération de cathode pour les batteries lithium-ion commerciales. (Rozier et Tarascon, 2015) La figure 1.10 présente l'évolution chronologique des oxydes métalliques lamellaires depuis leur émergence au début des années 1990.

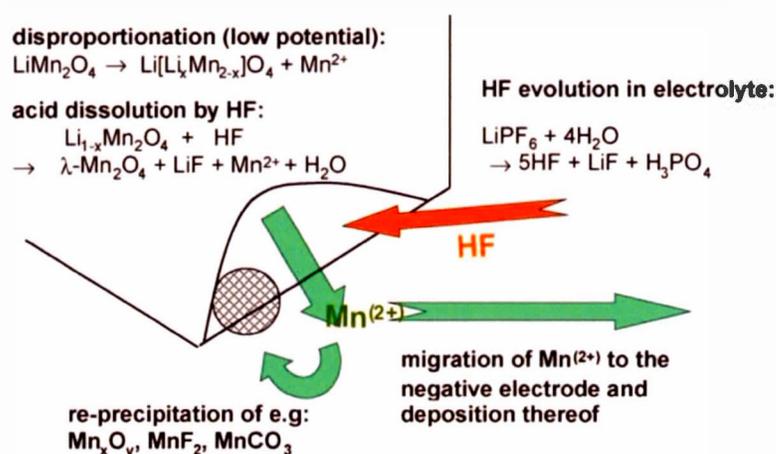


**Figure 1.10** : Évolution chronologique des oxydes métalliques lamellaires depuis les années 1990 (Rozier et Tarascon, 2015)

### 1.3.3.2 Oxyde métallique lithié de type spinelle

Le  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de type spinelle est un matériau de cathode commercial grâce à son aspect économique et sa non-toxicité environnementale. La structure cristallographique permet une diffusion 3D de l'ion lithium (voir figure 1.10) menant à de bonnes performances liées à la puissance. Il a cependant une capacité réversible limitée à  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  malgré une capacité théorique de  $140 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La raison pour cette lacune est structurelle. Lors de l'insertion du lithium, si le nombre d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  devient supérieur aux  $\text{Mn}^{4+}$  une instabilité au niveau du réseau cristallin s'installe induite par l'effet Jahn-Teller. (Yamada, 1996) La structure transige d'une symétrie cubique ( $\text{Li} = 1$ ) vers tétragonale ( $\text{Li} = 1.16$ ) provoquant ainsi un changement de volume et causant une perte de capacité lors des cycles subséquents. (Li, X. *et al.*, 2009) Le deuxième problème majeur pour ce matériau est la dissolution du manganèse dans l'électrolyte. Ce phénomène cause une perte de produit, une perte de connexion entre particules dans le film (augmentation de la résistance) et l'ion

manganèse migre vers l'anode et se fait réduire en métal ou bien se recombine avec la SEI qui provoque une augmentation de la résistance. (Vetter *et al.*, 2009) Ce phénomène est lié à l'instabilité de l'ion  $Mn^{3+}$  qui se disproportionne en  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{2+}$ . (Vetter *et al.*, 2009) Ce dernier est susceptible à se dissoudre lorsqu'il est en présence de traces de protons et la réaction est accélérée à haute température. (Vetter *et al.*, 2009) La figure 1.11 schématise bien ce phénomène.



**Figure 1.11 :** Processus de dissolution du manganèse dans le  $LiMn_2O_4$  de type spinelle (Vetter *et al.*, 2005)

### 1.3.3.3 Phosphate métallique lithié de type olivine

Le  $LiFePO_4$ ,  $LiMnPO_4$  et le  $LiFe_{(1-x)}Mn_{(x)}PO_4$  sous leur forme olivine font l'objet de nombreuses études scientifiques depuis leur introduction par le groupe de

Goodenough. (Padhi *et al.*, 1997) Les désavantages majeurs du LFP sont la faible conductivité électronique et ionique due à la diffusion 1D du lithium (voir figure 1.8) et une densité énergétique volumétrique inférieure aux oxydes métalliques lithiés. La formation d'un recouvrement conducteur sur des nanoparticules comble grandement les lacunes de ce matériau. Ce qui permet d'avoir un matériau avec une capacité réversible théorique de  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$  et une excellente cyclabilité. La grande stabilité de ce matériau est attribuée aux groupements phosphates qui stabilisent les oxygènes ce qui évite la formation de  $\text{O}_{2(g)}$  lors de l'insertion/désinsertion du lithium. De plus, le potentiel opérationnel de 3,4V vs  $\text{Li/Li}^+$  n'oxyde pas le solvant de l'électrolyte ce qui contribue grandement à la stabilité du système électrochimique. Pour toutes ces raisons, le LFP est un très bon candidat pour les véhicules électriques. (Martha *et al.*, 2009; Zaghib *et al.*, 2009) L'introduction du manganèse dans cette structure est une excellente idée, car elle permet d'avoir une augmentation du potentiel d'opération à 4,1V vs  $\text{Li/Li}^+$ . Cependant, des problèmes similaires au  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tels que l'effet Jahn Teller (Chen, et Richardson, 2010; Nie *et al.*, 2010; Oh *et al.*, 2010), la dissolution du manganèse dans l'électrolyte de batterie (Jo *et al.*, 2012; Oh *et al.*, 2011) en plus des problèmes de conductivité (Yonemura *et al.*, 2004) font du  $\text{LiMnPO}_4$  un candidat très peu probable pour la commercialisation. Toutefois, il est possible d'obtenir de bons résultats en utilisant la même stratégie que pour les oxydes métalliques de type lamellaire en ayant un mélange de fer et manganèse dans la structure Olivine. De cette façon, on minimise l'effet Jahn Teller du manganèse sur la structure et l'on peut extraire le potentiel de ce dernier. Pour contrer la dissolution de manganèse, plusieurs précautions peuvent être utilisées, telles que l'utilisation d'un électrolyte contenant un minimum de protons et d'eau ainsi qu'un recouvrement de carbone uniforme empêchant le contact physique entre le manganèse et l'électrolyte. (Martha *et al.*, 2009; Saulnier, *et al.*, 2016) Dans de telles conditions, le  $\text{LiFe}_{(0,2)}\text{Mn}_{(0,8)}\text{PO}_4$  devient un candidat commercialisable.

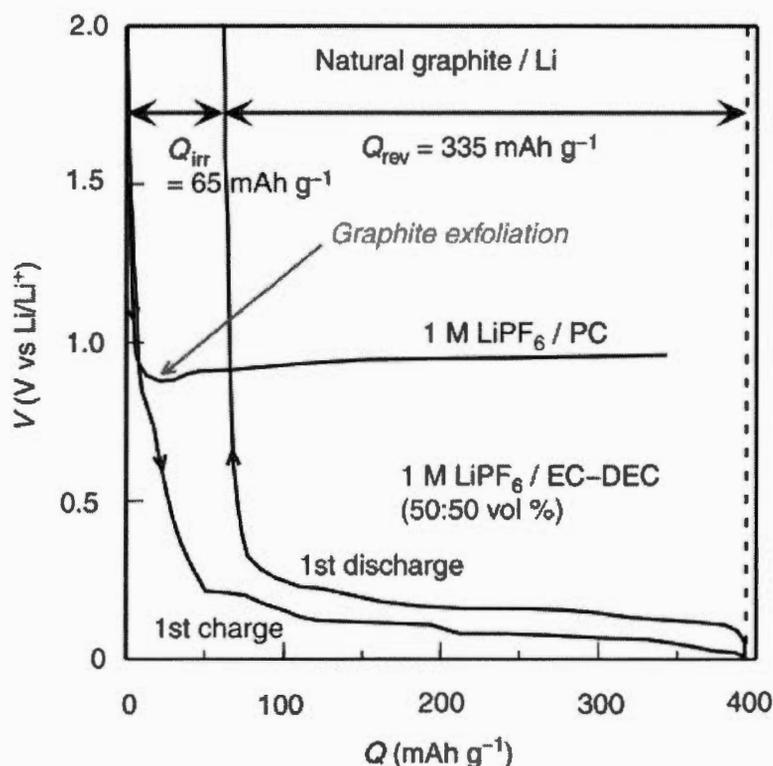
#### 1.3.3.4 Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs ont quelques avantages lorsqu'on les compare aux matériaux inorganiques. Ils peuvent démontrer une excellente conductivité électronique similaire aux semi-conducteurs et aux métaux lorsqu'ils sont dopés. (Kumar et Sharma, 1998) Leurs conjugaisons permettent d'oxyder et réduire le polymère d'une façon réversible et rapide ce qui permet l'insertion de charge dans le matériau. (Kumar et Sharma, 1998; Novák *et al.*, 1997) Leur propriété physique telle que leur flexibilité et leur résistance chimique sont aussi des avantages très intéressants pour leur application dans les batteries lithium-ion. (Kumar et Sharma, 1998) De plus, ils peuvent provenir de la biomasse disponible pour leurs synthèses et être recyclés. (Chen, *et al.*, 2008; Tarascon, 2008) Malgré ces propriétés avantageuses, les polymères conducteurs n'ont pas encore les densités énergétiques pouvant compétitionner avec les matériaux inorganiques pour l'instant. Cependant, il est possible de modifier et ainsi moduler les propriétés des polymères en ajoutant des groupements électroactifs, modifiant les masses molaires, créer des copolymères pour ne nommer que quelques options. Il y a donc un intérêt renouvelé pour ce type de matériaux qui devraient trouver leur niche très prochainement.

#### 1.3.4 Électrolyte

L'importance de l'électrolyte pour le fonctionnement d'une batterie lithium-ion fait de cet élément un atout primordial pour la réussite et l'avancement de cette technologie. L'électrolyte standard est composé d'un mélange de carbonates organique comme solvant et de  $\text{LiPF}_6$  comme sel. Il y a plusieurs paramètres à considérer lors du choix d'un électrolyte pour un système électrochimique. Le premier est la conductivité ionique, celle-ci doit être supérieure à celle des matériaux des deux électrodes pour qu'elle ne soit pas limitante lorsque les réactions faradiques sont en cours. En effet, une mauvaise conductivité ionique mènerait à des performances limitées au niveau de la capacité ainsi que la puissance du dispositif. Le

deuxième est la fenêtre de potentiel opérationnelle de l'électrolyte. Cet aspect est d'autant plus critique, car il dicte la différence de potentiel maximum entre les électrodes qui est directement liée à l'énergie globale du système. C'est pour cette raison que les carbonates sont utilisés, car ils sont stables sur une grande plage de potentiel (entre 0 et 5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). (Ue, 2009) La troisième la formation de la SEI au niveau de l'anode qui est nécessaire au bon fonctionnement des batteries lithium-ion. La SEI est composée d'oxyde de lithium, fluorure de lithium et de carbonates lorsque l'électrolyte standard est utilisé. (Vetter *et al.*, 2009) Cette réaction a lieu lorsque le potentiel est inférieur à 1V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  et forme de préférence une couche uniforme, mince qui est perméable aux ions lithium. Lorsque cette couche est suffisamment épaisse, elle inhibe la réaction de réduction de l'électrolyte. (Vetter *et al.*, 2009) Il y a beaucoup de travaux de recherche sur ce phénomène, car cette réaction consomme de l'électrolyte et la SEI est différente selon les composantes de l'électrolyte. À titre d'exemple, lorsque l'on compare la réactivité du propylène carbonate avec un mélange 50 : 50 d'éthyle carbonate et diéthyle carbonate, les deux contenant  $\text{LiPF}_6$  comme sel avec une anode de graphite, on peut observer un comportement très différent malgré les similitudes des deux électrolytes. (Abe, 2009; Inaba, 2009; Vetter *et al.*, 2009) En effet, il a été démontré que le propylène carbonate ne formait pas une SEI effective menant à la réduction du solvant et cause une exfoliation du graphite. (Figure 1.12) (Abe, 2009; Inaba, 2009; Vetter *et al.*, 2009) Tandis que le mélange des carbonates d'électrolyte standard forme une SEI qui est autolimitante envers la réduction continue du solvant. C'est pour cette raison qu'il y a une capacité irréversible sur le premier cycle du graphite. (Figure 1.12)



**Figure 1.12** : Comparaison entre le propylène carbonate et un mélange 50 :50 d'éthyle carbonate et de diéthyle carbonates lors de la formation de la SEI sur une anode de graphite (Ue, 2009)

Malgré de bonnes propriétés chimiques, il faut aussi considérer les propriétés physiques. Le point de congélation, point de fusion, point d'ébullition et le point d'ignition sont tous à considérer, car les batteries doivent être fonctionnelles entre -20 et 60 °C. (Ue, 2009) L'aspect sécuritaire est essentiel et fait l'objet d'études poussées pour assurer le bon fonctionnement des dispositifs commerciaux. Plusieurs stratégies sont utilisées telles que des additifs retardant l'ignition, d'autres protégeant la surcharge et certains éliminent les contaminants tels que les protons présents dans l'électrolyte. (Aurbach et Chusid, 2009) Il y a aussi d'autres familles d'électrolytes comme les liquides ioniques et les électrolytes solides qui sont extrêmement

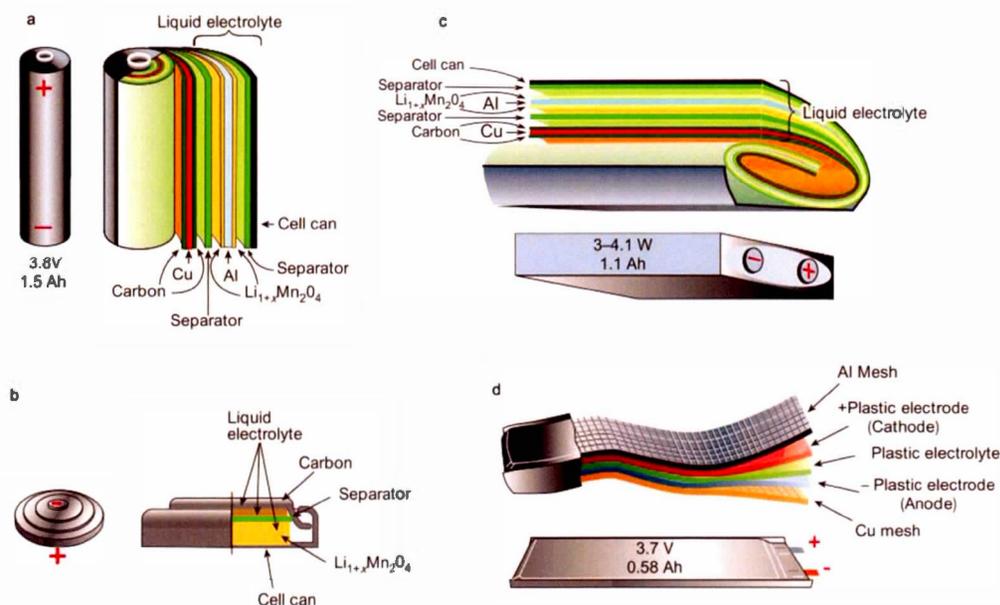
sécuritaires et offrent des plages de potentiel supérieures aux électrolytes organiques. Cependant, ces types de systèmes souffrent d'une conductivité ionique faible et nécessitent que le dispositif soit chauffé pour améliorer le fonctionnement de ce dernier. Il y a donc beaucoup de choix et de compromis à faire lors de la sélection d'un électrolyte pour une batterie lithium-ion. Une compréhension extensive des composantes du système électrochimique est nécessaire afin de faire le bon choix.

#### 1.3.5 Séparateur

Un séparateur est généralement une membrane poreuse de polyéthylène ou polypropylène permettant une séparation physique entre l'anode et la cathode. (Nunes-Pereira *et al.*, 2015) Il absorbe l'électrolyte et empêche le transfert d'électrons ce qui causerait un court circuit. Malgré leur inertie chimique, il a un impact majeur sur les performances électrochimiques telles que le transport ionique et la sécurité. (Costa *et al.*, 2013; Nunes-Pereira *et al.*, 2015) La porosité, les propriétés mécaniques et l'épaisseur peuvent différer selon les fabricants.

#### 1.3.6 Types d'architectures

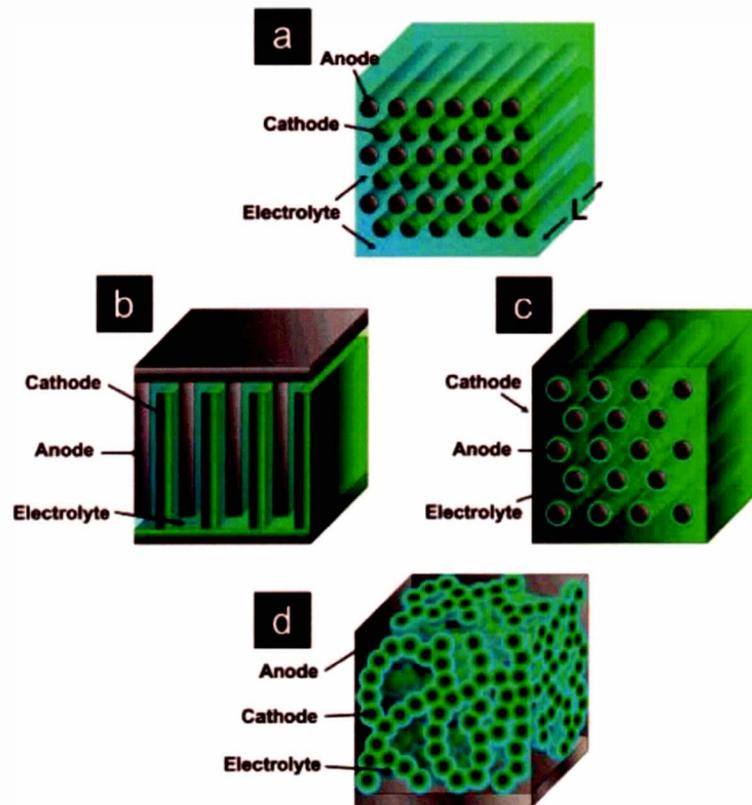
Il existe plusieurs types de contenants pour les batteries lithium-ion. Les 4 principaux que sont les cylindriques, pile bouton, prismatique et le "pouch cell" sont présentés à la figure 1.13.



**Figure 1.13** : Représentation schématique des différents modèles de batterie lithium-ion commerciale. a) cylindrique, b) pile bouton, c) prismatique, d) “pouch cell” (Tarascon, et Armand, 2001)

Malgré les différents contenants, la configuration reste sensiblement la même. Les deux électrodes sont placées parallèlement avec le séparateur et l'électrolyte entre les deux. Cette configuration représente l'architecture 2D, car les électrodes sont essentiellement des films minces disposés en deux dimensions. Cette conception des batteries donne essentiellement un transport des ions lithium sur une dimension. Avec la diffusion lente des ions lithium, la seule option disponible pour améliorer les performances est de diminuer la distance de ce transport. Ceci implique d'avoir des électrodes plus minces et du même coup la densité énergétique diminue lorsque l'on considère l'ensemble complet de la batterie (matériaux actifs, séparateur, électrolyte, collecteur de courant et le revêtement). En 2004, Long *et al.* ont proposé une alternative afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques tout en gardant les mêmes matériaux actifs. Leur idée est de changer l'architecture de la

batterie conventionnelle (2D) pour une nouvelle configuration nommée 3D. La figure 1.14 représente quelques propositions de structures pour le concept de batterie 3D.



**Figure 1.14** : Schématisation de différents modèles d'architecture 3D (Long *et al.*, 2004)

Les avantages d'une telle structure se situent au niveau de l'interpénétration des matériaux actifs ce qui permet aux ions lithium de migrer dans tous les sens (3D). L'idée générale est d'avoir des matériaux ayant une grande aire de surface, séparés par une courte distance, ayant une grande porosité et aussi la possibilité d'éliminer les agents liants ainsi que les collecteurs de courant. Ces changements ne changeront pas la capacité des matériaux, mais pourraient avoir un impact positif sur la puissance en diminuant la distance à parcourir pour l'ion lithium entre le site d'oxydation et de

réduction. Les publications concernant ce type de configuration sont encore rares (Ergang, *et al.*, 2007; Ning *et al.*, 2015; Sun, *et al.*, 2013; Wang, *et al.*, 2015) due a la complexité d'un tel système. Cependant, l'apport d'une telle structure pour l'avancement de la technologie de batterie lithium-ion pourrait être majeur.

#### 1.4 Techniques de caractérisation

La compréhension d'un phénomène, une interaction moléculaire, une organisation structurale et la composition élémentaire ne sont que quelques exemples des questions nécessitant une réponse lors d'une étude scientifique. Afin d'obtenir ces informations, il existe une multitude de techniques de caractérisation disponibles. Cependant, une maîtrise de ces dernières est nécessaire afin d'obtenir les bonnes interprétations des résultats. Plusieurs paramètres nécessitent une attention particulière lors d'utilisation de telles techniques. La précision, les interférences, profondeur de pénétration dans l'échantillon, aire analysée, analyse quantitative ou qualitative sont tous des paramètres à considérer lors d'une analyse. Il est donc impératif d'avoir une connaissance générale des diverses techniques utilisées dans le cadre d'études graduées. Les diverses techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse avec une brève description des informations obtenues grâce à l'interprétation des résultats. (Tableau 1.1)

**Tableau 1.1** Liste des techniques et des interprétations utilisées dans le cadre de la thèse

Techniques	Types de renseignement
GFAAS	Quantification des éléments
XRD	Détermination de la structure cristalline et tailles des cristallites
XPS	Composition chimique de la surface (Qualitative et semi-quantitative)
Raman	Composition chimique de la surface (Qualitative)
MEB	Topographie, densité et uniformité de la surface
AFM	Topographie et uniformité de la surface
Électrochimie	Énergie spécifique, Puissance spécifique, Potentiel oxydoredox, Résistance interne, Résistance du transfert de charge, Diffusion, Capacité de la double couche

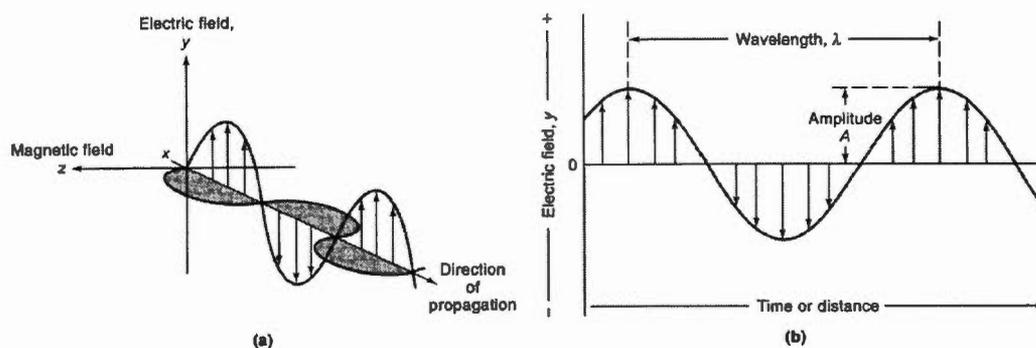
#### 1.4.1 Spectroscopie

La spectroscopie est "l'ensemble des méthodes et technique d'étude générale des rayonnements émis, absorbés ou diffusés par une substance" (Larousse 2017) Les différents types de spectroscopie peuvent être séparés selon le type de radiation utilisée. Le spectre électromagnétique se situe sur plusieurs ordres de grandeur de longueurs d'ondes et de fréquences. Le tableau 1.2 présente les méthodes communes de diverses méthodes spectroscopiques utilisant la radiation électromagnétique. (Skoog, *et al.*, 2006)

**Tableau 1.2** : Méthodes de spectroscopie selon le type de radiation électromagnétique (Skoog, *et al.*, 2006)

Type de spectroscopie	Longueur d'onde	Type de transition quantique
Émission rayonnement Gamma	0.005 - 1.4 Å	Nucléaire
Absorption, émission, fluorescence et diffraction à rayon X	0.1 - 100 Å	Électron interne
Absorption ultra-violette sous vide	10 -180 nm	Liaison électronique
Absorption, émission et fluorescence ultra-violette visible	180 - 780 nm	Liaison électronique
Absorption infrarouge et dispersion Raman	0.78 - 300 µm	Rotation et vibration moléculaire
Absorption micro-onde	0.75 - 3.75 mm	Rotation moléculaire
Résonance électronique de spin	3 cm	Spin des électrons dans un champ magnétique
Résonance magnétique nucléaire	0.6 - 10 m	Spin des noyaux dans un champ magnétique

La radiation électromagnétique est la combinaison d'oscillations sinusoïdales du champ électrique et magnétique de façon perpendiculaire l'un envers l'autre.(Skoog, *et al.*, 2006) Ces champs qui sont en phase suivent une direction donnée qui s'intitule la propagation. (voir figure 1.15)

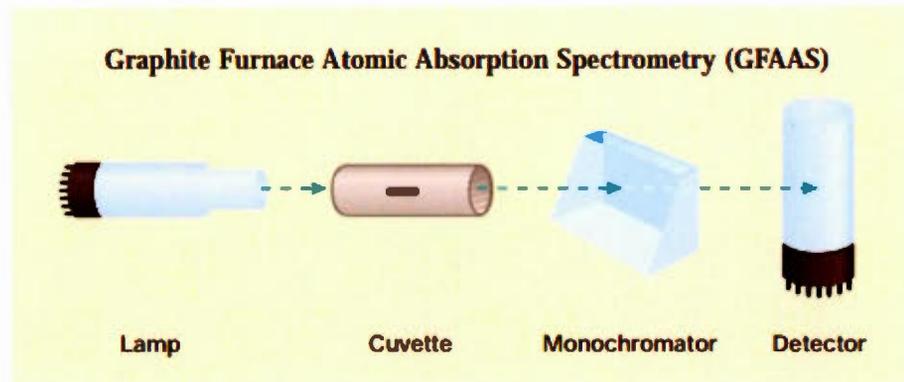


**Figure 1.15** : Schématisation de la radiation électromagnétique a) Champs électriques et magnétiques suivant la direction de la propagation b) Représentation 2D du vecteur électrique (Skoog, *et al.*, 2006)

Lorsqu'un échantillon, une molécule ou des atomes sont irradiés, il y a plusieurs processus possibles tels que la diffraction, l'absorption, l'émission, la réfraction, la dispersion, la radiation thermique ainsi que la fluorescence et la phosphorescence. (Skoog, *et al.*, 2006) C'est cette interaction qui est ensuite détectée et interprétée.

#### 1.4.1.1 Spectroscopie d'absorption atomique à four graphite (GFAAS)

L'absorption atomique à four graphite est une technique spectroscopique basée sur l'absorption d'une longueur d'onde propre à un élément par ce dernier lorsqu'il est atomisé. Ce type d'instrument possède quatre composantes nécessaires à l'acquisition des données. (Figure 1.16)



**Figure 1.16** : Principales composantes du GFAAS ainsi que son chemin optique  
(Skoog, *et al.*, 2006)

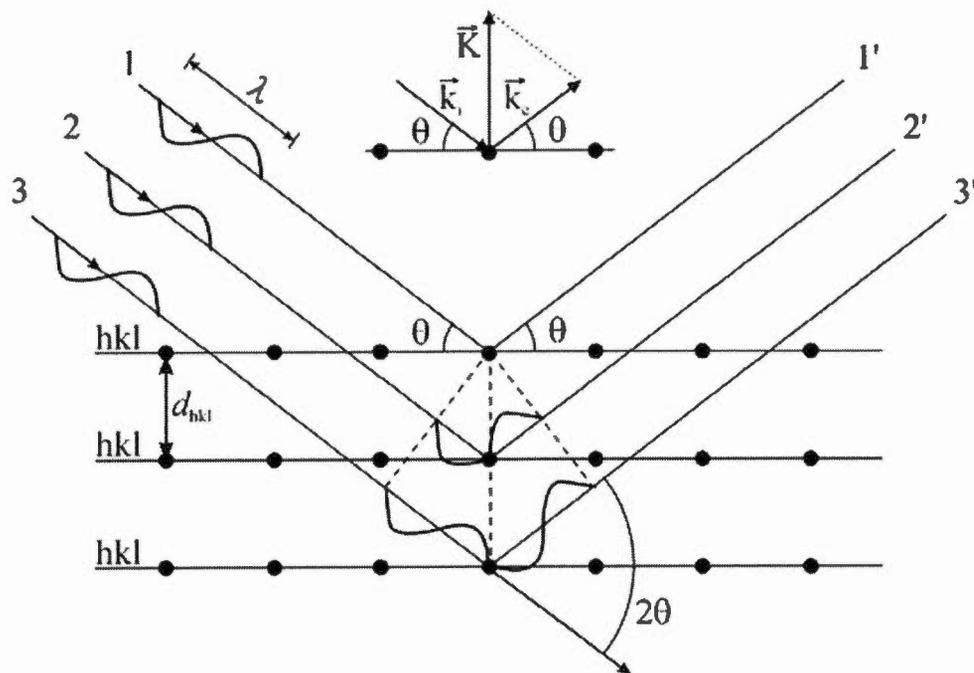
La lampe à cathode creuse est la source la plus utilisée pour les techniques d'absorption atomique. Elle est composée d'une anode en tungstène et une cathode creuse composée du métal spécifique pour l'analyse. (Skoog, *et al.*, 2006) Les deux électrodes sont placées dans tube de verre cylindrique scellé sous une atmosphère inerte (néon ou argon). Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, une ionisation du gaz se produit et le courant appliqué au système fait migrer les électrons et les ions d'une électrode vers l'autre. (Skoog, *et al.*, 2006) Lorsque les cations gazeux ont une énergie cinétique assez grande, leur énergie est transférée au métal qui passe à un niveau excité et lors de leur retour à l'état fondamental émet les longueurs d'onde spécifiques à cet élément. (Skoog, *et al.*, 2006) La forme de la lampe permet de concentrer cette radiation vers le reste des composantes formant ainsi le trajet optique. (Skoog, *et al.*, 2006) L'atomisation de l'échantillon peut se faire de plusieurs façons selon la technique utilisée. Le four graphite démontre des caractéristiques très différentes des autres techniques conventionnelles d'atomisation. Habituellement, l'échantillon dissout dans une solution d'acide nitrique dilué est vaporisé dans une flamme (spectrométrie d'absorption atomique à flamme) ou un plasma (spectrométrie à plasma à couplage inductif) et la haute température de ces

dernières évapore le solvant et atomise les éléments dans une même étape. Ces techniques sont très utilisées en raison de la simplicité d'utilisation, une bonne sensibilité et une limite de détection se situant dans les bas ppm pour la majorité des éléments. Cependant, les matrices complexes peuvent créer de grandes variations au niveau du signal détecté dû à leur viscosité et la présence d'autres molécules en grande quantité pouvant créer de l'interférence. Les trois grands avantages du four graphite sont 1) une limite de détection se situant dans le domaine des ppb pour les éléments étudiés 2) une sensibilité accrue 3) une programmation de température permettant l'élimination de certaines interférences. (Skoog, *et al.*, 2006) La programmation de température est généralement en trois étapes 1) l'évaporation du solvant 2) la pyrolyse qui permet la décomposition des composés organiques 3) l'atomisation des éléments restant dans le four graphite à des températures pouvant environner les 3000 °C. (Skoog, *et al.*, 2006) Un autre avantage du GFAAS, lorsque comparé aux autres techniques similaires, est que l'échantillon est complètement utilisé ce qui explique l'amélioration des limites de détection ainsi que la sensibilité accrue. Les signaux spectroscopiques continuent leurs trajets au travers du monochromateur qui permet le passage d'une longueur d'onde unique prédéterminée selon l'élément analysé vers le détecteur. Le détecteur ensuite détermine la différence entre le signal sans et avec l'échantillon et il est possible de tracer un graphique de l'absorption en fonction de la concentration et déterminer si notre domaine de concentration respecte la loi de Beer-Lambert.

Cette technique a été utilisée pour la détermination du fer et du manganèse dans divers électrolytes de batteries. (Chapitre 2) Cependant, il a été nécessaire de la combiner avec la méthode des ajouts dosés afin d'éliminer les interférences spectrales causées par la grande concentration de sel inorganique présent dans les électrolytes de batteries.

### 1.4.1.2 Diffraction des rayons X

L'étude cristallographique des matériaux fournit de l'information cruciale pour l'étude d'une structure. La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique, l'espacement interréticulaire et le volume de la maille élémentaire. Lorsque le rayon X rencontre la surface d'une structure cristalline, les rayons sont diffusés par les électrons du réseau cristallin et l'interférence peut être constructive ou destructive. En effet, la figure 1.17 illustre le phénomène de diffraction.

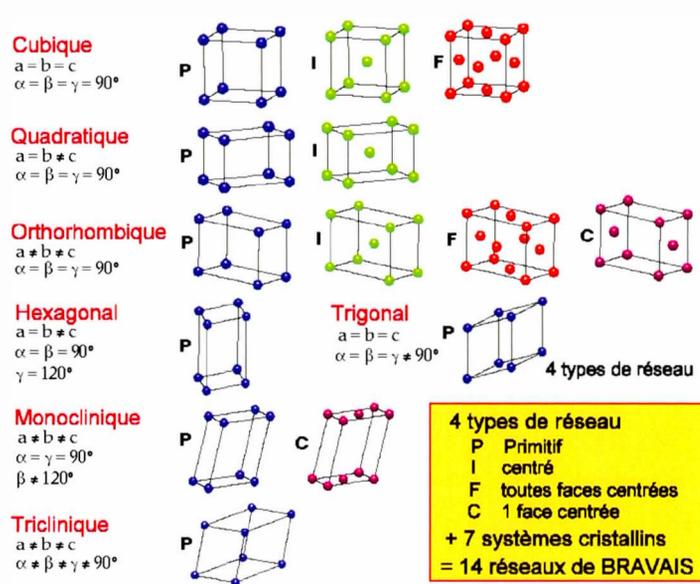


**Figure 1.17** : Les rayons X incidents sont diffractés par les couches atomiques dans un réseau cristallin (Brucker, 2017)

Les rayons X incidents atteignent la surface sous un angle  $\Theta$  précis. Le premier rayon de la figure 1.17 est diffracté par le nuage électronique d'un atome. La portion non diffusée (rayon 2 et 3) continue leur chemin au travers de la structure pour finalement être diffusée par un nuage électronique de la deuxième et troisième couche respectivement résultant à un pic de diffraction. Afin d'obtenir un signal bien défini, il est impératif que la structure atomique soit bien distribuée d'une façon ordonnée et régulière. En fonction de l'angle incident des pics obtenus, il est possible de calculer la distance interréticulaire de la structure cristalline avec l'équation de Bragg. (Équation 1.4) (Sharma *et al.*, 2000)

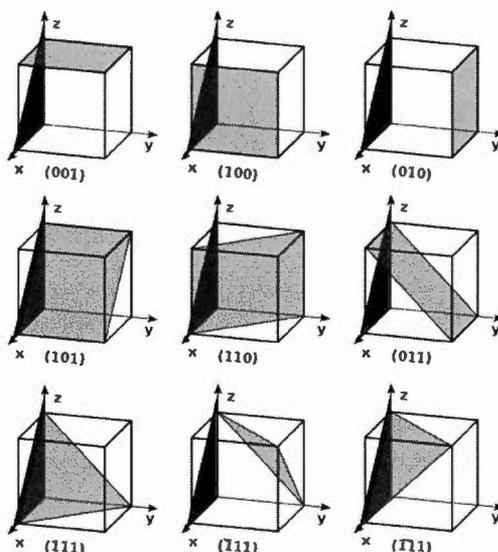
$$2d \sin\Theta = n\lambda \quad (1.4)$$

Où  $d$  est l'espacement entre deux couches atomiques,  $\Theta$  est l'angle incident des rayons X,  $n$  l'ordre de réflexion (nombre entier) et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source. Pour chaque structure, il y a plusieurs réflexions à divers angles possibles selon l'arrangement cristallographique. Il existe 14 réseaux différents possibles pour la maille élémentaire. Ils sont intitulés les réseaux de Bravais. (Figure 1.18) (Esnouf, 2011) Le nombre de ces plans diffractés dépend de la symétrie de cette maille.



**Figure 1.18** : Réseaux de Bravais. (Lemans, 2017)

Pour l'identification des divers plans diffractés, les indices de Miller sont indispensables. Ils permettent de déterminer l'orientation dans un cristal d'une façon 3-dimensionnelle. Les arêtes des mailles de Bravais constituent la base pour les vecteurs  $(h,k,l)$  des indices de Miller. (Esnouf, 2011) Les sommets de ces vecteurs sont les plans nodaux et les vecteurs sont ensuite annotés avec des chiffres entiers afin de déterminer l'orientation des plans. (Esnouf, 2011) La valeur de 0 signifie que le vecteur ne fait pas partie du plan et le chiffre 1 signifie que le vecteur fait partie du plan. (Esnouf, 2011) Voir la figure 1.19 pour la représentation schématique des indices de Miller pour une maille cubique.



**Figure 1.19** : Différents indices de Miller pour une maille cubique (Skoog, D. *et al.*, 2006)

Il est donc possible de relier la distance interréticulaire avec l'orientation des plans dans le diffractogramme. Ceci permet de calculer la distance de a, b et c dans le cristal et ainsi d'obtenir le volume de la maille élémentaire. (Esnouf, 2011) En plus de l'emplacement des pics, la largeur de ceux-ci permet d'obtenir de l'information supplémentaire sur la structure cristallographique. En effet, avec la largeur du pic à la mi-hauteur il est possible de calculer la taille des cristallites avec l'équation de Debye-Scherrer. (Équation 1.5) (Sharma *et al.*, 2000)

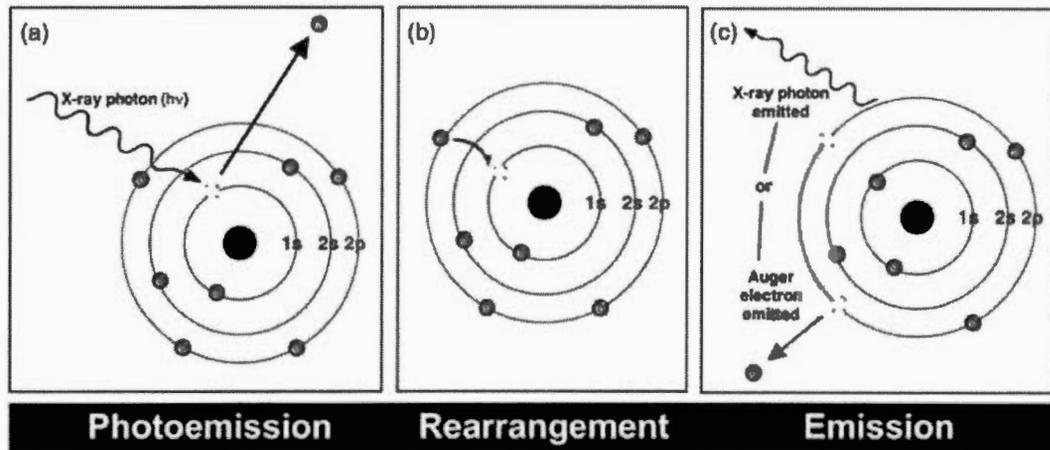
$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.5)$$

Où  $L$  est la taille des cristallites,  $K$  est un facteur sans unité qui est déterminé selon la forme des cristallites (0,9) et  $B$  est la largeur du pic à la mi-hauteur. La diffraction à rayons X a été utilisée pour le chapitre 2 afin de déterminer s'il y avait une différence structurale entre deux composés ayant un ratio atomique similaire. Elle a été aussi utilisée dans le chapitre 3 pour déterminer la distance interréticulaire, la taille des

crystallites et le nombre de couches de graphène présent dans les films minces de graphène multicouche.

#### 1.4.1.3 Spectrométrie de photoélectron induit par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique qui permet d'obtenir la composition élémentaire de la surface ( $\approx 10$  nm) (Vickerman, 1997) Lorsque la source (rayon X) atteint la surface de l'échantillon, il y a trois possibilités d'interaction entre le faisceau incident et le matériau. Premièrement, le photon peut passer sans interaction, deuxièmement il peut être dévié par un électron d'un atome pour une perte partielle d'énergie ou troisièmement il peut avoir un transfert total d'énergie avec un électron orbitalaire qui est ensuite éjecté de l'atome. (Vickerman, 1997) C'est ce troisième processus qui est la base du XPS. Tout d'abord, la photo émission d'un électron de cœur d'un atome se produit (utilisé pour le XPS). (Figure 1.20 (a)) Ensuite, il y a un réarrangement d'un électron plus haut en énergie vers l'électron de cœur expulsé. (Figure 1.20 (b)) Le nouvel électron de cœur ayant un excès d'énergie, peut expulser un électron pour se stabiliser (électron Auger) ou émettre de la fluorescence induite par rayon X. (Figure 1.20 (c))



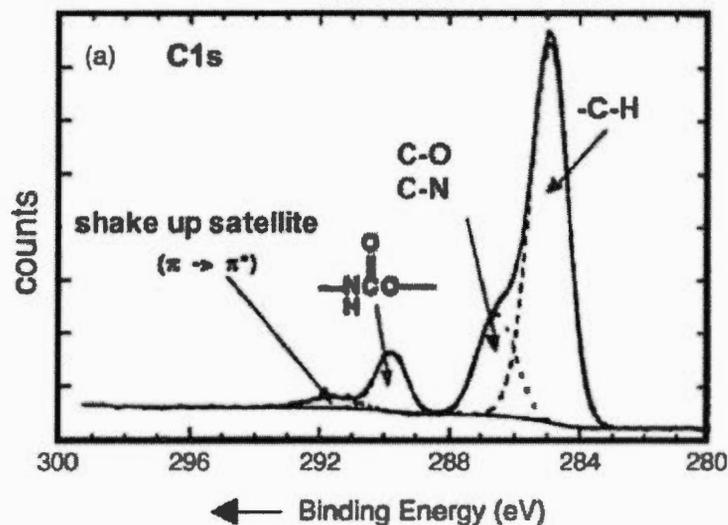
**Figure 1.20** : Photoémission, réarrangement et émission après excitation aux rayons X (Vickerman, 1997)

Le principe de détection et d'identification des différentes énergies de liaisons est basé sur l'énergie cinétique des électrons émis selon l'équation d'Einstein. (Équation 1.6) (Vickerman, 1997)

$$E_L = h\nu - E_c - \phi \quad (1.6)$$

Où  $E_L$  est l'énergie de liaison,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence de radiation des rayons X,  $E_c$  est l'énergie cinétique des électrons émis et  $\phi$  est la fonction de travail du spectrophotomètre. Donc si la fréquence de radiation est connue pour la source et que l'énergie cinétique est mesurée expérimentalement, il est possible de déterminer l'énergie de liaison obtenue. Les types de liaison sont propres à des énergies précises. Un effet de charge à la surface de l'échantillon peut causer une variation de l'énergie de liaison mesurée. (Vickerman, 1997) Le carbone (1s) est utilisé comme référence, car il est présent comme contaminant lorsque les échantillons sont exposés à l'air. (Vickerman, 1997) Cette contamination fortuite

permet de corriger le déplacement en assignant le pic  $1s$  du carbone à 284.8 eV. (Vickerman, 1997) Cependant, plusieurs liaisons peuvent avoir une énergie très similaire (ex. : C-O ; C=O ; C-O-H) ce qui provoque un élargissement du pic créant ainsi des épaulements. Il est donc nécessaire de faire une déconvolution de ces pics afin d'obtenir le ratio de ces différentes liaisons. (Figure 1.21)



**Figure 1.21** : Exemple d'un pic déconvolué pour le carbone (Vickerman, 1997)

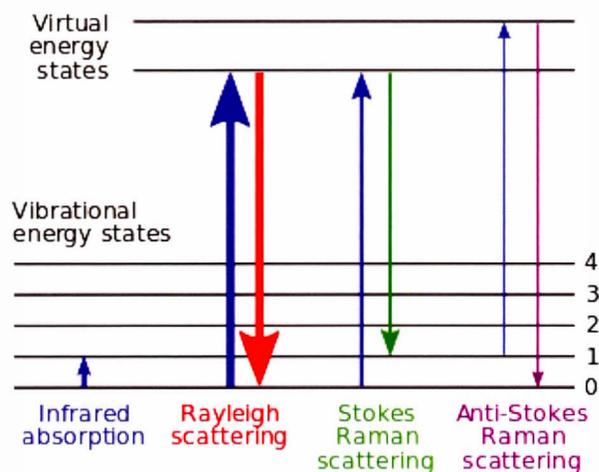
En somme, c'est une technique permettant d'obtenir une valeur qualitative et même semi-quantitative de la nature d'une surface étudiée.

La technique XPS a été utilisée pour déterminer la composition du carbone à la surface des films minces de graphène multicouche. (Chapitre 3)

#### 1.4.1.4 Spectroscopie infrarouge et Raman

La spectroscopie infrarouge (IR) et Raman sont essentiellement utilisées pour déterminer les énergies entre les différents états vibrationnels des molécules et des solides. (Skoog, *et al.*, 2006) La différence entre les deux techniques se situe au

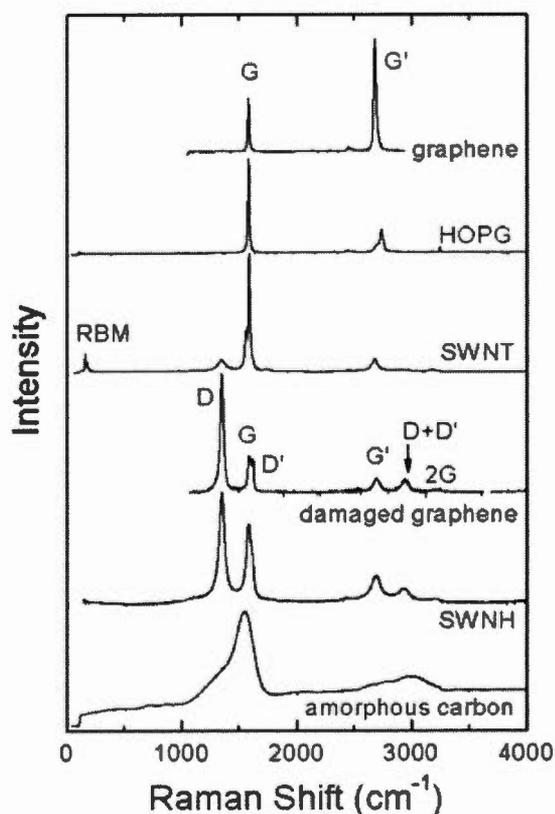
niveau de la source et du phénomène d'absorption et d'émission de cette énergie. La figure 1.22 schématise la différence entre les deux spectroscopies.



**Figure 1.22** : Les différents niveaux d'énergie impliqués pour l'infrarouge, la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Raman Stokes et anti-Stokes (Wikipedia, 2017b)

Lors d'un processus d'absorption IR (Figure 1.22), un photon de fréquence  $\nu$  du rayonnement infrarouge est absorbé et la molécule ou le solide est porté à un état vibrationnel plus élevé. Pour que ce processus d'absorption se produise, il faut que l'énergie du photon corresponde à l'intervalle entre deux états vibrationnels de l'échantillon. Lors de la spectroscopie Raman, un photon de plus grande énergie que la région de l'infrarouge (souvent dans la région du visible) est émis vers l'échantillon. La majorité des photons est diffusée d'une façon élastique, ce qu'est la diffusion de Rayleigh. (Figure 1.22) Lorsqu'un photon de fréquence  $\nu_0$  est diffusé de façon non élastique en cédant une partie de son énergie, le retour ne se fait pas à l'état fondamental ( $\nu_0$ ) (Figure 1.22), mais à  $\nu_1$ . L'énergie perdue par le photon est égale à l'énergie de la transition vibrationnelle de la molécule et est ce que l'on nomme la portion Stokes de la diffusion Raman. Les photons revenus à l'état vibrationnel  $\nu_1$  de

la portion Stokes de la Figure 1.22 peuvent aussi absorber un photon incident et monter à un niveau d'énergie supérieur. Lorsqu'il revient à l'état fondamental, ils ont une énergie supérieure à celle de la diffusion de Rayleigh et forment la portion anti-Stokes. Les déplacements énergétiques sont à égale distance du pic de Rayleigh pour les pics de Stokes et anti-Stokes. Cependant, l'intensité des pics anti-Stokes est nettement plus faible que la portion Stokes. La microspectroscopie Raman est une méthode indispensable lors de la caractérisation de matériaux carbonés tels que le graphite et le graphène. (Figure 1.23)



**Figure 1.23 :** Spectre Raman pour divers composés de carbone (Dresselhaus *et al.*, 2010)

Pour les matériaux à base de carbone, il y a trois pics majeurs en spectroscopie Raman. Le pic énuméré D présent à environ  $1360\text{ cm}^{-1}$  est visible lorsque la présence de carbone  $sp^3$  active les modes de respirations des carbones  $sp^2$  du cycle à six carbones. (Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari et Basko, 2013; Lenski et Fuhrer, 2011) Dans le cas du graphène, ce pic apparaît et l'intensité de augmente que lorsque le signal est mesuré près des bordures terminales de la structure étendue. (Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari et Basko, 2013; Lenski et Fuhrer, 2011) Le pic identifié G près de  $1580\text{ cm}^{-1}$  représente le phonon de la symétrie  $E_{2g}$  situé dans le milieu de la zone de Brillouin. (Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari et Basko, 2013; Lenski et Fuhrer, 2011) Il est actif grâce aux modes d'étirement symétrique et antisymétrique du lien entre deux carbones  $sp^2$ . Le ratio  $I_D/I_G$  est utilisé pour évaluer le taux de carbone  $sp^3$  présent lorsque différentes structures sont comparées. Le dernier pic situé à environ  $2700\text{ cm}^{-1}$  est celui de deuxième ordre du pic D. (Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari et Basko, 2013; Lenski et Fuhrer, 2011) Étant actif par la combinaison de deux phonons ayant des vecteurs d'onde opposés, la présence de défauts n'est pas nécessaire pour l'activation de cette vibration. (Ferrari et Basko, 2013) La forme ainsi que la position de ce dernier change en fonction du nombre de couches de graphène présentent. (Ferrari, 2007; Ferrari et Basko, 2013) Il est donc possible de quantifier le nombre de couches en fonction de la position de ce pic c'est-à-dire entre 1 et 5 couches. Au-delà de 5 couches, la position du pic ne change plus et l'interprétation du résultat sera l'identification du graphite.

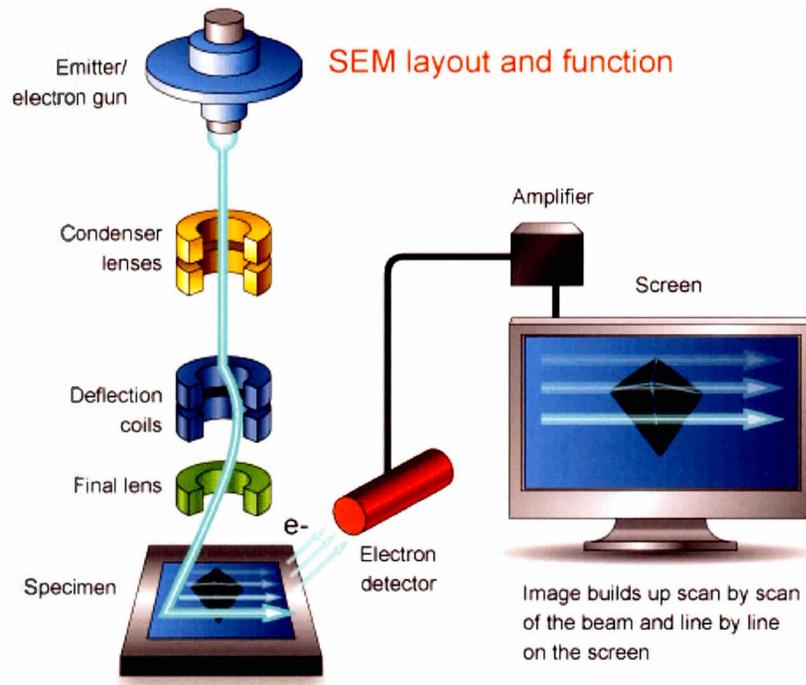
La microspectroscopie Raman a été utilisée dans le cadre de l'étude des films minces de graphène multicouches. (Chapitre 3)

## 1.4.2 Techniques de microscopie

La microscopie regroupe les techniques permettant d'imager les objets de petites dimensions. Ces techniques permettent d'obtenir de l'information sur l'uniformité, la densité ainsi que la topographie d'une surface.

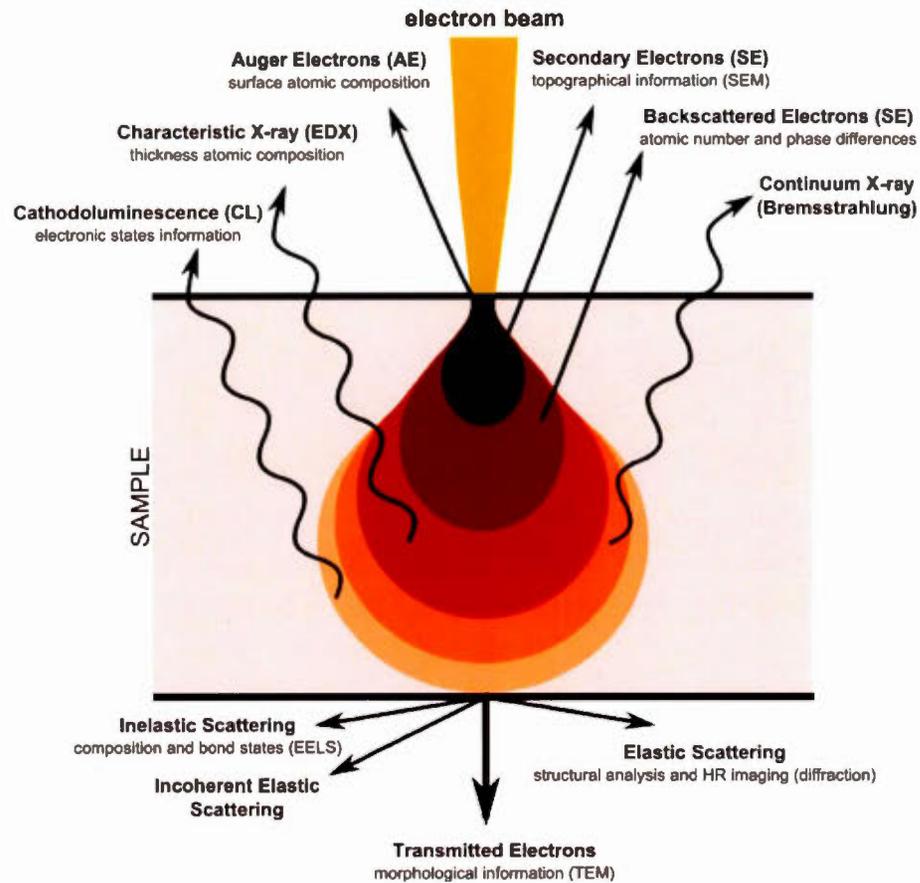
### 1.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique indispensable pour obtenir de l'information sur la topographie et l'uniformité d'une surface. Le principe de base est l'émission d'un faisceau d'électrons dirigé vers une surface et les différents processus résultants de l'interaction entre le faisceau incident et la surface du matériau peuvent être par la suite interprétés. Le balayage du faisceau de la surface ligne par ligne permet de construire une image complète de l'échantillon selon la taille désirée. Une différence de potentiel (entre 1 et 50 kV) est créée entre l'anode en tungstène et une cathode qui est généralement composée de  $\text{LaB}_6$ . (Skoog *et al.*, 2006) Un champ électrique produit par le courant appliqué permet de diriger les électrons produits précédemment au travers des lentilles magnétiques qui condensent et convergent les électrons sur la surface de l'échantillon. Le système est sous vide pour deux raisons principales. La première est pour empêcher toutes collisions entre le faisceau d'électrons et des atomes ou particules présents qui diminueraient l'intensité du signal. La deuxième est afin de conserver l'intégrité de la cathode qui en contact de l'air s'oxyde.



**Figure 1.24** : Schématisation d'un microscope électronique à balayage (Facility, 2017)

Lorsque les électrons émis par le faisceau incident interagissent avec la surface de l'échantillon, plusieurs interactions surviennent. L'image 1.25 représente schématiquement les divers processus et la pénétration pour chacun de ceux-ci.



**Figure 1.25** : Divers niveaux de pénétration d'un faisceau d'électrons avec les phénomènes de diffusion associés (Wikipedia, 2017a)

En ce qui concerne la morphologie et la densité, les électrons secondaires et rétro diffusés sont ceux de plus grandes importances. Les électrons secondaires sont ceux de plus faible énergie et uniquement ceux émis près de la surface peuvent sortir de l'échantillon. (Esnouf, 2011) Le détecteur est placé en angle ( $< 90^\circ$ ) de l'échantillon et un champ électrique est appliqué afin de diriger les électrons secondaires vers lui. (Esnouf, 2011) Les électrons secondaires permettent d'obtenir une image topographique du matériau. Les contrastes de l'image sont associés aux sommets (partie claire) et aux vallées (partie sombre) dues à un effet d'ombrage. (Esnouf,

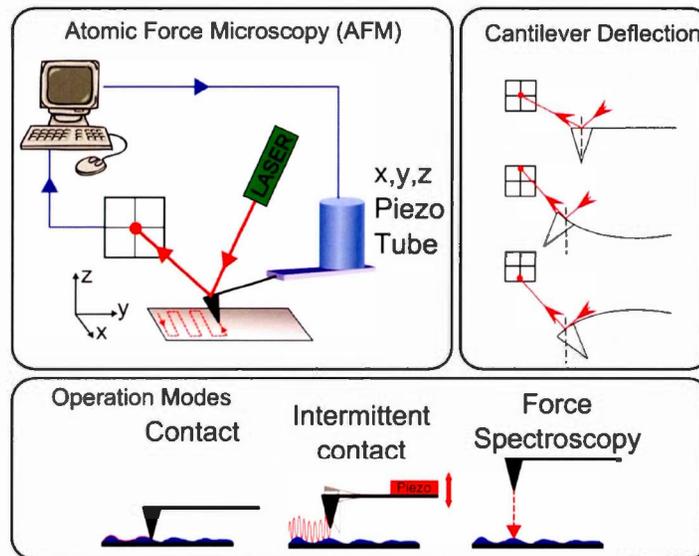
2011) Les électrons rétrodiffusés sont de très grandes énergies et donnent une image axée sur la densité du matériau. Le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente en fonction du numéro atomique contrairement aux électrons secondaires qui eux ne sont pas affectés. (Esnouf, 2011) Le contraste obtenu est donc un effet dû au nombre d'électrons rétrodiffusés et peut être associé à l'épaisseur du matériau ou les différents atomes présents à la surface. (Esnouf, 2011) Les autres processus tels que les électrons Auger, les photons rayon X, la diffusion élastique et inélastique et les électrons transmis sont utilisés pour déterminer la composition chimique et cristallographique du matériau. La surface de l'échantillon étant bombardée par un grand nombre d'électrons une accumulation de ceux-ci peut créer une surcharge. Ce phénomène perturbe l'image lors de l'acquisition. Afin de remédier à ce problème, il est possible de couvrir les échantillons d'une couche conductrice telle que l'or afin de conduire les électrons hors de la surface visée par le faisceau et éviter cet effet de surcharge.

La microscopie électronique à balayage couplé avec le détecteur d'électrons secondaire a été utilisée pour le projet de dissolution du manganèse dans les matériaux de cathode. (Chapitre 2) La détection par rétrodiffusion a été de très grande utilité lors de l'étude des films minces de graphène multicouches. (Chapitre 3)

#### 1.4.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Afin de confirmer les aspects topographiques d'une surface, le microscope à force atomique est l'un des appareils les plus précis disponibles pour la recherche. Cette technique permet d'obtenir la cartographie d'une surface avec les différentes hauteurs mesurées par un microlevier et un système piézo-électrique. Le microlevier est le cœur de cette technique. Il existe plusieurs modèles selon les besoins pour l'analyse. La pointe de ce dernier est critique, car combiné au système piézo-électrique, elle donne la résolution de l'appareil. Il est possible d'avoir des pointes de l'ordre du nm. (Johnson *et al.*, 2009) Il existe trois types de prise de mesure. Le mode en contact,

sans contact et en contact intermittent qui est utilisé selon le type d'application. (Johnson *et al.*, 2009) Le mode contact consiste à appuyer la pointe sur la surface de l'échantillon et de faire bouger le microlevier sur l'axe des x et des y. (Johnson *et al.*, 2009) Le mode sans contact fonctionne grâce à l'oscillation du microlevier à une fréquence précise près de la surface ( $\leq 10$  nm). (Johnson *et al.*, 2009) Lorsque la fréquence oscillatoire du microlevier est modifiée, ceci indique qu'il y a une interaction van der Waals avec les atomes en surfaces. (Johnson *et al.*, 2009) Plus la fréquence est grande, plus la surface est proche du microlevier. Pour le mode en contact intermittent, c'est un mélange des deux premiers. Il y a oscillation du microlevier et simultanément un contact intermittent avec la surface. Cette technique permet une approche qui est moins dommageable pour certaines surfaces, lorsque comparée au mode contact. (voir figure 1.26 pour les trois différents modes) (Johnson *et al.*, 2009) La déflexion du microlevier est enregistrée avec l'aide d'un laser et d'une microdiode. (Figure 1.26)



**Figure 1.26** : Schématisation du système, le mode de détection laser sur le microlevier et les trois modes utilisés pour la prise de données. (Laboratory, 2017)

Cette technique complète bien la microscopie électronique à balayage et permet la confirmation de la distance de certaines caractéristiques des surfaces. Elle a été utilisée lors de l'analyse des films minces de graphène multicouches. (Chapitre 3)

### 1.4.3 Électrochimie

L'électrochimie est la combinaison de plusieurs domaines tels que la thermodynamique, la cinétique, le transport ionique et électronique. Pour l'étude des batteries lithium-ion, il est nécessaire de définir les concepts d'oxydoréduction, potentiel électrochimique, réactions faradiques, cinétique électrochimique, types de transport et les techniques électrochimiques.

L'énergie fournie par une batterie lithium-ion est produite lorsque deux réactions faradiques surviennent simultanément à leurs électrodes respectives. Il y a donc un transfert d'électron et changement du nombre d'oxydation des espèces électroactives. (Équation 1.7)



Il est possible de déterminer le potentiel électrochimique réel de ces demi-réactions avec l'équation de Nerst (Équation 1.8) (Bard et Faulkner, 2001)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1.8)$$

Où  $E$  est le potentiel électrochimique,  $E^{\circ}$  est le potentiel standard du couple redox vs ESH,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température,  $n$  est le nombre d'électrons impliqués dans le processus,  $F$  est la constante de Faraday,  $a$  est l'activité d'une espèce oxydée ou réduite. Il y a donc un potentiel électrochimique associé pour les deux demi-réactions. C'est la combinaison de ces deux potentiels qui donnent le potentiel global de la cellule électrochimique. (Équation 1.9) (Bard et Faulkner, 2001)

$$E_{cellule} = E_{Cathode} - E_{Anode} \quad (1.9)$$

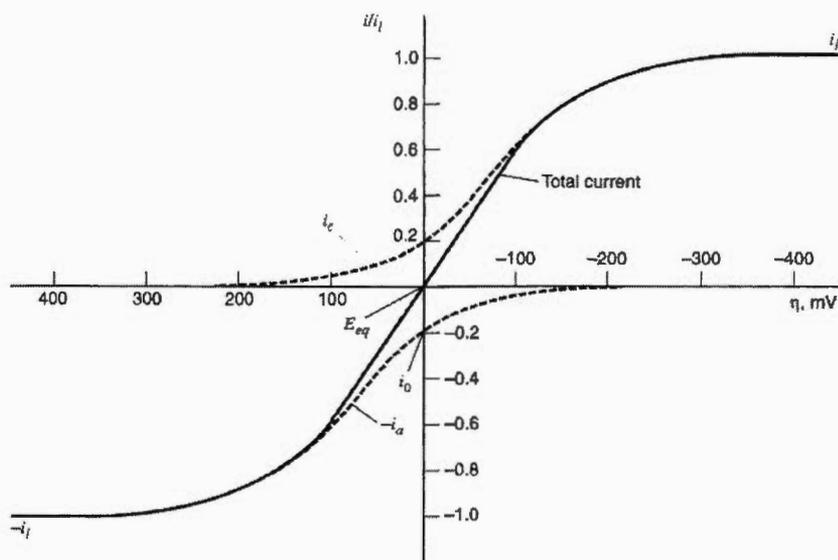
L'énergie libre de Gibbs peut être déterminée avec le potentiel de la cellule afin de déterminer si le processus est spontané. Cette mesure donne l'énergie maximum disponible pour effectuer un travail dans un système thermodynamique. En effet, la réaction est spontanée lorsque l'énergie libre de Gibbs résulte à une valeur négative. (Équation 1.10) (Bard et Faulkner, 2001)

$$\Delta G = -nFE_{cellule} \quad (1.10)$$

Où  $\Delta G$  est l'énergie libre de Gibbs. Malgré un processus spontané, il est important de considérer l'aspect cinétique de la réaction. Dans les électrodes d'une batterie lithium-ion, il y a deux processus simultanés importants reliés à la cinétique. Le premier est le transport de charge qui tient compte de la résistance attribuée au mouvement des électrons et des ions au travers de l'électrode permettant d'obtenir un courant au travers du circuit externe de la batterie. La vitesse de la réaction c'est-à-dire le courant généré est affectée par la surtension appliquée au système électrochimique. L'équation de Butler-Volmer décrit bien ce phénomène (Équation 1.11) et la Figure 1.27 la relation entre le courant et la surtension. (Bard et Faulkner, 2001)

$$i = i_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad (1.11)$$

Où  $i$  est le courant net,  $i_0$  est le courant d'échange,  $\alpha$  est le coefficient de transfert,  $f$  est  $F.R^{-1}.T^{-1}$ ,  $\eta$  est la surtension ( $E - E_{\text{éq}}$ ).



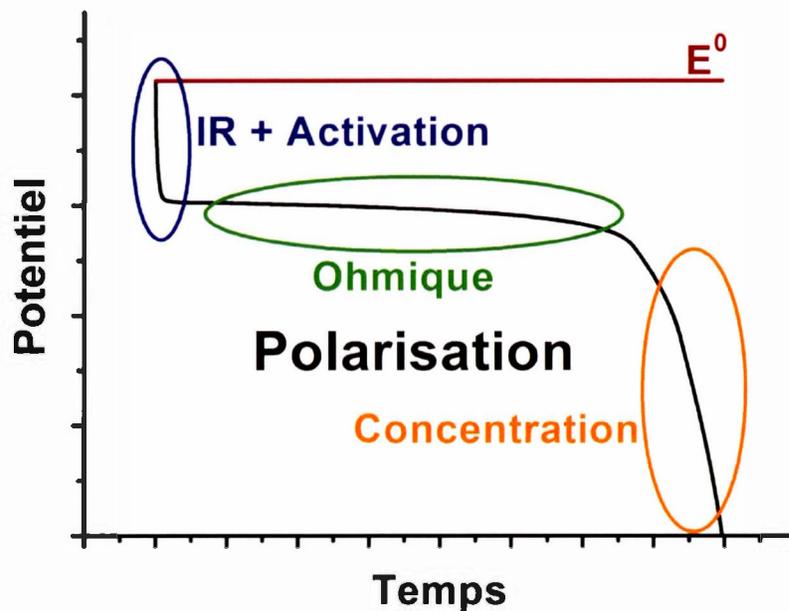
**Figure 1.27:** Courant en fonction de la surtension pour un système a un électron avec  $\alpha = 0,5$ . La ligne pointillée indique les courants associés au processus cathodique ( $i_c$ ) et anodique ( $i_a$ ) (Bard et Faulkner, 2001)

Cependant dans tout système électrochimique il y a une limite (un plateau) au courant maximale obtenue même si la surtension est augmentée. Cette région est limitée par le transfert de masse qui est défini par les différents modes de transport des ions que sont la diffusion et la migration. (Bard et Faulkner, 2001)

#### 1.4.3.1 Potentiométrie

La potentiométrie permet de faire l'acquisition du potentiel en fonction du temps. La lecture du potentiel à circuit ouvert, c'est-à-dire sans imposition de courant, permet d'obtenir le potentiel à l'équilibre d'un système électrochimique. En effet, le potentiel à l'équilibre, le profil de la courbe ainsi que le temps nécessaire pour obtenir cet équilibre permettent une analyse plus complète du système électrochimique étudié.

L'application d'un courant constant est l'une des méthodes les plus utilisées lors de l'étude de batteries. Les courbes de charge et de décharge permettent de déterminer plusieurs informations telles que la capacité gravimétrique et volumétrique, l'efficacité coulombique et la puissance énergétique des dispositifs. La Figure 1.28 représente une courbe de décharge typique pour les batteries lithium-ion.



**Figure 1.28** : Courbe de décharge à basse vitesse avec les différents phénomènes de polarisation représentés

Lorsqu'un courant de décharge est imposé à une batterie, il y a une perte de potentiel initiale (Figure 1.28 partie bleue) lorsque comparée au potentiel standard de la cellule (Figure 1.28 ligne rouge). Cette perte est associée à deux facteurs. Le premier est la résistance interne (IR) du système qui est composé de la résistance de l'électrolyte et des électrodes composites. Le deuxième facteur de la première perte est relié à la

polarisation d'activation qui est définie par l'énergie nécessaire pour l'insertion/désinsertion des ions lithium tels que décrits par la relation de Butler-Volmer. Cette perte est généralement linéaire avec le courant imposé, respectant ainsi la loi d'Ohm pour une résistance qui est constante. La deuxième portion de la courbe connaît une perte de potentiel moins drastique et est nommée polarisation ohmique. (Figure 1.28 en vert) Cette polarisation est principalement due au transport de masse dans l'électrolyte et les matériaux d'électrodes. En effet, le gradient de concentration créé provoque la diffusion des ions qui sont affectés par plusieurs facteurs tels que la concentration et la viscosité de l'électrolyte ainsi que la taille des particules et la tortuosité des électrodes composites. Lorsque le courant est augmenté, cette partie de la courbe est grandement affectée, car elle est contrôlée principalement par la diffusion, créant ainsi un gradient de concentration plus prononcé menant plus rapidement à la troisième partie de la courbe. La dernière partie de la courbe est la polarisation de concentration. (Figure 1.28 en orange) Cette portion représente la fin de la décharge. Cette variation de potentiel abrupte est attribuée à un manque et/ou un surplus d'ions lithium à la surface des matériaux actifs selon leurs électrodes respectives.

La chronopotentiométrie a été utilisée pour l'étude de la dissolution du manganèse (Chapitre 2), les films minces de graphène multicouches (Chapitre 3) et pour le séparateur pour les batteries lithium par greffage électrochimique (Chapitre 4).

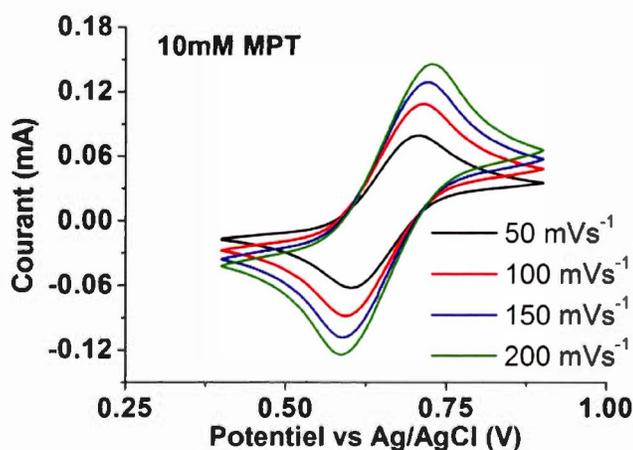
#### 1.4.3.2 Ampérométrie

Inversement à la potentiométrie, l'ampérométrie permet d'imposer un potentiel et de lire le courant obtenu. Ce type de technique est moins courante dans l'étude des batteries. Cependant, elle permet de s'assurer la complétion d'une réaction lorsqu'un courant nul est obtenu après l'application d'une surtension au potentiel standard de la réaction visée.

Cette technique a été utilisée lors de la dissolution du manganèse dans les matériaux de cathodes (Chapitre 2).

#### 1.4.3.3 Voltammétrie cyclique

Pour cette technique, une variation linéaire du potentiel à une vitesse constante est imposée à l'électrode de travail sans aucune agitation de la solution. Le courant mesuré ainsi que l'allure des courbes obtenue renferme une multitude de renseignements sur le ou les processus électrochimiques en cours. Effectivement, il est possible de déterminer le potentiel d'oxydation et de réduction d'une molécule, le coefficient de diffusion, la concentration, l'aire active d'une électrode, la fenêtre du solvant ainsi que la résistance interne du système électrochimique étudié. Afin de mieux comprendre comment retirer ces informations d'un voltammogramme, l'exemple d'un système réversible à un électron tel que le 10-méthylphénothiazine (MPT) est présenté à la figure 1.29.

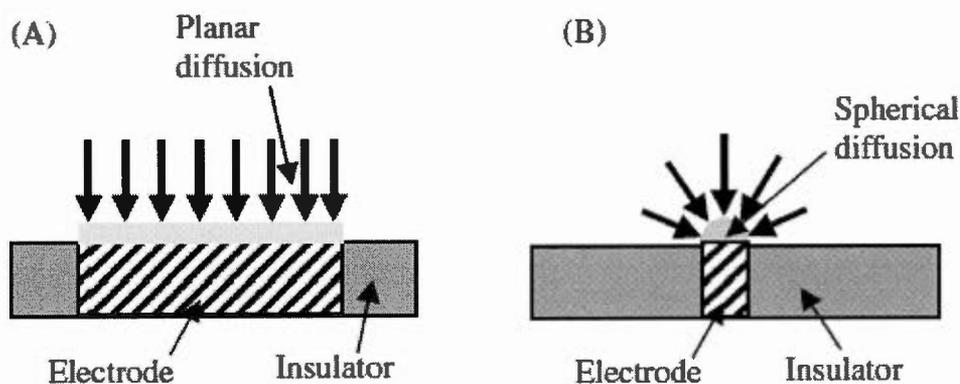


**Figure 1.29 :** Voltammétrie cyclique du MPT à plusieurs vitesses de balayage

Les conditions expérimentales requièrent une électrode fixe et une solution sans agitation afin d'avoir un système électrochimique contrôlé majoritairement par la diffusion de l'espèce électroactive. Le potentiel d'oxydation et de réduction est représenté par le sommet des pics positif et négatif respectivement. Le potentiel du couple est la moyenne des deux potentiels et pour un système réversible la différence entre les deux sommets est de 0,059 V. Le sommet des pics représente lorsque l'on passe à un processus de transfert de masse contrôlé par la diffusion de la molécule électroactive dans l'électrolyte. La vitesse de balayage a un impact sur le courant maximal des pics et avec l'équation de Randles-Sevcik il est possible de calculer la diffusion de l'espèce électroactive lorsque la relation entre le courant maximal du pic et la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire. (Équation 1.12) (Bard et Faulkner, 2001)

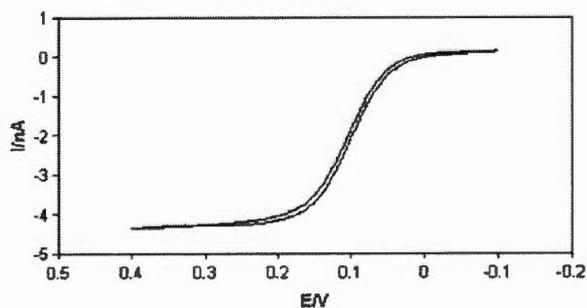
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1.12)$$

Où  $I_p$  est le courant maximum (ampères),  $n$  est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction réversible,  $A$  est l'aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce électro-active ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  est la concentration de l'espèce électro-active ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) et  $v$  est la vitesse de balayage ( $\text{V}/\text{s}$ ). Cette relation et la figure 1.29 représentent bien le système pour les macro-électrodes, cependant lorsqu'une microélectrode est utilisée l'allure de la courbe change. Ce changement est principalement dû au type de diffusion de l'espèce vers l'électrode. En effet, la diffusion pour une macro-électrode est de type linéaire tandis que celle d'une microélectrode est hémisphérique. (Figure 1.30)



**Figure 1.30** : Diffusion d'une espèce électroactive vers une électrode de type (A) planaire (B) hémisphérique. (Zoski, 2007)

La diffusion hémisphérique permet l'obtention d'un régime de diffusion stationnaire donnant le courant au régime statique et le voltammogramme de type sinusoïdal. (Figure 1.31)



**Figure 1.31** : Voltammogramme type d'une microélectrode. (Zoski, 2007)

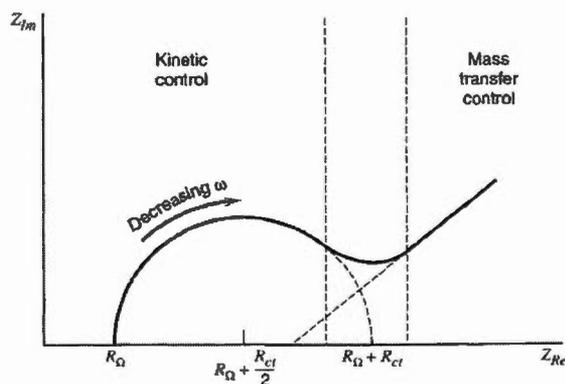
Le courant au régime statique n'est pas affecté par la vitesse de balayage tel que pour les macro électrodes, mais par le rayon de la microélectrode tel que décrit dans l'équation 1.13. (Bard et Faulkner, 2001)

$$I_{rs} = 4nFDCr \quad (1.13)$$

Où  $I_{rs}$  est le courant au régime statique (A),  $n$  est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction réversible,  $F$  est la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce électro-active ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) et  $r$  est le rayon du disque ( $\text{cm}$ ). La voltammétrie cyclique a été principalement utilisée dans le cadre du projet sur le séparateur pour les batteries lithium via le greffage par réduction d'ions diazonium (Chapitre 4).

#### 1.4.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique est de soumettre un signal sinusoïdal (courant ou potentiel) de fréquence et amplitude connue à un système électrochimique en équilibre et observer la réponse obtenue (potentiel ou courant respectivement). Le signal incident est habituellement de faible amplitude ( $\leq 10 \text{ mV}$ ) ce qui permet d'obtenir une relation linéaire en fonction du courant et de la résistance. Le diagramme de Nyquist est généralement utilisé pour l'interprétation des résultats. (Figure 1.32)

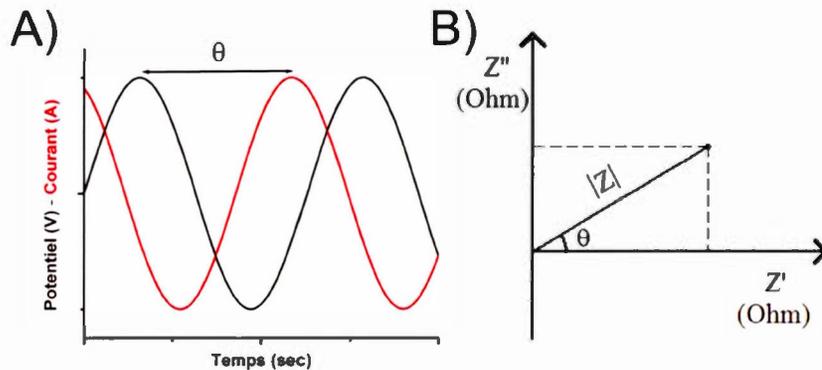


**Figure 1.32:** Diagramme de Nyquist. (Bard et Faulkner, 2001)

L'impédance ( $Z$ ) est composée d'une partie réelle et l'autre imaginaire. (Équation 1.14) (Gamry, 2017)

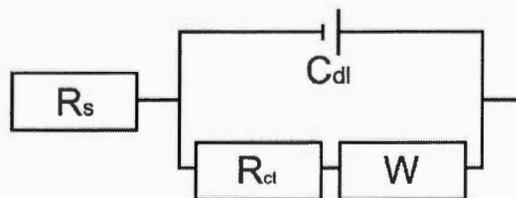
$$Z = Z_{Re} + Z_{Im} \quad (1.14)$$

L'abscisse est représentée par la résistance réelle qui est déterminée directement à partir de la relation entre la différence de potentiel émis, la différence de courant reçu en fonction de la loi d'Ohm. La valeur attribuée à l'ordonnée est un peu plus complexe et nécessite de plus amples explications. Lorsque le potentiel sinusoïdal est soumis au système, une réponse d'un courant sinusoïdal est attendue. Cependant, il arrive que ces signaux ne soient pas en phase ce qui permet de mesurer l'angle de ce déphasage. (Figure 1.33 A) L'ordonnée de la figure 1.33 A est arbitraire afin de simplifier l'image pour améliorer la compréhension. La valeur absolue de l'impédance ( $|Z|$ ) représente la longueur du vecteur. Cette résistance peut être déterminée en utilisant la loi d'Ohm. En effet, en remplaçant les signaux en phase, il est possible d'utiliser les valeurs du potentiel et du courant et déterminer le vecteur. La relation de l'angle de déphasage, le vecteur et les résistances réelles et imaginaires est présenté à la figure 1.33 B (Gamry, 2017)



**Figure 1.33 :** A) Illustration du déphasage entre le potentiel et le courant en temps réel B) Illustration de l'angle de déphasage utilisé pour déterminer la résistance imaginaire

Donc chaque point du graphique est tracé selon ce principe pour chaque fréquence utilisée lors des mesures. Le diagramme de Nyquist de la figure 1.32 représente un cas spécifique ayant un mélange de contribution cinétique et de diffusion. Il y a trois sections distinctes dans la figure 1.32. La première partie est sous contrôle cinétique. Cette section est celle où les fréquences sont les plus élevées. L'oscillation rapide du potentiel appliqué ne permet pas le transport de masse. La valeur associée à la résistance de la solution est déterminée dans cette partie du graphique. Il y a ensuite une zone intermédiaire qui est composée des contributions du contrôle cinétique et de transfert de masse. Cette zone permet de déterminer la résistance due au transfert de charge. La section contrôlée par le transfert de masse est celle des basses fréquences. Ceci permet le transport des ions et la détermination de la diffusion de Warburg. L'interprétation d'un tel graphique est très complexe et nécessite une modélisation de la courbe expérimentale afin de pouvoir déterminer les valeurs expérimentales décrites préalablement. Pour la modélisation du système, un circuit équivalent est utilisé. Ce circuit est composé d'éléments électriques tels que la résistance, la capacité de double couche et l'élément de diffusion de Warburg. Ces éléments peuvent être placés en série ou en parallèle selon le système électrochimique étudié. Il est impératif d'avoir une connaissance détaillée du système étudié afin de construire un circuit équivalent qui le représente. Le circuit équivalent de Randles est certainement celui le plus utilisé lors d'études d'électrode pour les batteries lithium-ions. (Figure 1.34)



**Figure 1.34** : Circuit équivalent de Randles

Il y a donc quatre éléments dans le circuit de Randles. La résistance de la solution ( $R_s$ ), la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ), la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et la diffusion de Warburg ( $W$ ).

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée dans le cadre du projet sur le séparateur pour les batteries lithium via le greffage par réduction d'ions diazonium (Chapitre 4).

## CHAPITRE II

### DISSOLUTION DU MANGANÈSE PROVENANT DE MATÉRIAUX DE CATHODE

#### 2.1 Résumé

Dans cet article scientifique, la dissolution du manganèse provenant de matériaux de cathode est quantifiée. Pour ce faire, une méthode analytique sans interférence démontrant une limite de détection de 50 ppb a été développée et validée. La combinaison de l'instrumentation (absorption atomique à four graphite) et de la méthodologie (ajouts dosés) est un avantage majeur, lorsque comparée aux études semblables dans la littérature. En effet, la majorité des études utilisent le plasma à effet inductif et une calibration externe qui représente deux techniques pouvant être faussés par des interférences physiques et chimiques.

Pour démontrer la robustesse de la méthode, quatre différents matériaux de cathode ( $\text{LiFePO}_4$ , deux  $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$  provenant de différentes méthodes de synthèse et un  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de type spinelle) ainsi que deux électrolytes (1M  $\text{LiPF}_6$  dans EC:DMC (1 :1) et 1M  $\text{LiClO}_4$  dans EC:DMC (1 :1)) ont été analysés. Trois types d'échantillons ont été évalués pour chaque matériau avec les deux électrolytes ; 1) le matériau en suspension dans l'électrolyte, 2) le matériau sous forme d'électrode composite dans l'électrolyte sans traitement électrochimique et 3) le matériau sous forme d'électrode composite dans l'électrolyte avec traitement électrochimique.

En conclusion, l'importance des contaminants dans l'électrolyte et l'oxydation des matériaux ont un impact majeur sur la dissolution du manganèse dans l'électrolyte. La méthode peut être également utilisée pour d'autres éléments tels que le fer et permet une évaluation rapide de la qualité d'une synthèse d'un matériau actif pour les batteries lithium-ion. Les résultats de cette recherche ont mené à une publication dans le journal *Solid State Ionics*. (Saulnier *et al.*, 2016)

## 2.2 Contributions des auteurs :

### Mathieu Saulnier

L'auteur principal a développé les méthodes analytiques, le protocole de validation ainsi que la méthodologie de préparation des divers types d'échantillons. Il a exécuté toutes les caractérisations : électrochimie, absorption atomique à four graphite, microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons-X, Karl-Fischer ainsi que les titrages acide-base. Il a écrit le manuscrit original, préparé les figures et tableaux de l'article ainsi que la recherche bibliographique. Pour terminer, il a effectué les corrections et répondu aux interrogations concernant les commentaires des coauteurs et des examinateurs de l'éditeur.

### Antoine Auclair

Le deuxième auteur a participé à la préparation de certains échantillons

### Guoxian Liang

Le troisième auteur a fourni les échantillons de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ , a participé à l'interprétation des résultats et à la discussion concernant le texte du manuscrit.

### Steen B. Schougaard

L'auteur correspondant a supervisé l'étude, participé à l'interprétation des résultats, a la discussion ainsi que la révision du manuscrit.

2.3 Texte intégral de l'article : Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials

## **Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials**

M. Saulnier<sup>a</sup>, A. Auclair<sup>a</sup>, G. Liang<sup>b</sup>, S.B. Schougaard<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Université du Québec à Montréal, Case postale 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

<sup>b</sup> Johnson Matthey Battery Materials Ltd., 280 Ave. Liberté, Candiac, QC J5R 6X1, Canada

\* Corresponding author E-mail address: schougaard.steen@uqam.ca (S.B. Schougaard).

First author E-mail address : saulnier.mathieu@courrier.uqam.ca

Second author E-mail address: Antoine\_auclair\_14@hotmail.com

Third author E-mail address: guoxian.liang@matthey.com

### **Abstract**

Understanding the key factors that affects overall performance of a battery is crucial to the lithium-ion battery industry. To this end, characterisation methods must be specific, reproducible and representative. As such, an interference free and reproducible analytical method with a low detection limit (50 ppb) to evaluate manganese dissolution from lithium-ion battery positive electrodes is presented. Two

different electrolytes (1.0 M LiClO<sub>4</sub> and 1.0 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1)), LiFePO<sub>4</sub>, two nominally similar LiFe<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>PO<sub>4</sub> samples and spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are used for proof of concept. Mn and Fe quantification is performed on material ageing in solely in electrolyte, as well as, in a battery system with and without forced oxidation. It is demonstrated that water and free acid content in the electrolyte, as well as, imposing an oxidative electrochemical potential has a profound effect on manganese based material dissolution and battery performance.

## Keywords

Manganese dissolution; Lithium-ion battery; hydrofluoric acid; phospho-*olivine*; lithium manganese oxide

## Classification code

A8100X

## 1. Introduction

To compete in the energy storage and transportation market, lithium-ion batteries need to be safe, low cost, have high energy density, high efficiency and a long service life. (Dunn *et al.*, 2011; Goodenough and Kim, 2009; Lu *et al.*, 2013; Scrosati and Garche, 2010) In this perspective, there is a growing interest for phospho-olivines and manganese based positive electrode materials. Specifically, lithium manganese spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) and lithium iron phosphate LiFePO<sub>4</sub> (LFP) appears to be good replacements for commercial lithium cobalt oxide LiCoO<sub>2</sub>. One of the major drawbacks of LiFePO<sub>4</sub> is the potential of the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> redox couple (3.45 V vs Li/Li<sup>+</sup>) that affects the overall energy. Substituting iron for manganese improves the redox potential (4.05 V vs Li/Li<sup>+</sup>) and at an equivalent theoretical capacity (~170

mAh g<sup>-1</sup>) which should lead to a higher energy density than LiFePO<sub>4</sub>. However, it was clearly demonstrated that LiMnPO<sub>4</sub> (LMP) has a lower experimental energy density due to slow (de)lithiation kinetics entailing large overpotentials and capacity loss at practical rates compared to LiFePO<sub>4</sub>.(Delacourt *et al.*, 2005; Meethong *et al.*, 2007; Yamada *et al.*, 2001a; Yonemura *et al.*, 2004) The origin of the slower kinetics is still a matter of discussion, but structural differences related to the relative size of the transition metal ions in different oxidation states and the accompanying unit cell differences, the effect of Jahn-Teller distortions, and poor electronic conduction has been invoked as possible causes.(Chen, and Richardson, 2010; Choi *et al.*, 2010; Delacourt *et al.*, 2004; Nie *et al.*, 2010; Oh *et al.*, 2010; Ong *et al.*, 2011; Ong *et al.*, 2010; Wang, L. *et al.*, 2008) Importantly, it has been reported that the coexistence of Fe and Mn in the phospho-olivine structure LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (LFMP) minimize the capacity loss when  $x < 0.8$ . (Martha *et al.*, 2009; Padhi *et al.*, 1997; Yamada et Chung 2001; Yamada *et al.*, 2001a, 2001b) These mixed iron-manganese phosphates are therefore more attractive than pure LiMnPO<sub>4</sub> for practical applications at this point in time.

Manganese dissolution in lithium-ion battery electrolyte is a well-known problem and widely documented for the spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Aurbach *et al.*, 1999; Blyr *et al.*, 1998; Du Pasquier *et al.*, 1999; Jang et Oh, 1997; Jang *et al.*, 1996; Kordesch et Taucher-Mautner, 2009; Larcher *et al.*, 1998; Vetter *et al.*, 2005; Vetter *et al.*, 2009; Xia, Y. *et al.*, 1997; Yang, L. *et al.*, 2006). However studies of similar processes for LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> are scarce.(Jo *et al.*, 2012; Martha *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2011) Manganese dissolution is a major concern in part due to inter-particle connection being lost in the composite electrode. In addition manganese ions migrate towards the negative electrode and are reduced to manganese metal in the solid electrolyte interface causing electrolyte decomposition and self-discharge. (Vetter *et al.*, 2005; Vetter *et al.*, 2009) Therefore, even minute amount of manganese dissolution can affect energy density and the longevity the cell. This problem is of such importance that Mn

trapping polymers coated separators have been developed to reduce the amount of Mn migrating to the negative electrode. (Ziv *et al.*, 2014)

In this paper, we report on the amount of manganese dissolution in lithium-ion battery electrolyte for  $\text{LiFePO}_4$ , two nominally similar  $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$  samples and spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Previous reports suggest that Mn dissolution occurs when the  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  ages in the electrolyte. (Jo *et al.*, 2012; Martha *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2011) Here a different approach is taken, in that Mn and Fe is quantified in two different electrolytes in the absence and in the presence of forced oxidation within a battery system. In addition, ageing in electrolytes is still performed for comparative purposes. Further, a  $\text{FePO}_4$  (FP) counter/reference electrode is used due to the flat 3.45 V vs Li potential, which avoids possible reduction of the Mn ions on the negative electrode, a factor that could reduce the amount of Mn in the electrolyte. Finally, the analytical technique used to quantify Mn content in the electrolyte is the Zeeman graphite furnace atomic absorption spectroscopy (Zeeman-GFAAS) couple with standard addition method, which provides a ppb range limit of detection, by overcoming the matrix effects due to the solvent and salt in the battery electrolyte.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The positive electrode base materials were research grade carbon coated C- $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$  (LFMP-1 and LFMP-2, Johnson Matthey Battery Materials Ltd.),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (MTI Corporation), and commercial C- $\text{LiFePO}_4$  (P2, Johnson Matthey Battery Materials Ltd.). The negative electrode base material was C- $\text{FePO}_4$  prepared from C- $\text{LiFePO}_4$  as described by Lepage *et al.* (Lepage *et al.*, 2014) Phase purity of the research grade samples were confirmed using a Philips X'pert diffractometer ( $2\theta = 15^\circ - 75^\circ$ ) with a  $\text{CuK}_\alpha$  source. Electrolytes (BASF) were 1.0 M  $\text{LiClO}_4$  in EC:DMC

(1:1) (Electrolyte A) and 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC (1:1) (Electrolyte B). Water content,  $11.5 \pm 2.1$  ppm and  $22.2 \pm 3.7$  ppm, electrolyte A and B respectively, was determined with a 785 DMP Titrino Potentiometric Titrator (Metrohm) using Aqualine™ Complete 5 single component Karl Fischer reagent (Fischer Scientific). All electrolytes samples were transferred *directly* from the argon filled glovebox to the titrator in a syringe to avoid exposure to ambient atmosphere. Free acid titration yielding  $1.6 \pm 0.6$  ppm (mass of  $\text{HClO}_4$  per mass of total electrolyte) and  $18.8 \pm 0.1$  ppm (mass of HF per mass of total electrolyte) for electrolyte A and B respectively, was completed as described by *Chen et al.* (Chen, *et al.*, 2013) with minor modifications. Titrations were performed on a slurry composed of 3 g of crushed ice, 1 mL of water, 5 drops of indicator (bromothymol blue 0.04 %) and approximately 1 g of electrolyte (accurately weighted) using NaOH 0.005 N standardized with potassium biphthalate primary standard (Sigma-Aldrich). All titrations were completed in less than 2 minutes and once the end point was reached the blue color did not revert to yellow for at least 1 minute, indicating that acid formation was minimal during the titration.

## 2.2. Sample preparation

Suspension experiments were conducted with 250 mg of material (LFP; LMO; LFMP-1 and LFMP-2) placed into closed polystyrene containers with 3 mL of electrolyte A or B and stirred for 7 days at room temperature, labeled Susp samples hereafter. All dissolution experiments were conducted in an argon atmosphere glovebox (water and  $\text{O}_2$  content < 3ppm).

Electrochemical cell experiments were based on electrodes prepared by mixing in a rollermill for 24h active materials, **SUPER P® Carbon Black** (Imerys Graphite & Carbon) and polyvinylidene fluoride (PVDF, Kynar KF Polymer W#1100) 80:10:10 %w/w in N-methylpyrrolidinone (NMP, Alfa Aesar) to produce an ink, which was

coated onto an aluminium foil current collector using a doctor blade coater (4-sided film applicator p/n: 2021 from BYK).

The coatings were dried at 90°C in air for 2 hours, followed by 24 hours in a vacuum at 65°C. The electrodes had a geometrical surface area between 60 and 68 cm<sup>2</sup> with coating thicknesses between 60 and 90 μm, and active material loading between 1.3 and 2.7 mg cm<sup>-2</sup>. A Celgard 2500 membrane was sandwiched between the positive and negative electrode, the assembly rolled and placed into a high density polyethylene container before transfer to the glovebox. 3 mL of electrolyte was subsequently added to the cell, which was closed with a low density polyethylene lid, and let to settle for 24 hours. Two different analyses were performed. In the first type, the sample was not submitted to electrochemical oxidation but allowed to rest with electrolyte for the same amount of time as required for electrochemical treatment (Labeled: Cell samples). The second type of sample, labeled Ox, was subjected to galvanostatic oxidation at 0.05 C rate until a potential of 0.9 V vs FP (4.35 V vs Li) immediately followed by a potentiostatic step at 0.9 V vs FP (4.35 V vs Li) for a period of 72 hours. Electrochemical measurements were performed with a VMP3 multi-channel potentiostat and EC-Lab software from BioLogic Science instrument. All electrochemical curves are available in the supporting information section. (Figure S-1 and S-2) The experimental capacities were calculated from the mass of active material in the electrode, by integrating the current, applied or measured, as a function of time, combining both the galvanostatic and potentiostatic steps. The total capacity in % was calculated from the experimental values divided by their respective theoretical capacities. (i.e.: 170 mAh g<sup>-1</sup> for LFP, LFMP and 140 mAh g<sup>-1</sup> for LMO).

Samples for chemical quantification were obtained by transferring the electrolyte into a 10 mL polycarbonate syringe and rinsing 3 times for a total of 5 mL of anhydrous acetonitrile (Sigma-Aldrich). Subsequently the samples were filtered with 0,02 μm pore size filter (Whatman Anotop) inside the argon filled glove box. Samples were

prepared in triplicate in Nalgene<sup>TM</sup> labware to avoid any side reaction with HF or metal leaching that could occur with glassware. All dissolution experiments were conducted at room temperature.

LFMP coin cell batteries were prepared using the same cathodes and separators as above, as well as, 0.75 mm thick metallic lithium (Sigma-Aldrich) which served as the negative electrode. The geometrical areas for the electrodes were 1.5 cm<sup>2</sup> and 2.0 cm<sup>2</sup> for the cathode and anode, respectively.

Manganese and iron quantification: Standard solutions were prepared from 1000 ppm manganese and iron reference standard solution (Fischer Scientific and Spectro pure, respectively). All analytical measurements were performed in triplicate for all solutions on a Varian Spectra 220Z with coated graphite tube analyser (Agilent Technologies). Single element hollow cathode lamps were used for manganese (AtomaxPerkin Elmer;  $\lambda = 279.5\text{nm}$ ) and iron (SCP science;  $\lambda = 248.3\text{nm}$ ). All curves obtain for GFAAS have a regression coefficient higher than 0.990. All confidence intervals were calculated at a 95% confidence level, using Student-t statistics. For manganese, an instrumental detection limit of 0.5 ppb was calculated with respect to the signal equal to three times the standard deviation of the background. Since the minimum dilution factor for the sample preparations was 100 times, a 50 ppb detection limit was obtained for the overall analytical method.

Note that the results in ppm reported in Figure 2 represent the mass of ions per mass of active material *i.e.* the proportion of the active material dissolved in the electrolytes. Since the value of active material varies between the different sample preparation and the electrolyte volume is always constant in our methodology, reporting the results in ppm of active material is more representative of the effects of electrolytes and oxidation occurring to the materials. The result in ppm *i.e.* mass of ions per mass of electrolyte is presented in the supplementary information section for

ease of comparison with literature (Figure S-3).(Jo *et al.*, 2012; Martha *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2011)

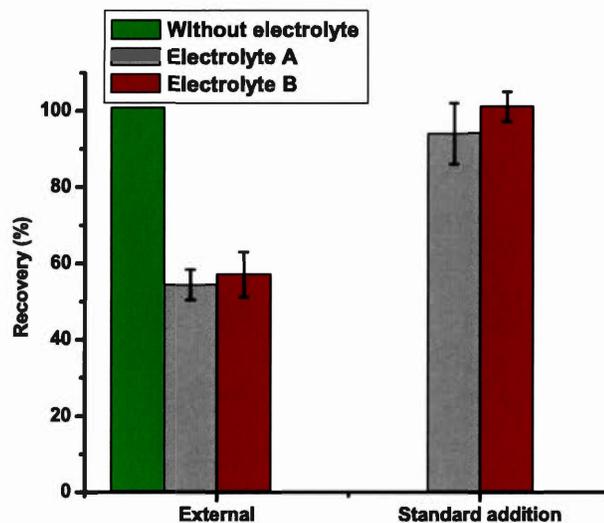
### 3. Results and discussion

#### 3.1. Method validation

The GFAAS technique was chosen to measure the manganese content because of two major advantages: 1) the limit of detection for manganese is one to three orders lower than other spectroscopy techniques. (Skoog and Leary, 1992) The samples can as such be diluted further to yield a more reproducible matrix compared to other techniques. 2) Low temperature preheating of the graphite furnace removes the organic solvents, followed by a pyrolysis step to decompose organic materials in the sample before atomisation. Organic solvents have been shown to present interference in other spectrometric techniques that involves sample transport and droplet formation (Boorn and Browner, 1982; Olesik, 1991). Validation of the analytical method was performed using a series of reconstituted samples as detailed below. (Table 1)

**Table 1: Final ion concentrations for reconstituted samples**

Samples	Without Electrolyte	With Electrolyte A	With Electrolyte B
[Li <sup>+</sup> ]	0.9 ppb	$2 \times 10^6$ ppb	$2 \times 10^6$ ppb
[Fe <sup>2+</sup> ]	2.1 ppb	2.1 ppb	2.1 ppb
[Mn <sup>2+</sup> ]	5 ppb	5 ppb	5 ppb
[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	12.2 ppb	12.2 ppb	12.2 ppb
[Counter ion]	N/A	$3 \times 10^7$ ppb	$4 \times 10^7$ ppb
[EC:DMC]	N/A	3% v/v	3% v/v

**Figure 1: Manganese recovery for reconstituted samples with external and standard addition calibration**

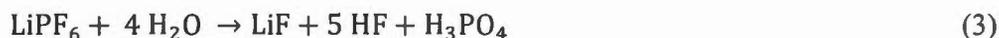
Using external standard calibration complete recovery for the reconstituted sample without electrolyte is found *i.e.* the LFMP dissolved ions (Li, Fe, Mn and PO<sub>4</sub>) are not interfering with the manganese signal at the examined concentration range. However, there is a significant loss of manganese signal for the two reconstituted samples where electrolytes A and B had been added. Given that the organics are evaporated during the drying step of the analysis, this interference is most likely linked to the large concentration of ions ( $C_{\text{Mn}} \sim 10^6 C_{\text{electrolyte}}$ ) added with the electrolyte. Standard addition was therefore applied to provide full recovery within the confidence interval for the electrolyte containing reconstituted samples. Matrix matching was not attempted because samples will require different dilutions levels to ensure that the manganese concentration is within the linear range, which would require individual matrix matching of every standard to every sample. To evaluate the full range of the method, negative (LFP) and positive (LMO) controls were prepared. Analysis of manganese present in the LFP and FP materials (Figure 2) shows that the samples preparations are free from manganese that could have originated from the labware, electrolytes, carbon additive, binder, instrumentation, *etc.* Further, it shows that our choice of FP counter electrode is not a source of Mn. The values obtained with the positive controls are the highest measured manganese dissolution concentrations for all samples and represent the maximum validated range. The lack of full Mn recovery in reconstituted samples containing electrolyte, using other techniques than standard addition, shows the importance of providing full analytical method verification in other similar future studies.

## 3.2. Characterisation of positive electrode materials

### 3.2.1. Effect of electrolyte composition

Water presence in a lithium-ion battery system is well known to wreak havoc cell performance. This is, especially true when LiPF<sub>6</sub> electrolytes are used, since lithium

hexafluorophosphate is in equilibrium with lithium fluoride and phosphorous pentafluoride (Equation 1). The latter reacts readily with water to form hydrofluoric acid (Equation 2). If enough water is present in the electrolyte, complete transformation into hydrofluoric acid and phosphoric acid is expected (Equation 3) (Vetter *et al.*, 2005; Vetter *et al.*, 2009).



Similar reactions are not reported in the literature for  $\text{LiClO}_4$  electrolytes. We therefore speculate that free  $\text{H}_2\text{O}$  in the absence of an imposed oxidation potential will react with the anions of the solid and render them soluble *e.g.* forming  $\text{OH}^-$  with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , concomitantly with dissolution of the cations in the highly polar electrolyte.

In this work two different electrolytes, one containing  $\text{LiClO}_4$  (electrolyte A) and the other one  $\text{LiPF}_6$  (electrolyte B) is used, while salts concentration (1M) and solvent (EC: DMC) remains unchanged. Water and free acid contents are systematically higher in electrolyte B, but below 25 ppm. Examining the dissolved manganese vs electrolyte type, it is found that values for electrolyte B are systematically higher compared to electrolyte A (Figure 2).

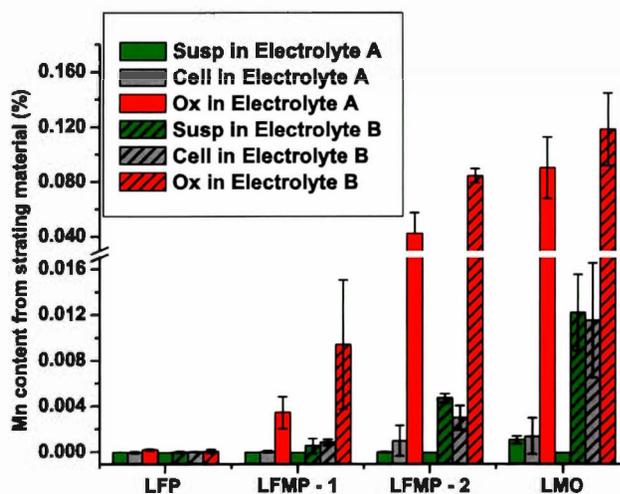


Figure 2: Dissolved manganese for samples LFP; LFMP-1; LFMP-2; LMO calculated as Mn content from starting material (%). 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (Electrolyte A) and 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (Electrolyte B)

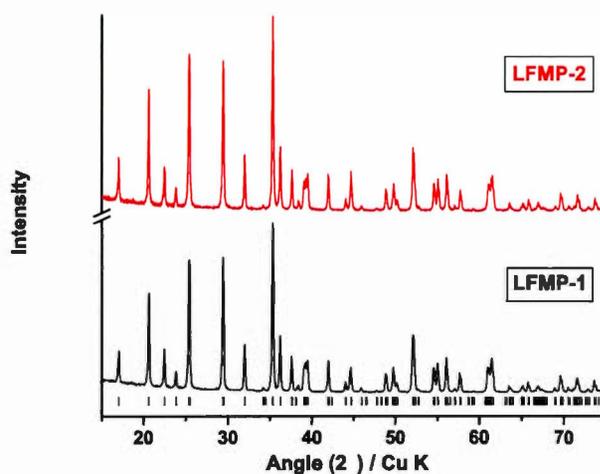
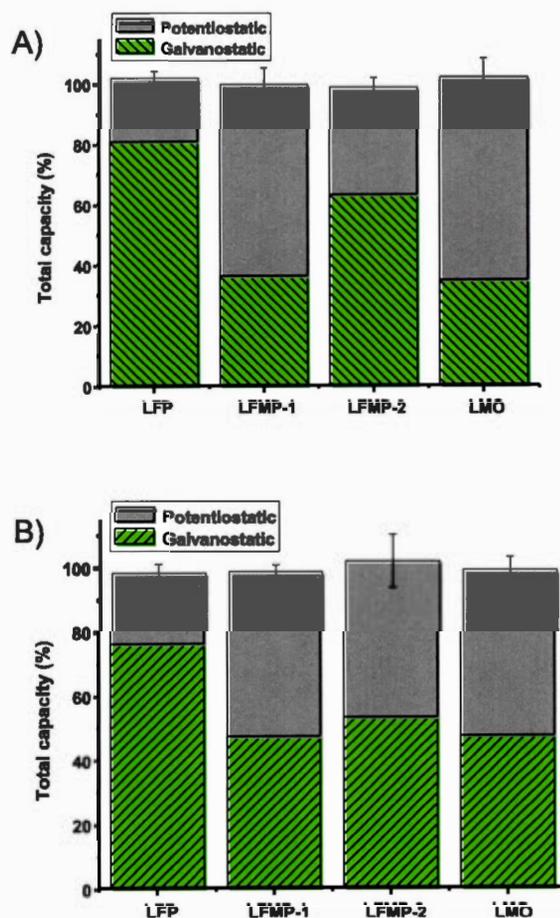


Figure 3: XRD patterns for LFMP-1 and LFMP-2

XRD (Figure 3) indicate no above detection limit impurity phases, and structures that can be assigned the orthorhombic *Pnma olivine* structure with cell volume and lattice parameters (*a*, *b* and *c*) within 0.5 % of previously published values (Figure S-4 in supporting information) (Yao *et al.*, 2006). Yet, comparison of samples LFMP-1 and LFMP-2 show LFMP-2 to be more prone to manganese dissolution, independent of electrolyte or electrochemical treatment chosen. This may be due to poor carbon coating (Martha *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2011), particle size differences, as well as, shape differences. Cracked or lack of carbon coating on the particles lead to direct contact between the electrolyte and active material. This condition promotes dissolution until a passivation phenomenon can be observed *i.e.* a film forms at the surface and inhibits further dissolution of the material. SEM micrographs of LFMP-1 and LFMP-2 demonstrate particle size and structural differences of the two materials. (Figure S-5 in supporting information) LFMP-2 exhibit smaller primary and larger secondary particles when compared to LFMP-1. Considering that ball milling is used to prepare the battery films, the secondary particle size is expected to be reduced greatly. Therefore the active surface area should correlate to the primary particle size. LFMP-2 smaller primary particle size suggest this to be the origin of the enhanced Mn dissolution when compared to LFMP-1.

### 3.2.2. The Effect of Oxidation

The Ox samples were prepared to examine the effect of oxidation of the positive electrode materials. The integrated currents are commensurate with complete oxidation *i.e.* delithiation for all materials in both electrolytes (Figure 4), and all materials containing manganese show a significant increase in dissolution.

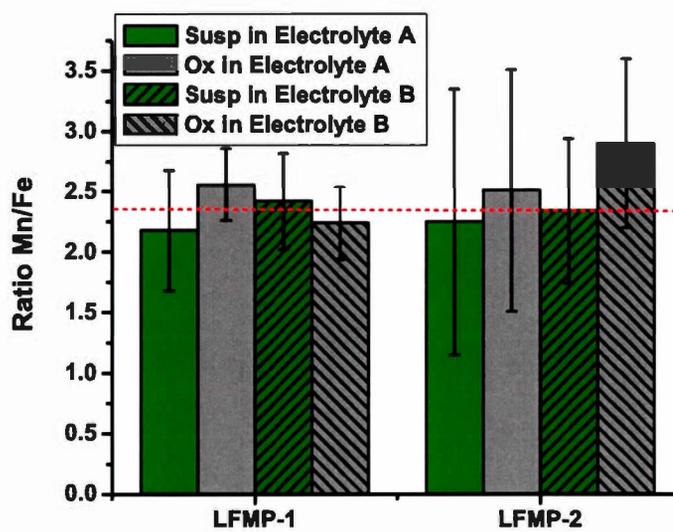


**Figure 4: Total capacity for Ox samples A) in electrolyte A and B) in electrolyte B**

This type of dissolution has been studied extensively in the lithium manganese spinel system, where two different domains are proposed. (Aurbach *et al.*, 1999; Blyr *et al.*, 1998; Du Pasquier *et al.*, 1999; Jang et Oh, 1997; Jang *et al.*, 1996; Kordesch et Taucher-Mautner, 2009; Larcher *et al.*, 1998; Vetter *et al.*, 2005; Vetter *et al.*, 2009; Xia, Y. *et al.*, 1997; Yang, L. *et al.*, 2006) The first, is related to materials maintained at a low state of charge *i.e.* low potential relative to  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . In this domain  $\text{Mn}^{3+}$  ions are thermodynamically unstable and can proceed to disproportionate into  $\text{Mn}^{2+}$  and

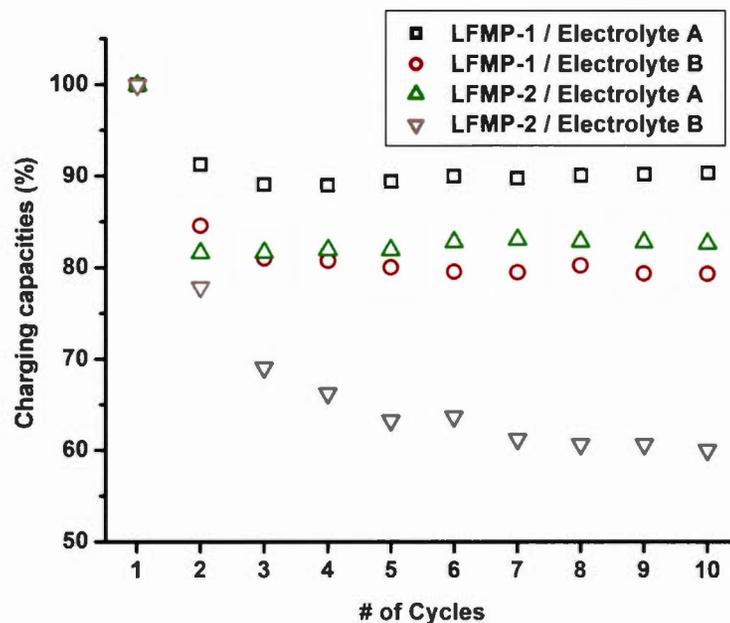
$\text{Mn}^{4+}$ . The  $\text{Mn}^{2+}$  ions are prone to dissolve in the battery electrolyte while the  $\text{Mn}^{4+}$  ions remain in the solid phase. As the material is delithiated with increased potential, the disproportionation prone  $\text{Mn}^{3+}$  ions are transformed to  $\text{Mn}^{4+}$  ions. So for dissolution at higher potential, another mechanism must come into play. This mechanism is not yet fully understood, but it has been shown that dissolution is proportional to the amount of hydrofluoric acid in the electrolyte (Vetter *et al.*, 2005; Vetter *et al.*, 2009). In here, increasing manganese dissolution with the oxidation of the LMO material is also found. However, an increase in dissolved manganese is found for both electrolytes tested, in spite of the fact that electrolyte A based on  $\text{LiClO}_4$  contain no hydrofluoric acid, and very little free acid (< 2 ppm). Further, the LMFP process is distinctly different from LMO. First, the oxidation process increases the oxidation from +2 to +3 and not from +3 to +4. So *if* the idea that  $\text{Mn}^{2+}$  ions are more likely to dissolve in the battery electrolyte is retained, the manganese dissolution should be independent or possibly hampered by the electrochemical oxidation. The data, however, show that oxidation independent of the nature of electrolyte leads to a profound increase in Mn dissolution (Fig. 2). The formation of hydrochloric acid has been demonstrated by Doyle *et al.* for  $\text{LiClO}_4$  electrolyte at high potential (Arora *et al.*, 1998), and Jang *et al.* reported that the oxidation of the water in the electrolyte could occur on the carbon particles within the positive electrodes thus leading to an increase in “free” protons.(Jang and Oh, 1997; Jang *et al.*, 1996) The amount of protons generated is presumed to be proportional to the amount of carbon present in the electrodes and water in the electrolyte. (Jang et Oh, 1997; Jang *et al.*, 1996) All the positive electrodes fabricated in this study contain the same amount of carbon, therefore a difference in free protons produce by the oxidation must originate with the water contents. Importantly, the  $\text{LiPF}_6$  electrolyte contains twice as much water as the  $\text{LiClO}_4$  one, and we find that the concentration of dissolved Mn is proportional to this ratio. In addition to manganese, iron dissolution from LFMP analysis was conducted. The theoretical ratio between manganese and iron in the two LFMP materials is 2.3 (horizontal line in Figure 5). The experimental

results correlate within the confidence interval to this ratio for suspension and oxidated LFMP samples. This strongly suggests that there is no selective leaching of Mn from the material.



**Figure 5: Ratio of Mn and Fe in Susp and Ox samples for LFMP-1 and LFMP-2 in electrolyte A and B**

To examine the effect of Mn dissolution on the performance of the LFMP samples, coin cell batteries were prepared. The results show capacity fading to be more pronounced with electrolyte B than A regardless of LFMP sample (Figure 6). Further, LFMP-2, which is more prone to manganese dissolution, generally exhibit higher capacity loss. Furthermore, the capacity fading stabilizes after the first two cycles suggesting that dissolution of material and degradation of the electrode has seized.



**Figure 6: Coin cell batteries performance for LFMP-1 and LFMP-2 in electrolyte A and B**

#### 4. Conclusions

In this work an analytical method with a low detection limit (50 ppb) for manganese ions in battery electrolytes was presented. To assure statistical validity, all samples were prepared in triplicate with confidence intervals calculated at the 95% confidence level. Due to the required low detection limit, blank sample (LFP) was examined to assure that no manganese contamination took place during sample preparation or analysis. The influence of common electrolyte contaminants, such as water and free acid, was demonstrated to play a major role in the dissolution of the materials. Importantly, we establish that oxidation of the active material has considerable effect on manganese dissolution, showing that ageing using suspensions without imposed

electrochemical potential could lead to misinterpretations of stability. Further, by comparing the amount of dissolved iron and manganese it was shown that there is no reason to suspect selective leaching Mn from the structure of LFMP, which could have been a possible origin of the poor rate performance. Further work will be focused on associating the amount of dissolve manganese to the overall long-term performance of in the different LFMP materials.

### Acknowledgements

The authors thankfully acknowledge Dr. Katrin Schloegl at Johnson Matthey Battery materials GMBH, Mooburg, for providing LFMP-2 sample and Ngoc Duc Trinh for is technical support. The authors also gratefully acknowledge the National Science and Engineering Research Council (NSERC) for financial support, grant #CRDPJ 445519-12. and iNano, under NanoQuébec, grant no. R7-RD022. The 25  $\mu\text{m}$  microporous monolayer membrane (PP) was kindly donated by Celgard.

2.4 Texte intégral pour le matériel supplémentaire de l'article: Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials

### Supplementary materials

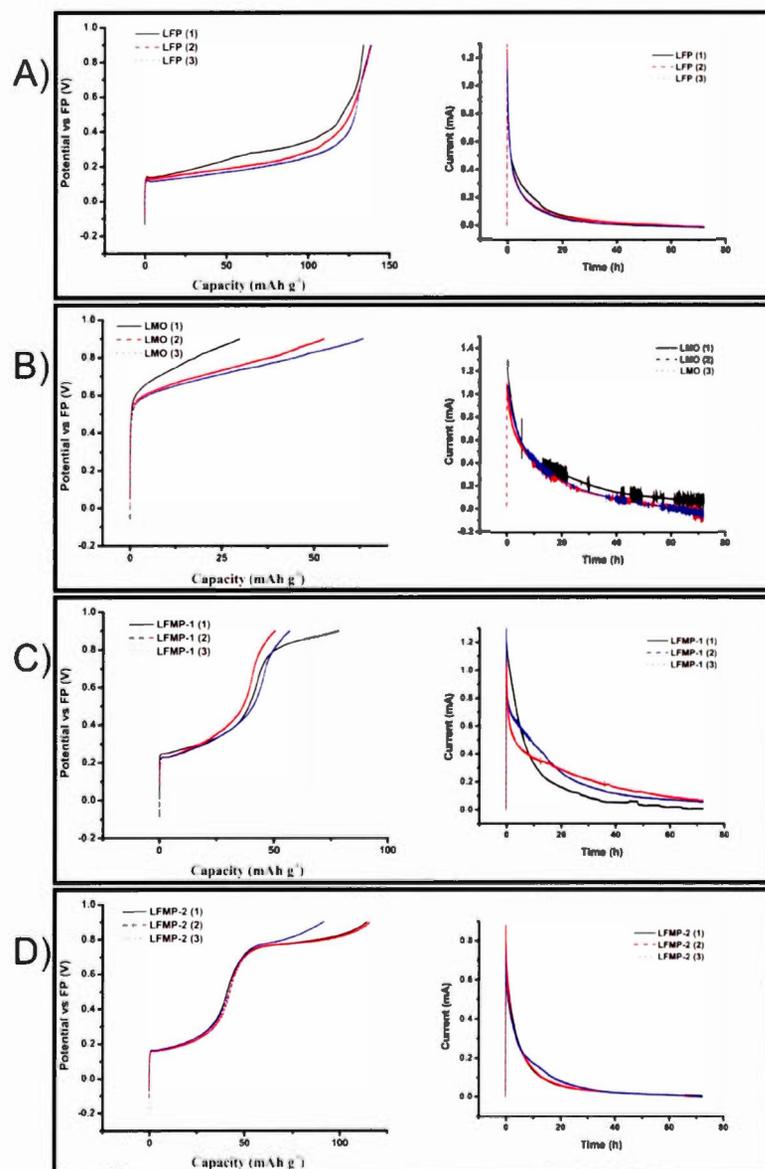


Figure S1 : Galvanostatic and potentiostatic curves in 1.0M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) for A) LFP B) LMO C) LFMP-1 D) LFMP-2

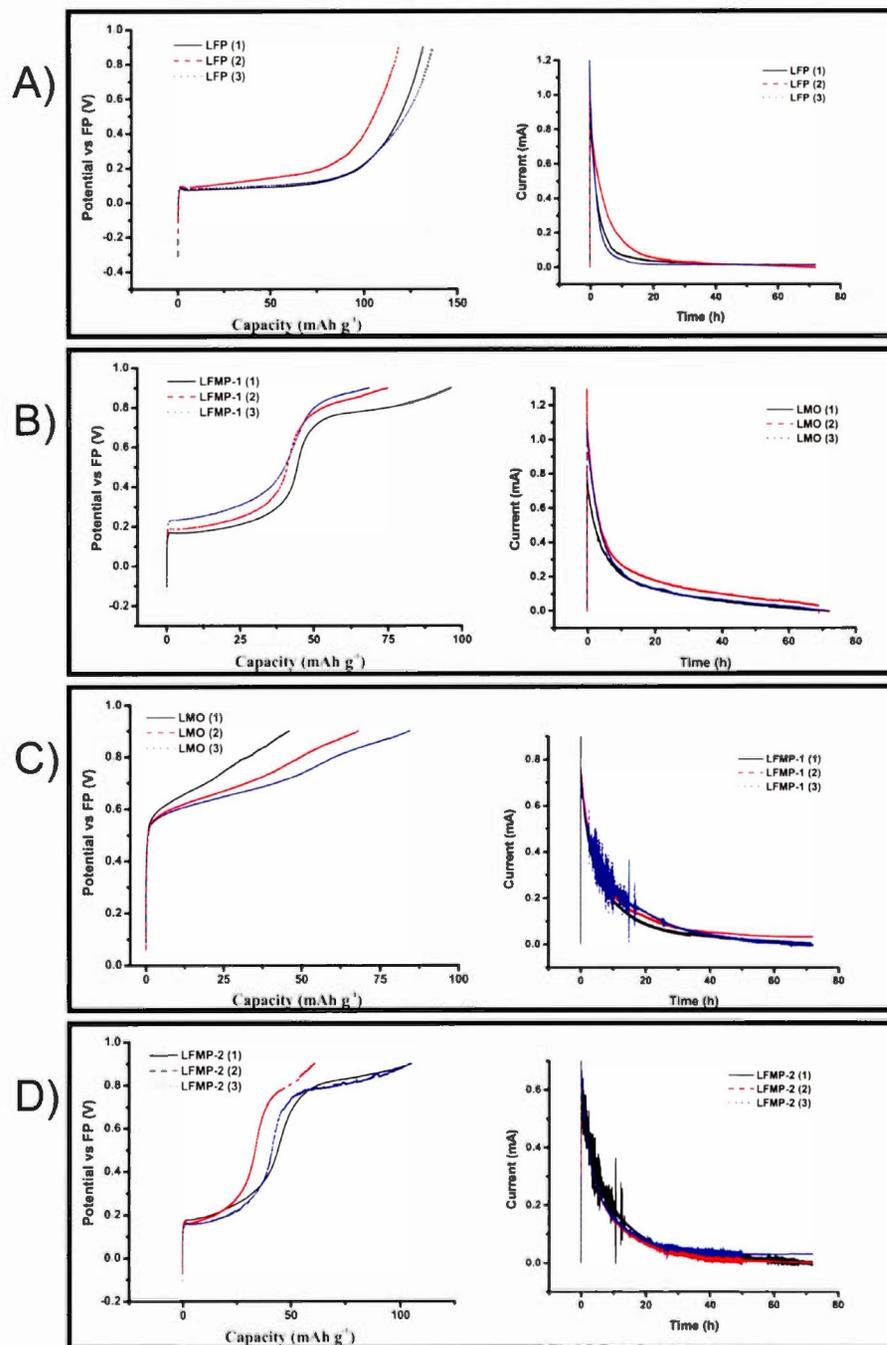


Figure S2 : Galvanostatic and potentiostatic curves in 1.0M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1) for A) LFP B) LMO C) LFMP-1 D) LFMP-2

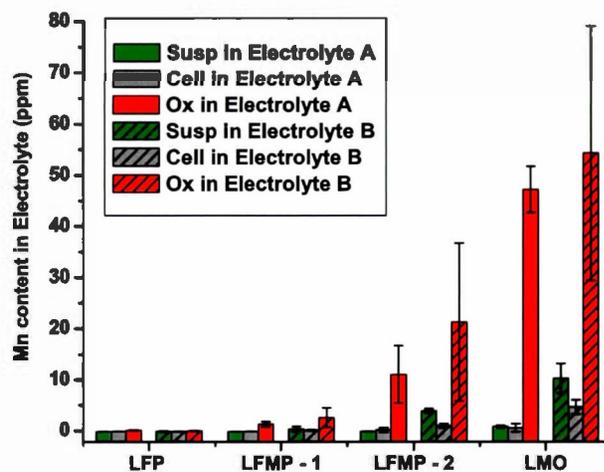
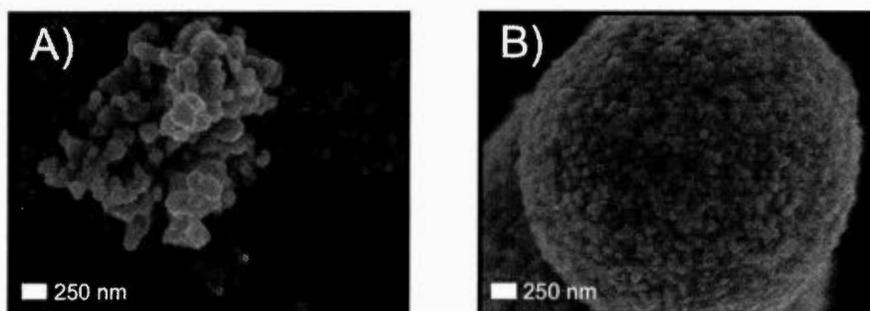


Figure S3 : Dissolved manganese for samples LFP; LFMP-1; LFMP-2;LMO calculated as Mn content in electrolyte (ppm)

Lattice Parameters	LFMP-1	LFMP-2
a (Å)	10.4115	10.4032
b (Å)	6.0715	6.0659
c (Å)	4.7268	4.7255
Vol (Å <sup>3</sup> )	298.80	298.20

Figure S4 : Lattice parameters from the XRD diffractograms for LFMP-1 and LFMP-2 samples



**Figure S5 : SEM Micrographs of A) LFMP-1 powder and B) LFMP-2 powder**

## 2.5 Travaux futurs

Le développement d'une telle méthode analytique permet l'évaluation d'une multitude de matériaux de cathode. En effet, plusieurs candidats prometteurs pour les futures technologies de batterie lithium-ion, tel que les  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  (NMC), contiennent du manganèse et la dissolution du manganèse pourrait être une cause de mauvaises performances pour certaines de ces synthèses. De plus, une évaluation de la résistance en condition agressive (haute concentration d'eau ou de protons) pourrait indiquer la stabilité envers l'eau ou les protons pour un matériau précis et ainsi déterminer les limites acceptables de contaminant d'un électrolyte pour la viabilité d'une batterie.

Il a été démontré que le manganèse ne se libère pas de la structure cristalline, mais que le composé au complet se dissout dans l'électrolyte. Il serait donc intéressant de développer cette technique pour des éléments plus toxiques pour l'environnement tel que le cobalt afin d'évaluer la portion présente dans l'électrolyte et de déterminer les mesures à prendre pour la récupération de ce dernier dans le cadre des programmes de recyclage des batteries lithium-ions.

Des études à température plus élevée ( $\approx 60^{\circ}\text{C}$ ) ont été entreprises dans le laboratoire, mais ne sont pas complétées. Ces études sont très intéressantes, car il est possible de chauffer les dispositifs afin d'augmenter les performances liées à la puissance. Acquérir de l'information sur la dissolution du matériau à haute température pourrait indiquer la viabilité chauffer le dispositif pour ce type matériau.

## CHAPITRE III

### DÉVELOPPEMENT D'UNE ÉLECTRODE NÉGATIVE DE CARBONE

#### 3.1 Résumé

La fabrication d'une électrode négative de carbone est la première étape choisie pour le développement d'une batterie de configuration 3D. Les travaux préliminaires ont été basés sur une étude du groupe de Ergang *et al.* qui ont développé une structure de carbone monolithique microporeuse ordonnée tridimensionnellement. (Ergang *et al.*, 2006; Ergang *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2006, 2008) Cette structure offre une charpente pour la batterie 3D qui a ensuite été isolée électriquement par un polymère phénolique et finalement infiltrée par un gel de  $V_2O_5$  à titre de cathode. Ils ont démontré le fonctionnement de leur dispositif, cependant les résultats électrochimiques affichaient de très faibles capacités qu'ils attribuaient principalement à la faible conductivité électronique du gel de  $V_2O_5$ . Notre idée est d'interchanger le gel de vanadium par un polymère conducteur. Cette modification permettrait l'amélioration de la conductivité électronique et devrait mener à des performances électrochimiques supérieures pour ce type de dispositif. Après une étude extensive de ce type de structure, un changement de direction était nécessaire. Cette révision du projet a mené au développement de films minces de graphène multicouches. Cette nouvelle synthèse est basée sur des travaux de fabrication du graphène sur un substrat de nickel par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Dans cette nouvelle étude, des films minces de graphène multicouches en tant qu'anode sans ajout de carbone conducteur et d'agent liant sont présentés. Une

analyse systématique du temps et de la température de déposition sur les performances électrochimiques et les caractéristiques atomistiques des structures de carbones sont évaluées. La caractérisation détaillée (électrochimie, XRD, XPS, micro spectroscopie Raman, MEB et AFM) permet le développement et l'amélioration de ce type de structure qui est dédié à la fabrication de batterie lithium-ion. Les résultats de cette recherche ont mené à la publication dans le journal scientifique *Electrochimica Acta*. (Saulnier *et al.*, 2017)

### 3.2 Contributions des auteurs

#### Mathieu Saulnier

L'auteur principal a développé la méthodologie de préparation des divers types d'échantillons. Il a exécuté la majorité des caractérisations : électrochimie, XRD, micro spectroscopie Raman (en collaboration avec Charles Trudeau), microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique. Il a écrit le manuscrit original, préparé les figures et tableaux de l'article ainsi que la recherche bibliographique. Pour terminer, il a effectué les corrections et répondu aux interrogations concernant les commentaires des coauteurs et des examinateurs de l'éditeur.

#### Charles Trudeau

Le deuxième auteur a participé à la caractérisation des échantillons par micro spectroscopie Raman et à la formation du premier auteur pour cette technique.

#### Sylvain G. Cloutier

Le troisième auteur a participé à la discussion concernant le texte du manuscrit.

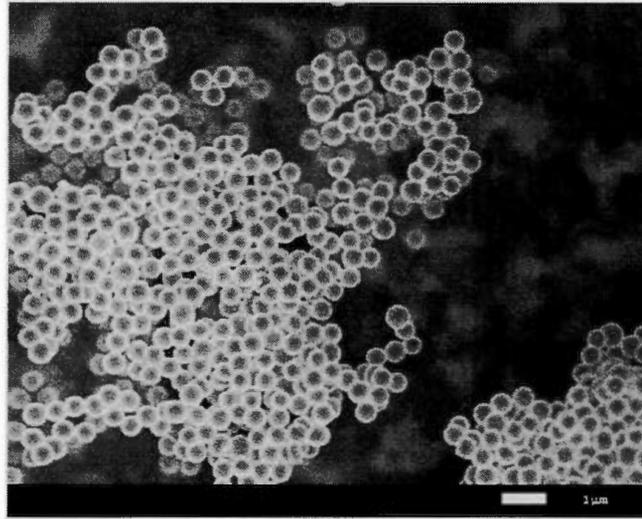
Steen B. Schougaard

L'auteur correspondant a supervisé l'étude, participé à l'interprétation des résultats, à la discussion ainsi que la révision du manuscrit.

### 3.3 Travaux préliminaires

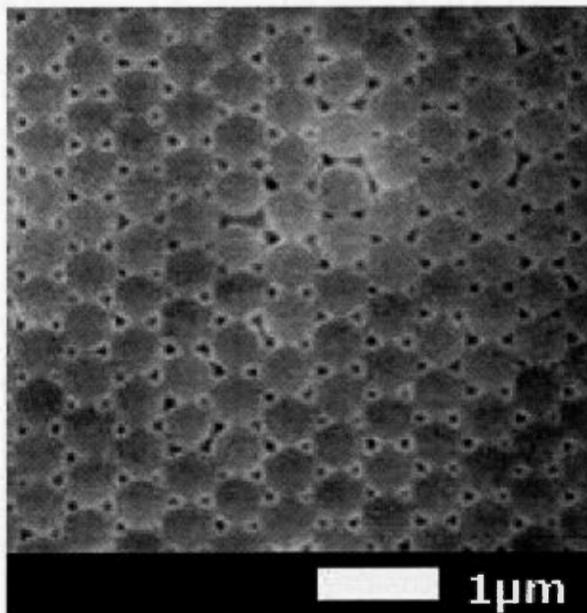
Le plan de travail initial pour ce projet consistait à la complétion de la pile 3D sur cinq étapes basées sur les travaux de Ergang *et al.* ; 1) la fabrication de sphères monodisperse de polyméthyle méthacrylate (PMMA), 2) la formation d'un cristal colloïdal, 3) la synthèse d'une opale inverse de carbone, 4) l'isolation électrique de la structure 3D de carbone (3DOM) et 5) l'infiltration de la structure avec un polymère conducteur.

La fabrication des sphères monodisperse ont été obtenue par polymérisation radicalaire. Le contrôle de la taille de ceux-ci peut être atteint en ajustant la température de synthèse. (Zou *et al.*, 1992) Le micrographe de la figure 3.1 démontre bien l'uniformité des sphères qui ont un diamètre  $\approx 500$  nm. La diffusion de la lumière confirme ce résultat en obtenant un diamètre moyen de 578 nm et un indice de polydispersité de 1,005.



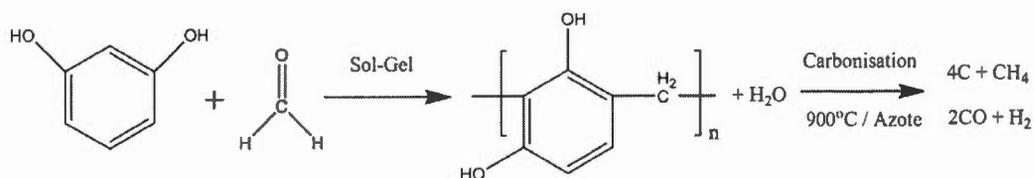
**Figure 3.1 : Micrographe des sphères monodisperse de PMMA**

Les sphères de PMMA ont été par la suite placées en suspension en solution aqueuse pour être décantées pour une période de plusieurs semaines jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Cette étape permet une organisation ordonnée des sphères créant ainsi le cristal colloïdal. L'opalescence des structures obtenues indique une grande organisation des sphères, car elle diffracte de la lumière. La structure est confirmée par la MEB présentée à la figure 3.2.



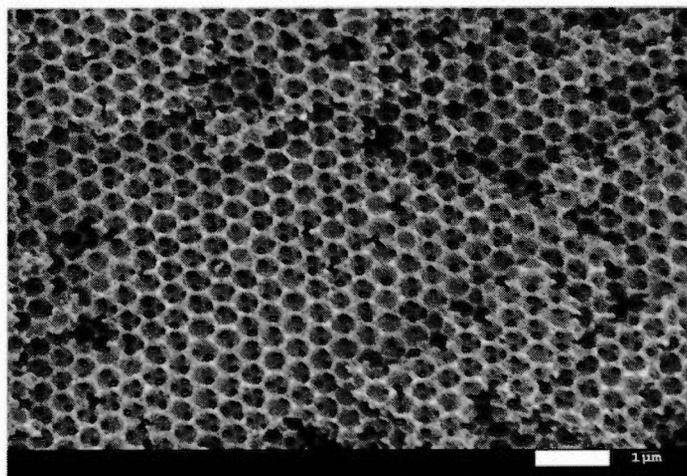
**Figure 3.2 : Micrographe du cristal colloïdal formé par les sphères de PMMA**

Le cristal colloïdal obtenu a une structure de type cubique face centrée et l'orientation (111) selon les indices de Miller est présentée à la figure 3.2. L'espace entre les sphères qui est sous forme triangulaire permettra l'infiltration de la solution utilisée pour la formation de l'anode de carbone. L'opale inverse a été formée par une réaction sol-gel. La solution composée de résorcinol et formaldéhyde, une fois infiltrée dans le cristal colloïdal, a été laissée à température pièce 24 h pour la formation du sol-gel. L'étape suivante est de chauffer le sol-gel à 900 °C sous une atmosphère inerte. La réaction globale est schématisée à la figure 3.3.



**Figure 3.3 : Schématisation de la réaction sol-gel formant la structure opale inverse de carbone**

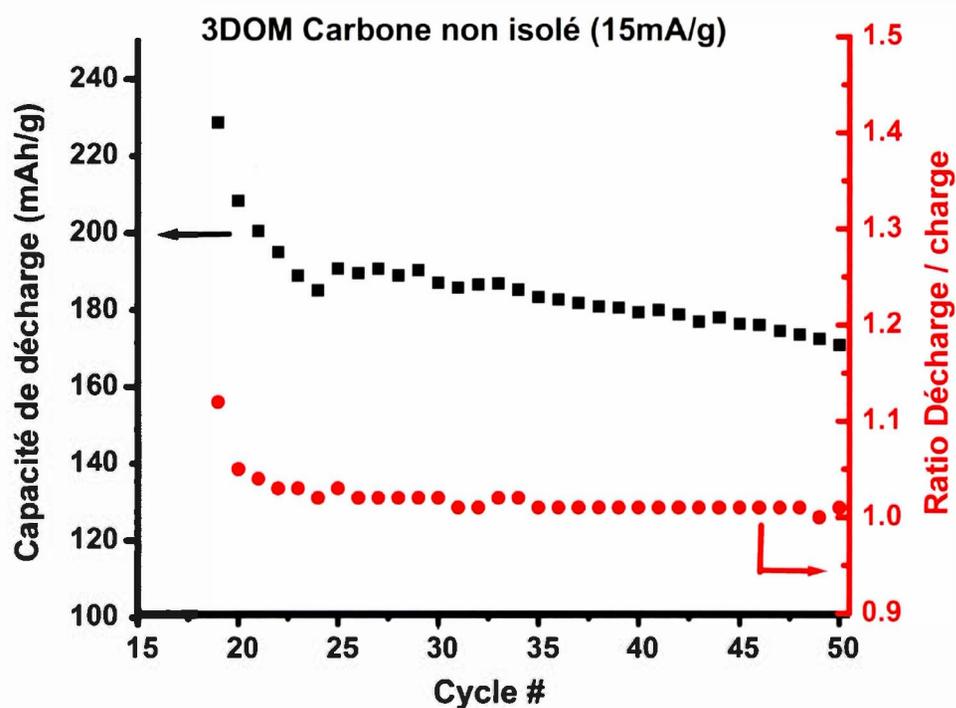
La structure de l'opale inverse de carbone est confirmée par la MEB. (Figure 3.4)



**Figure 3.4 : Micrographe de l'opale inverse de carbone**

L'anode de carbone possède une surface spécifique de  $480 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  qui a été déterminée par la technique de Brunauer-Emmer-Teller (BET). Une grande surface spécifique est importante pour la conception de pile 3D afin de faciliter le transport de charge lors de la charge ou décharge du dispositif. Afin d'évaluer les performances électrochimiques de cette structure de carbone, des piles boutons ont été fabriquées. Le lithium métallique a été utilisé comme anode, 1M  $\text{LiPF}_6$  dans EC :DMC (1 :1)

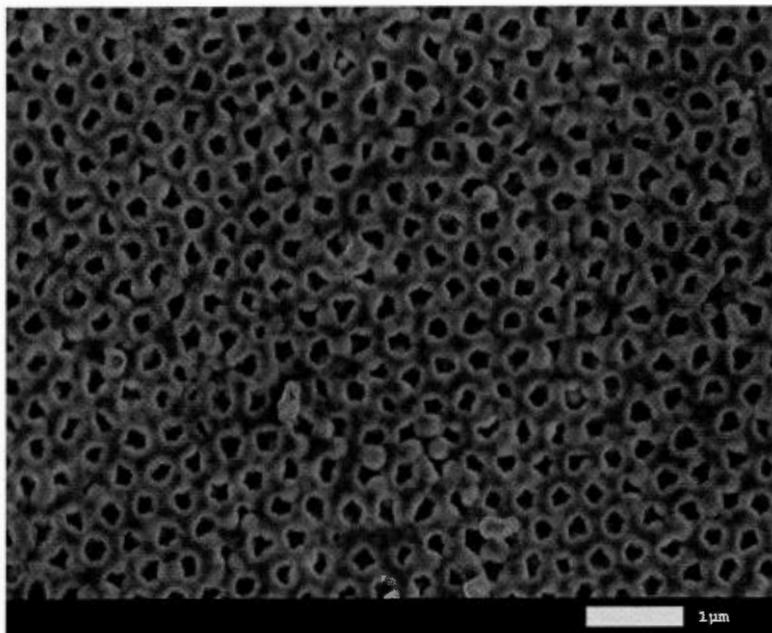
comme électrolyte, Celguard PP30 comme séparateur et les structures de carbones en tant que cathode. La capacité électrochimique du carbone se situe entre 235 et 175  $\text{mAh.g}^{-1}$  sur une période de 50 cycles représentant 64 et 47 % respectivement de la capacité théorique de  $370 \text{mAh.g}^{-1}$  de carbone graphitique. (Figure 3.5)



**Figure 3.5 : Capacité de décharge et rendement décharge/charge de l'anode de carbone opale inverse**

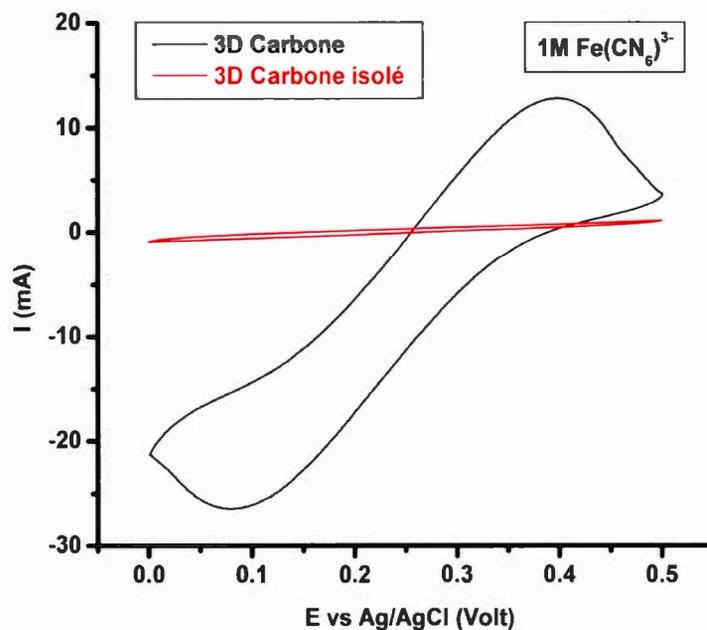
Une grande perte de capacité survient lors des premiers cycles combinés à un ratio supérieur à 1,00 pour le rendement entre l'insertion et la déinsertion du lithium. Ce phénomène est très caractéristique des carbones de type dur tel que décrit à la section

1.3.2.2. Malgré une valeur en dessous des attentes, l'énergie fournie par l'anode de carbone serait en excès lorsque comparée à celle fournie par le matériau de cathode. Le projet étant encore viable, les prochaines étapes d'isolation et d'infiltration du matériau de cathode ont été poursuivies. Les détails de l'isolation sont disponibles dans les travaux de Ergang *et al.* (Ergang *et al.*, 2007) Le poly(oxyde de phénylène) a été formé par électrodéposition directement sur l'électrode de carbone qui sert d'électrode de travail lors du processus électrochimique. (Ergang *et al.*, 2007) Un des avantages de cette électrodéposition est qu'elle est autolimitante ce qui permet à la structure de carbone de garder sa porosité. (Figure 3.6)



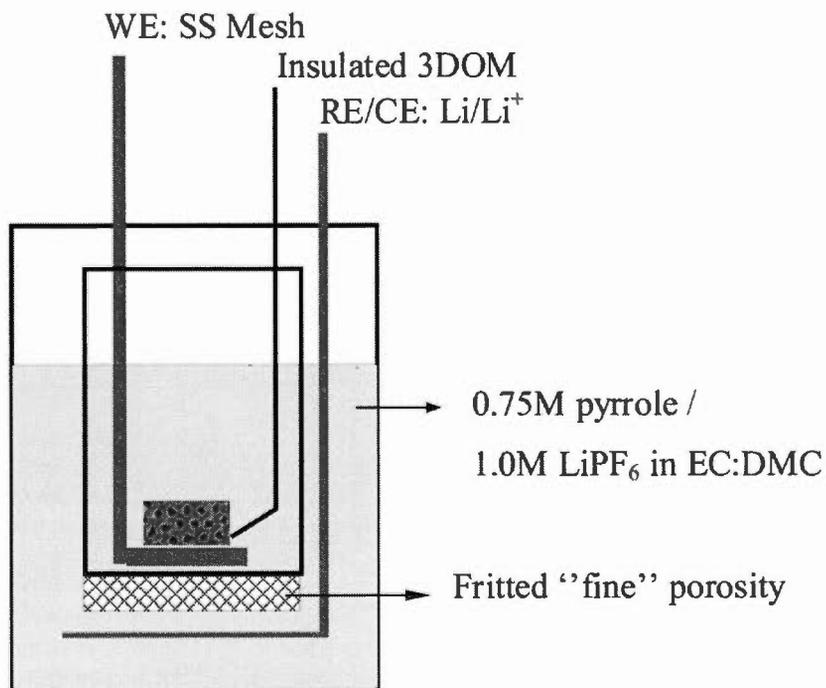
**Figure 3.6 : Micrographe de l'anode de carbone recouverte de poly(oxyde de phénylène)**

La vérification de l'inhibition au transfert de charge de la structure isolée a été effectuée dans une solution aqueuse et électroactive de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . (Figure 3.7)



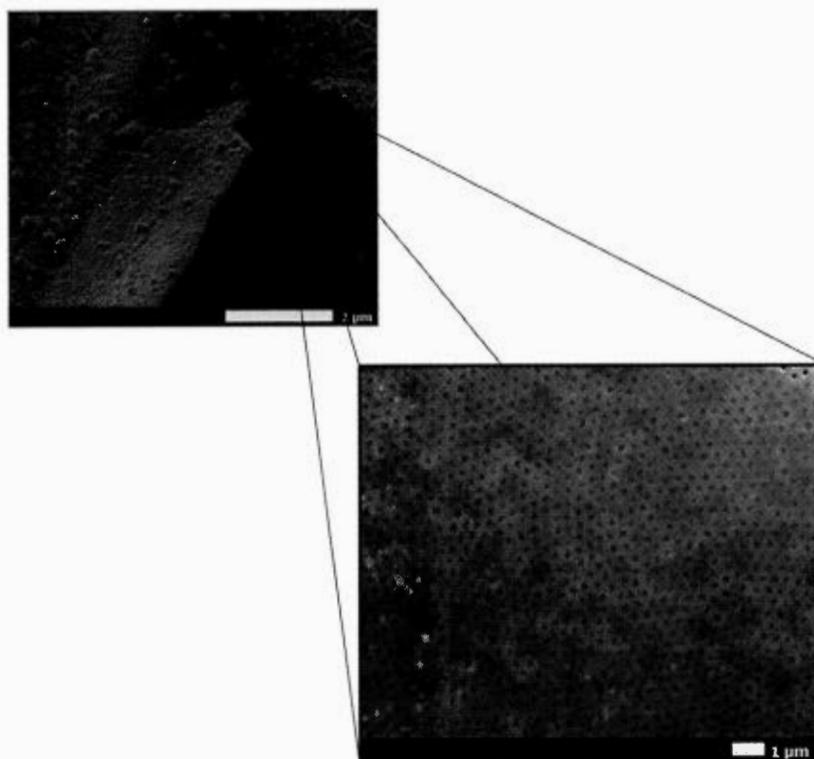
**Figure 3.7 :** Voltammétrie cyclique d'une solution  $1 \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}$  dans  $0,5 \text{ M KCl}$  à  $10 \text{ mVs}^{-1}$  pour l'électrode de carbone (en noir) et l'électrode de carbone isolée (en rouge)

Le résultat de voltammétrie cyclique indique que le transfert de charge entre la structure isolée et l'espèce électroactive est inhibé *c.-à-d.* une absence de pic représentant le processus d'oxydoréduction. La structure isolée fut par la suite remplie partiellement par du polypyrrolle à titre de matériau de cathode. Le schéma de la synthèse est présenté à la figure 3.8.



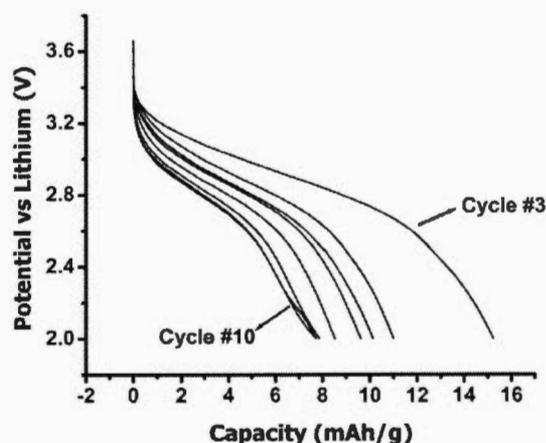
**Figure 3.8** : Schématisation de croissance du film de polypyrrole au travers de la structure de carbone isolé (3DOM)

La croissance a été effectuée sous atmosphère inerte d'argon. L'électrode de travail et la structure de carbone isolé sont superposées afin que le film de polymère croisse au travers de cette dernière. Avec cette configuration, il a été possible de recouvrir et remplir partiellement la structure de carbone (Figure 3.9)



**Figure 3.9 :** Micrographe de l'extérieur (en haut à gauche) et de l'agrandissement de l'intérieur de la batterie (en bas à droite)

Le micrographe en haut à gauche démontre bien que la structure est bien recouverte du polypyrrole (la partie manquante a été enlevée avec l'aide d'une lame). L'intérieur de la structure (en bas à droite) semble bien rempli excepté la partie supérieure droite où il y a quelques trous non remplis. La batterie étant complétée, des courbes de charge et décharge ont été obtenues par analyse galvanostatique. (Figure 3.10) Le système électrochimique à trois électrodes (carbone (anode), polypyrrole (cathode), lithium (référence)) a été assemblé avec l'électrolyte de batterie standard (1M  $\text{LiPF}_6$  dans EC :DMC (1 :1)) sous atmosphère inerte.



**Figure 3.10** : Courbe de décharge de la batterie 3D complète

La capacité de décharge est calculée en fonction de la masse de polypyrrolle, car c'est le matériau limitant. Le premier cycle donnait une capacité d'environ  $16 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour se stabiliser à  $8 \text{ mAh.g}^{-1}$  après une dizaine de cycles. Les résultats obtenus sont similaires à ceux publiés par le groupe de Ergang *et al.* (Ergang *et al.*, 2007). Donc il n'y a pas eu une amélioration aux performances électrochimique avec l'utilisation du polypyrrolle à titre de cathode pour remplacer le gel de vanadium des travaux de Ergang *et al.* (Ergang *et al.*, 2007). Après une investigation des résultats et une révision de la littérature, une réévaluation des performances de la structure opale inverse de carbone a été effectuée. En effet, les résultats électrochimiques préalablement obtenus pour la structure étaient sous le format de pile bouton. Après vérification, la pression effectuée pour fermer la pile désagrégait la structure en plusieurs morceaux permettant plus d'accessibilité pour l'insertion des ions lithium. Lorsque les structures de carbone ont été soumises à un traitement galvanostatique dans un système à trois électrodes similaire à celui de la batterie complète, les performances ont drastiquement chuté pour des densités de courant similaire. Il a donc été nécessaire de changer notre approche pour la production d'une anode de carbone pour la fabrication d'une batterie de type 3D. La fabrication d'une anode de

carbone sur une mousse de nickel déposé par CVD a été développée. Cependant, afin d'éviter l'erreur du projet précédent, une investigation extensive du matériau de carbone a été effectuée. Premièrement, l'étude a été effectuée sur une feuille de nickel au lieu d'une mousse afin d'éliminer l'aspect 3D et de recueillir de l'information uniquement sur le matériau de carbone. Ces travaux de recherches ont mené à la préparation d'un manuscrit qui a été soumis au journal *Electrochimica Acta* et accepté pour publication. (Saulnier *et al.*, 2017)

3.4 Texte intégral du manuscrit: Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries

## **Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries**

Mathieu Saulnier<sup>a</sup>, Charles Trudeau<sup>b</sup>, Sylvain G. Cloutier<sup>b</sup>, Steen B. Schougaard<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> NanoQam and Université du Québec à Montréal, Case postale 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

<sup>b</sup>Department of Electrical Engineering, École de technologie supérieure, 1100 rue Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, H3C 1K3, Canada

\* Corresponding author E-mail address: [schougaard.steen@uqam.ca](mailto:schougaard.steen@uqam.ca) (S.B. Schougaard).

First author E-mail address: [saulnier.mathieu@courrier.uqam.ca](mailto:saulnier.mathieu@courrier.uqam.ca)

Second author E-mail address: [charles.trudeau.2@ens.etsmtl.ca](mailto:charles.trudeau.2@ens.etsmtl.ca)

Third author E-mail address: [sylvaing.cloutier@etsmtl.ca](mailto:sylvaing.cloutier@etsmtl.ca)

## **Abstract**

Multilayered graphene (MLG) grown by chemical vapor deposition (CVD) was examined as a negative electrode for lithium-ion batteries. Experimental parameters such as deposition time and temperature were examined to produce carbon loadings between  $0.06 - 0.17 \text{ mg cm}^{-2}$  and film thicknesses in the  $1 \mu\text{m}$  range. The MLG thin films obtained on nickel substrate were used without conductive additive and binding agent in electrochemical tests to produce a capacity of  $\sim 250 \text{ mAh.g}^{-1}$  at the 5 C rate. Films were further characterized by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, grazing angle X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman micro-spectroscopy mapping. By correlating the structural analysis to the electrochemical properties the importance of edge plane accessibility is emphasized. Separately, a pre and a post deposition treatment were used to improve the electrochemical performance, validating the structural performance limitation hypothesis. In particular, the use of argon plasma post treatment yielded major improvement of the electrochemical performance, which was ascribed to enhanced crystallites edge accessibility.

## **1. Introduction:**

The increasing global energy demand causes depletion of the non-renewable energy sources such as petroleum, natural gas and coal.(Asif et Muneer, 2007; Dorian *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2015) Consequently, there is a growing interest in alternatives like wind and solar. However, efficient exploitation of these, especially for private transportation, is a considerable challenge. A similar issue was experienced for small electronic devices in the late 1980's, which was addressed with the introduction of

the lithium-ion battery.(Nishi, 2001) More recently, lithium-ion batteries have found use in the hybrid and electric vehicle industry, but the available charging speed is limiting energy recovery during regenerative braking. (Li *et al.*, 2016) Similarly, batteries that can be imbedded directly in micro-devices are attracting increasing attention to improve autonomy and protection from unstable power sources.(Yue and Liang, 2015)

Carbonaceous materials such as graphite have been widely studied and applied as intercalation compounds for the negative electrode in lithium-ion batteries.(Goriparti *et al.*, 2014; Inaba, 2009; Kaskhedikar et Maier, 2009; Kobayashi *et al.*, 2009; Stein *et al.*, 2009; Sun and Wang, 2014; Xia *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2013) This is mainly due to large natural abundance of carbon, low price, good theoretical capacity (370 mAh.g<sup>-1</sup>), excellent cyclability and low Li-insertion potential due to weak binding of lithium to *sp*<sup>2</sup> carbon-carbon bonds. Moreover, the small volume change between the charged and discharged material, as well as the high mobility of the electrons and lithium ions lead to fast diffusion. Because of these exceptional properties there is still considerable interest in developing carbonaceous materials.

In recent years, the graphene sheets that makeup graphite have been produced individually while conserving intrinsic properties like high electric conductivity and electrochemical stability. These materials may serve as negative electrodes, where lithium ions can be stored on both sides of the graphene sheets to yield an exceptional theoretical capacity of 740 mAh.g<sup>-1</sup>.(Hassoun and Scrosati, 2015) This theoretical capacity may, however, be difficult to reach at high rates, due to the low density of the composite electrode which significantly increases the electrolyte transport distance. (Supplementary material Table S1) More recently, a number of research papers have been reporting on a more densely stacked form of graphene, known as multilayered graphene (MLG).(Oldfield *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Trinsoutrot *et al.*, 2014; Xia *et al.*, 2015) MLG crystallites are made up of 2-10 layers of graphene

stacked turbostratically. As such, these structures are intermediate between the purely 2D structure of graphene and the 3D structure of graphite, which in theory yields the possibility of augmenting density of the films while conserving some of the capacity improvements of graphene vs graphite. To the best of our knowledge no previous research paper has evaluated  $\mu\text{m}$  thick MLG film for use as negative electrodes in lithium-ion batteries. (A non-exhausting overview of “graphene” based negative electrodes studies is available in Supplementary material Table S1)

To maximise the volumetric and the gravimetric energy densities of the battery, it is imperative to minimise the weight of the inactive materials. Consequently, in this work we report on the synthesis of MLG thin films directly atop the current collector without binder or conductive carbon. To this end of chemical vapour deposition (CVD) using ethylene as carbon precursor is chosen. This is because CVD is; a) an industrially scalable technique, b) is well suited for producing thin film-batteries using roll-to-roll technology, and c) is a non-line of sight technique that can coat complicated shapes used in micro-batteries.

In this paper, the battery performance of MLG film was studied by correlating the deposition time (20 min; 40 min; 60 min; 80 min; 100 min), the temperature (700 °C; 800 °C; 900 °C; 1000 °C), the NiO reduction time and temperature before deposition, as well as argon plasma post-treatment with the electrochemical profile, morphology, chemical composition and crystal structure.

## **2. Experimental**

1.5 cm<sup>2</sup> metallic nickel foil disks (30  $\mu\text{m}$  thick,  $\geq 99\%$  purity, MTI Corporation) were washed with water followed by acetone using sonication to eliminate soluble surface impurities prior to carbon growth. These nickel substrates were placed in the middle of a gas tight 1.2 m long, 7.62 cm diameter quartz tube within a horizontal

furnace (HT-OTF-1200X, MTI Corporation). Before heating, the reductive gas (5 % H<sub>2</sub> in Argon, Praxair) was passed through the quartz tube at 1000 sccm for 30 minutes to remove ambient air. The reducing gas was kept constant at 1000 sccm during the heating procedure: room temperature to 1000°C in 60 min.; maintained for 60 min.; decrease at 5°Cmin<sup>-1</sup> to the chosen synthesis temperature; maintained during deposition and cooled down to room temperature without temperature control. The carbon precursor gas (ethylene 99.9 % purity, Praxair) was added to the reductive gas only during deposition at a flow of 25 sccm. Argon plasma post-treatment was done at 240 W for 15 minutes under a flow of 20 sccm (Diener Electronic, PICO) on selected samples. Carbon loading was determined by subtracting the sample mass before deposition from the mass after deposition.

The morphology was examined with a JEOL JSM840 SEM using a backscattering detector and 15.0 kV acceleration voltage, a Veeco/Bruker Multimode AFM in contact mode (mapping 100 μm X 100 μm) and an optical microscope (WITec Alpha 300R Confocal Raman Imaging System). Grazing angle X-ray diffraction was obtained with a CuK<sub>α</sub> source Philips X'pert diffractometer (2θ = 20°- 30°), Raman spectral maps with a WITec Alpha 300R Confocal Raman Imaging System equipped with a 532 nm excitation laser, (mapping 100 μm x100 μm), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with Physical Electronics XPS PHI 5600-ci spectrometer using a Al-K<sub>α</sub> (1486.6 eV) 300W for survey scans and Mg-K<sub>α</sub> (1253.6 eV) at 150 W for high resolution spectra.

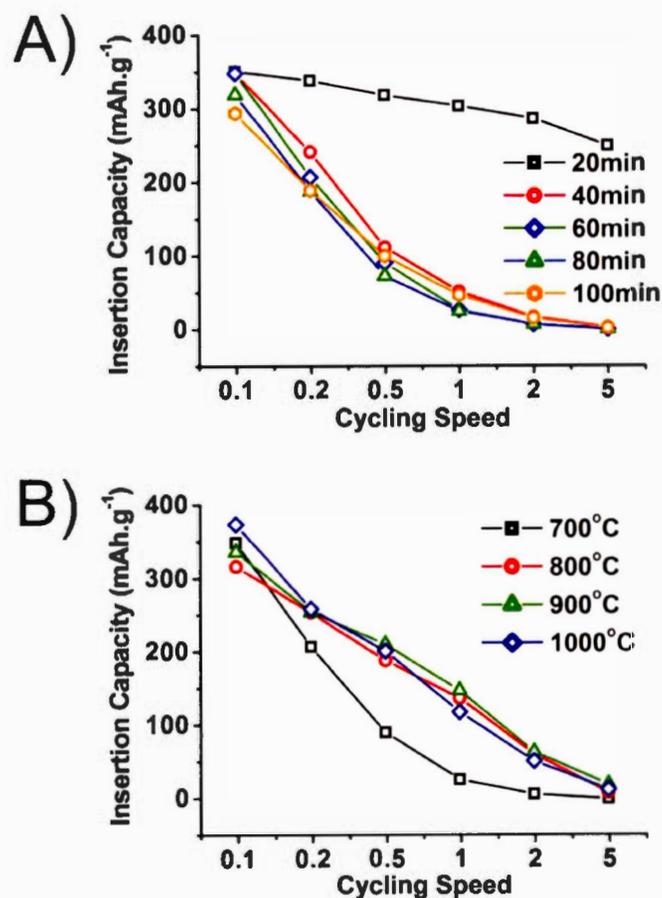
Coin cell batteries were prepared in an argon atmosphere glovebox (water and O<sub>2</sub> content < 1 ppm) using the “as produced” MLG sample, Celgard 2500 membranes as separator and 0.75 mm thick metallic lithium (Sigma-Aldrich). 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1) (water: 4.0 ppm, HF: 35.8 ppm) or 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) (water 25.7 ppm) were used as electrolytes (BASF). The geometrical areas for the electrodes were 1.5 cm<sup>2</sup> and 2.0 cm<sup>2</sup> for the carbon and lithium electrode respectively.

Electrochemical testing was performed by galvanostatic cycling (0.005-2.0 V vs Li/Li<sup>+</sup>) at room temperature using a BST8-MA battery analyser. A 30 min. open circuit rest period was imposed to the batteries after every charge and discharge step. Imposed rates are cited in hours needed for complete charge, *e.g.* a C/10 rate provides the current to fully charge the material in 10 hours and a 5 C rate in 12 minutes. The galvanostatic currents required to this end were determined by multiplying the experimental MLG films mass with the theoretical capacity of LiC<sub>6</sub> (370 mAh.g<sup>-1</sup>) and dividing by the desired time for full charge.

### **3. Results and Discussion:**

#### **3.1. Effect of Electrolyte, Synthesis Temperature and Deposition Time on Galvanostatic Performance**

MLG films from a single deposition run (700 °C / 20 min.) were used in coin cell batteries with two different electrolytes. (1M LiPF<sub>6</sub> and 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1)) Comparing the galvanostatic measurements at different C rates, shows that the reaction kinetics is considerably slower in 1M LiPF<sub>6</sub> compared to 1M LiClO<sub>4</sub> both dissolved in EC:DMC (Supplementary material Figure S1). This phenomenon is not fully understood yet, but could be attributed to the intricacies of formation of the solid electrolyte interface (SEI) layer. (Kawamura *et al.*, 2006; Marom *et al.*, 2010; Plakhotnyk *et al.*, 2005) Studying SEI formation is beyond the scope of this work. Consequently, the LiClO<sub>4</sub> electrolyte was utilized for all further preparations.



**Figure 1: Insertion capacities as a function of A) deposition time at 700°C and B) synthesis temperature for 60 min. deposition in 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1)**

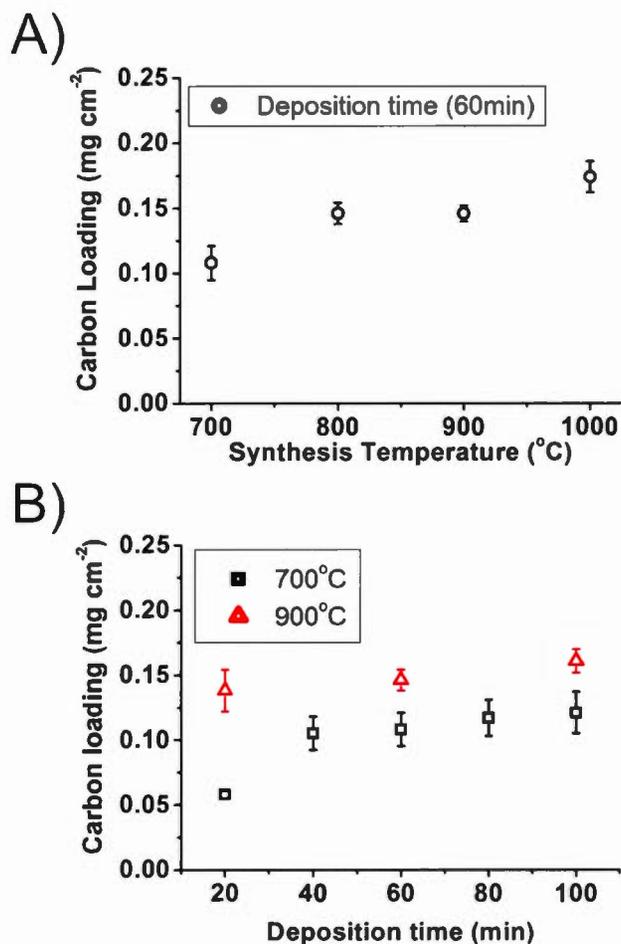
Films deposited at 700 °C with varied deposition time show discharge capacities close to 370 mAh.g<sup>-1</sup> at slow speed (C/10) *i.e.* the theoretical capacity for LiC<sub>6</sub>. As the cycling speed increases, only the 20 minutes deposition sample retains most of the initial capacity. The four other samples decrease rapidly until no capacity remains at 5 C.

Examining the discharge capacities as a function of deposition temperatures shows again at low speed (C/10) values close to the 370 mAh.g<sup>-1</sup> theoretical capacity (Figure

1B). Similarly to the results presented in Figure 1A, a capacity decrease is observed as the current is increased, however this decrease is less drastic. From an electrochemical perspective this begs the question why the 20 min. deposition samples are so singularly different and why samples deposited at higher temperatures show better performances at intermediate current densities. In an attempt to derive a response and provide ideas to improve the electrochemical performance, extensive analysis of loading, morphology, electrochemical profile and the atomic structure were performed.

### **3.2. Multilayered Graphene Loading and Morphology**

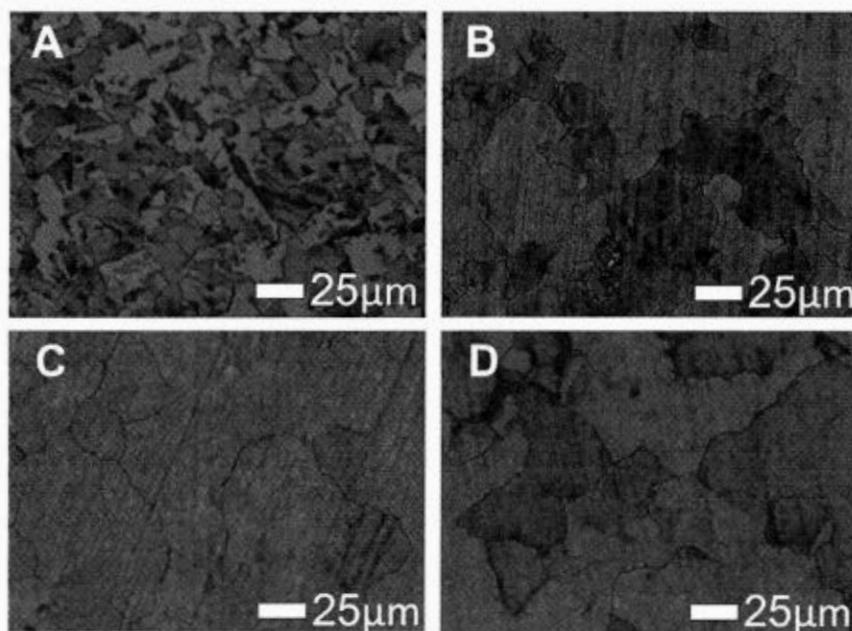
Multiple factors cause variations of the quality, thickness, density and morphology of CVD MLG materials on a metallic substrate. In order to evaluate only the impact of deposition time and synthesis temperature on the electrochemical performance, parameters such as: gas flow, surface treatment, type of metallic substrate and cooling procedure were kept constant. Metallic nickel was chosen here as substrate because of its catalytic properties for CVD carbon deposition at low temperature. (Baraton *et al.*, 2011; Bi *et al.*, 2011; Chae *et al.*, 2009; Chen, W. *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2010; Reina *et al.*, 2009; Trinsoutrot *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2013)



**Figure 2: Carbon loading on nickel substrate as a function of A) synthesis temperature and B) deposition time**

Figure 2A shows the evolution of MLG loading on the nickel substrate using different synthesis temperatures and 60 min. deposition. Importantly, the carbon loading increases with the increased temperature. Figure 2B shows that the carbon growth rate is significantly reduced after 40 min. at 700 °C whereas this reduction in rate has already taken place after 20 min. at 900 °C. This suggests that the substrate surface is still exposed, or at least still catalytically active for up to 40 min at 700 °C, after which catalysis is attenuated. A common model for carbon film growth on

nickel involves three growth steps, where the first step is the decomposition of the carbon precursor at the surface of the substrate, followed by dissolution of carbon in the nickel “bulk” and finally formation of the film as carbon is transported to the surface when the solubility limit is reached during cooling.(Baraton *et al.*, 2011; Reina *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2013) However, the measured carbon film mass compared with the solubility and diffusion coefficient of carbon in nickel provided by Lander *et al.*(Lander *et al.*, 1952), indicate that the mass loading is higher than the carbon solubility limit for all the depositions in this work.(Supplementary material Equations S1, S2, S3 and Figure S2 and S3) The dominant growth mode must therefore be different.



**Figure 3: SEM micrographs of carbon films,700 °C / 20-40-60-80 min. (A-B-C-D)**

The contrast of the 700 °C, 20 min. deposition SEM micrograph (Figure 3A) suggest that the “ocean” which has higher backscattered electron emission is covered by a

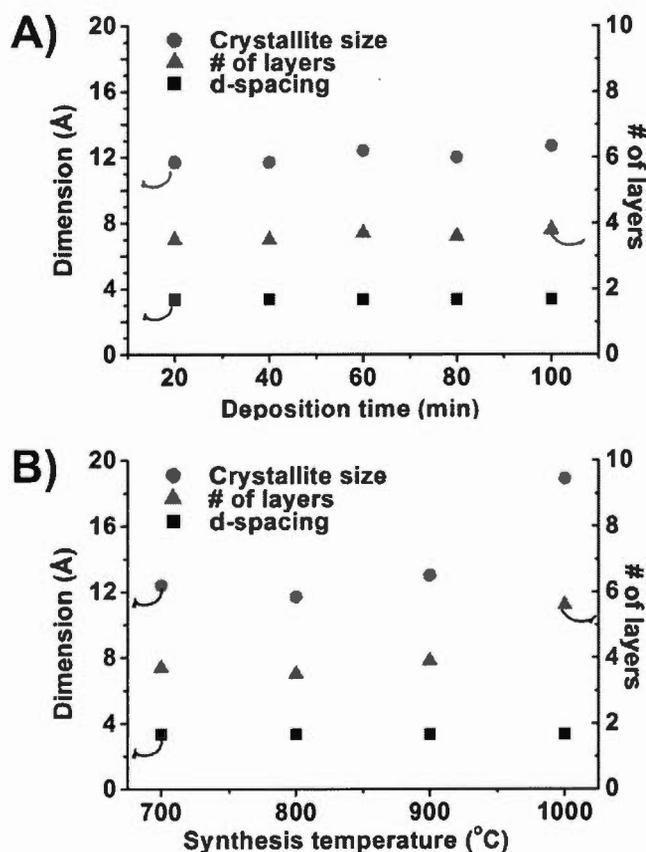
carbon film with lower thickness compared to the “islands”. This observation was confirmed by AFM (See Supplementary material Figure S4 and Table S2) and is consistent with preferential growth of multilayered graphene at grain boundaries for polycrystalline nickel films.(Baraton *et al.*, 2011; Chae *et al.*, 2009; Chen, W. *et al.*, 2013; Reina *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013) For all other films presented in Figure 3, the surfaces show more uniform backscattered electron intensity and therefore similar carbon thicknesses. The “cracks” between the platelets suggest that carbon grows from the “islands seed” until they converge to form a rift between them. The SEM micrographs explains the carbon loading evolution as the carbon growth decreases significantly or stops once the surface is fully covered due to the lack of the catalytic effect of exposed nickel. The effect of temperature was also examined for 60 min. deposition time. Here the fully-covered films did not show a significant morphological difference consistent with the model that once the surface is covered all reaction is significantly slowed or halted (Supplementary material Figure S5 and Table S3).

### 3.3. Atomic Level Structure

#### 3.3.1. X-Ray Diffraction

Graphitic carbon structure is composed of multiple  $sp^2$  carbon graphene sheets held together by weak van der Waals interactions. This configuration permits the intercalation and stabilisation of lithium ions between two layers of graphene. The graphite unit cell ( $P6_3 / mmc$ ) shows a sheet-to-sheet distance of 3.354 Å at room temperature.(Inaba, 2009) As such, the diffraction peak between 25 and 30 degrees, which was the only one with sufficient intensity to be considered for analysis, originate from the (002) planes. Three structural parameters can be determined with the XRD data. First, using the diffracted peak  $2\theta$  angle and the Bragg equation the  $d$ -spacing can be evaluated. (Supplementary material Equation S4). Secondly, with the same angle and the peak full-width-at-half-maximum (FWHM) and the Scherrer

equation crystallite size in the  $c$ -direction was calculated (Supplementary material Equation S5). The final parameter is obtained by dividing the crystallite size with the  $d_{002}$  *i.e.* the graphene to graphene sheet spacing yields the average number of graphene layers per crystallite. (Supplementary material Equation S6) All experimental and calculated values are presented in the Supplementary material, Table S4.



**Figure 4:**  $d$ -spacing; crystallite size and # of layers of carbon films calculated from XRD diffractograms, A) 700 °C / 20-40-60-80-100 min. and B) 700-800-900-1000 °C / 60 min.

The *d*-spacing (Figure 4A, B) remains uniform throughout and within 0.4 % of the literature values.(Inaba, 2009; Kaskhedikar et Maier, 2009) Similarly, crystallite size is unaffected by the deposition conditions, except for 1000 °C / 60 min., where a significant increase is observed. Consequently, the number of layers per crystallite has significantly increased at the maximum temperature studied. As the mass per area is only marginally affected by the increase in temperature, this suggests that 1000 °C / 60 min. deposition leads to higher order, consistent with higher deposition temperatures leading to higher mobility of intermediate species and thus greater probabilities of reaching the thermodynamically lowest energy state. Importantly the number of layers in the structures is between 3 and 6 layers, meaning that the carbon films thicknesses are composed of many crystallites of graphene. In fact, according to the carbon loading of the structures and the theoretical specific surface value of graphene ( $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) (Kaskhedikar et Maier, 2009), the number of layers would be between 1300 and 5200 rather than 3 to 6, if the carbon was perfectly organised on the surface of the nickel substrate.

### 3.3.2. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

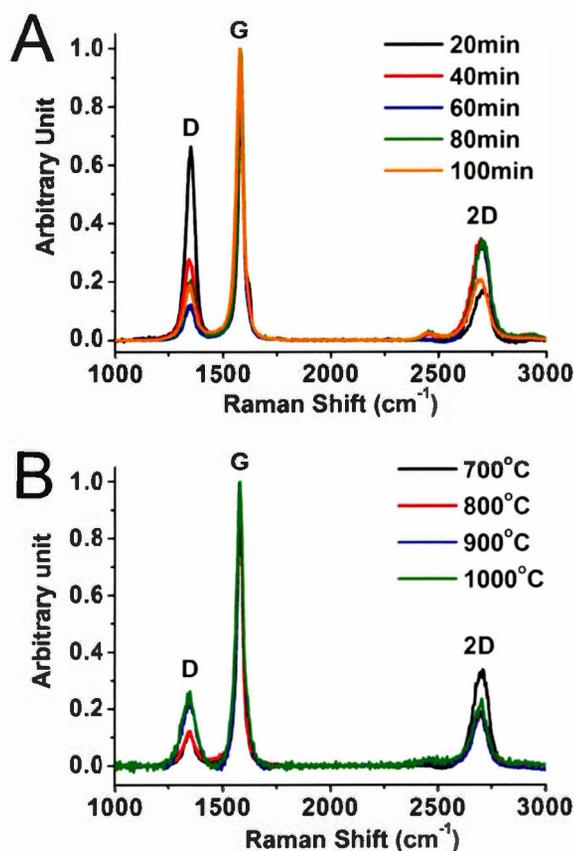
The chemical composition of the sample surface was examined by XPS. Survey scans reveals the presence of C (1s) and O (1s) without indication of a significant signal for other elements. Specifically, the Ni 2p signal around 853 eV was absent, indicating that the nickel surfaces are fully-covered with a film thicker than the escape depth of the photoelectron. The oxygen concentration was found to be at 4-7 %. (Supplementary material Table S5) High resolution scans and curve-fitting of the peaks for C (1s) were executed to obtain information on the nature of the oxygen bonding. The results reveal that the major peak component is the C=C bond at 284.5 eV, followed by two oxygen related peaks C-OH at 285.4 eV and C-O-C at 286.2 eV. Little or no intensity was found at 287.4 eV and 289.4 eV suggesting the absence of carboxylic or ketone functions at the film surface. The presence of oxygen is

expected in MLG films due to a high number of edge planes accessible.(Boukhvalov and Katsnelson, 2008; Cardenas *et al.*, 2014) These terminal carbons are easily oxidized in presence of ambient air between the synthesis and battery fabrication steps. The  $\pi$ - $\pi^*$  satellite peak at 291.5 eV is visible in the majority of the films, originating from a strong delocalization of electrons characteristic of graphene-like materials.(Hsiao *et al.*, 2010) All spectra and their curve-fittings are available in the supplementary material. (Supplementary material Figure S6)

### 3.3.3. Raman Micro-Spectroscopy

Raman micro-spectroscopy provides crucial information on carbon bonding within the film. Three major peaks, D, G and 2D are observed. The D peak around  $1360\text{ cm}^{-1}$  is associated with the breathing modes of the 6 members  $sp^2$  carbon ring which is only Raman active when proximity to  $sp^3$  carbon defect or edge breaks symmetry.(Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari and Basko, 2013; Lenski et Fuhrer, 2011) Consequently, high purity graphene does not lead to a D peak due to the large crystallite size and therefore low relative edge carbon concentration, whereas our MLG exhibit a significant D signal due to a significant defect and edge carbon concentration. The second peak near  $1580\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the  $E_{2g}$  phonon is labelled G or so-called “G-band”.(Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari and Basko, 2013; Lenski and Fuhrer, 2011) Its activity is due to the symmetric and antisymmetric stretching modes between  $sp^2$  carbon. The  $I_D/I_G$  ratio is utilized to compare the relative amount of  $sp^2$  carbon to  $sp^3$  carbon and edges, between different structures. The last major peak situated around  $2700\text{ cm}^{-1}$  is the second-order resonance of the D peak or so-called 2D-band. (Calizo *et al.*, 2009; Ferrari, 2007; Ferrari and Basko, 2013; Lenski and Fuhrer, 2011) This vibration is activated by the combination of two phonons with opposite wave vectors and is therefore Raman active even when defects are not present. (Ferrari and Basko, 2013) The shape and position of the 2D peak is affected by the number of graphene sheets in the film.

(Ferrari, 2007; Ferrari and Basko, 2013) Consequently, it is possible to quantify between 1 and 5 layers (higher than 5 will be considered graphite) as function of the peak position.



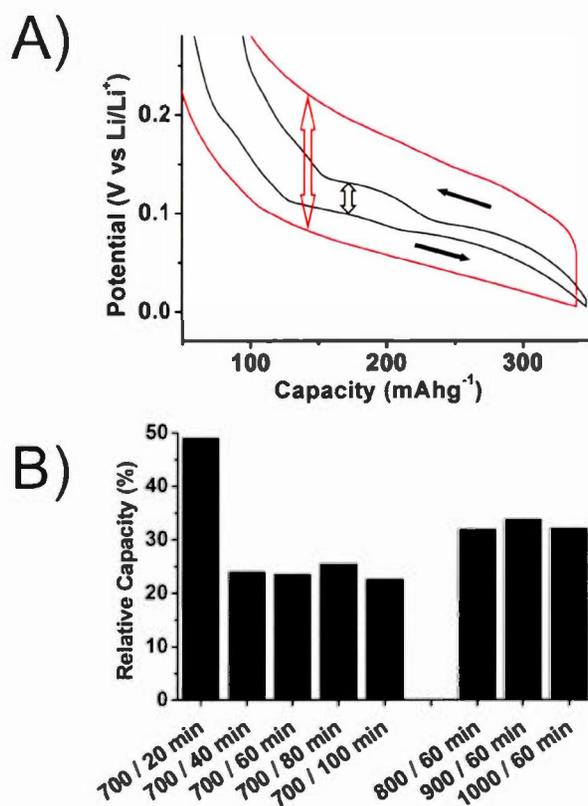
**Figure 5: Raman spectra average from mapping A) 700 °C / 20-40-60-80-100 min. B) 700-800-900-1000 °C / 60 min**

Raman spectra average of the 100  $\mu\text{m}$  by 100  $\mu\text{m}$  maps (Figure 5) shows that the  $I_D/I_G$  ratio is largest for 20 minutes deposition at 700 °C. Similarly, mapping shows a strongly inhomogeneous film with strong Raman intensity variations, especially near and around the edges of the carbon ‘‘islands’’ (See Supplementary material Figure S4 and Table S2). Increasing the deposition time leads to a decrease of the  $I_D/I_G$  ratio

with a minimum at 700 °C/60 min. The frequency of the 2D peak maxima suggests ordered domains of 3-5 layers similar to the diffraction analysis for all samples with a deposition time higher than 20 min. The data confirms that significantly more defects or edges are present in the sample at 700 °C / 20 min.

### **3.4. Electrochemical Profiles**

During lithium intercalation and deintercalation in graphite, the potential profile has three distinctive plateaus at  $\approx 210$  mV,  $\approx 120$  mV and  $\approx 90$  mV vs Li/Li<sup>+</sup>. (Abe, 2009; Inaba, 2009) The plateaus are a consequence of thermodynamics as the sample converts from one structural distinct phase, with a fixed lithium concentration to another. (Abe, 2009; Inaba, 2009) The absence of a distinct plateau indicates that a) the insertion mechanism is kinetically limited due to slowed Li<sup>+</sup> transport or increased electronic resistance yielding non-uniform electrochemical potential within the film coating, b) the amount of defects prohibits formation of phases with distinct lithium contents, and/or c) that the charge storage mechanism resembles that of a graphene, *i.e.* is based on double layer capacity rather than charge transfer. (Abe, 2009; Inaba, 2009) MLG films display two distinctive potential profiles depending of synthesis parameters (Figure 6 A).



**Figure 6: A) Insertion and deinsertion curves at a C/10 rate for 700°C / 20 min deposition (in black) and 700°C / 40 min (in red). Single headed arrows show cycling direction and double-headed arrow the difference of internal resistance between insertion and deinsertion curves. (Figure S6 for the full range electrochemical profiles) B) Relative capacity of charge discharge curve crossover vs deposition parameters**

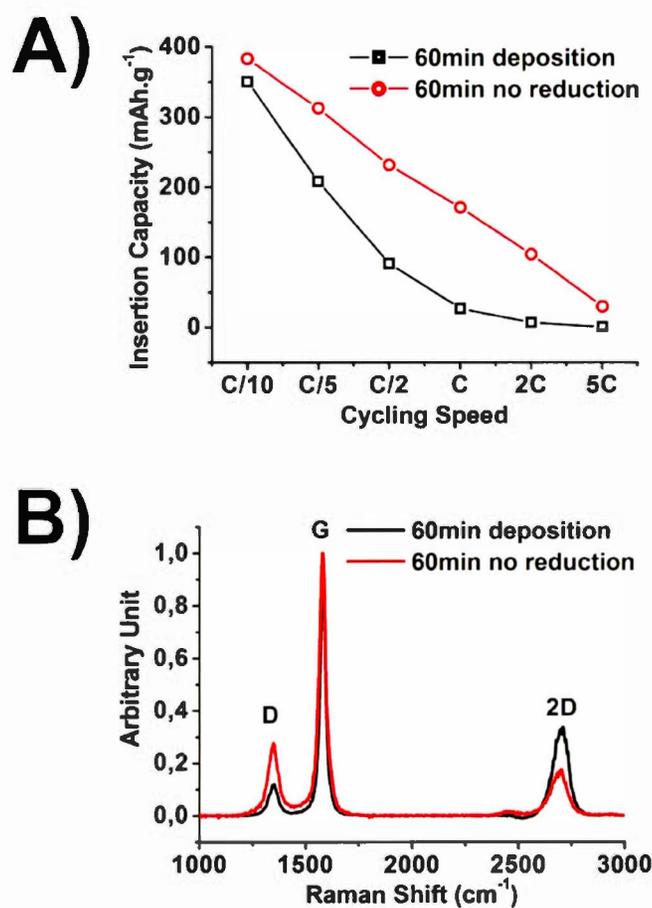
The graphite type electrochemical profile is found in the 700°C / 20 min. ; 800°C / 60 min. ; 900°C / 60 min. and 1000°C / 60 min. MLG films. Therefore, these samples are less limited by charge transport. The capacity does not decay exponentially as the current density is increased (Figure 1), which suggests a predominately resistive limitation process. Contrarily, an absence of plateau in the galvanostatic curves is

found for the 700°C / 40 min.; 700°C / 60 min. ; 700°C / 80 min. and 700°C / 100 min. MLG films. In addition an overpotential increase between the charge and discharge curve by a factor  $\sim 4$  is observed (Figure 6 A), consistent with the rapid decay of the capacity (Figure 1). Similarly, examining the crossover position for the charge and discharge curves to estimate the overpotential (Supplementary Material Figure S7) we find (Figure 6 B) as expected that the 700°C / 20 min. sample exhibit a relative capacity crossover close to the zero overpotential value of 50 % (49 %) *i.e.* little or no Ohmic resistance and/or concentration limitation. As for all other samples a shift from 50% occurs, with an amplitude that correlates with the capacity decay. Importantly, the  $I_D/I_G$  ratio of Raman spectroscopy does not seem to be a strong indicator for performance when comparing *all* samples, as we find that samples with widely different performance may exhibit quite similar spectra (Figure 5b, 700-800°C / 60 min). This may be due to the limited probing depth of the spectroscopy or to the inability of probing with sufficient detail the geometry and chemical composition of the “cracks” between the MLG “islands”. Similarly, the thickness of the SEI layer as indicated by the first five cycles irreversible capacities does not appear as a strong indicator of performance in the studied films (Supplementary material Figure S8) From comparison of the SEM and AFM data to the electrochemistry, it is clear that the space between the “island” MLG has a profound effect on the negative electrode performance. Similarly, regions with high defect concentrations showed improved electron transfer kinetics in previous studies of highly ordered “few-layered” graphene.(Brownson *et al.*, 2011; Güell *et al.*, 2015; Hui *et al.*, 2016; Zhan *et al.*, 2015) Therefore, in an attempt to improve the electrochemical performance in thicker films studied here, a pre and a post deposition treatment technique is evaluated in the next section.

### **3.5.Pre and Post-Treatment of MLG Thin Films Deposition**

#### **3.5.1. Effect of Nickel Oxide Reduction Time Pre-Treatment**

It has been established that the catalytic activities and grain size of the metallic nickel are correlated, *i.e.* grain boundaries are believed to catalyze carbon deposition on the nickel substrate.(Baraton *et al.*, 2011; Chae *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2013) Consequently, to obtain efficient carbon growth it would in theory be imperative that the nickel oxide layer has been reduced before introducing the carbon precursor. The experimental protocol in this study reduces the oxide by exposure to 5 % H<sub>2</sub> in argon for 60 minutes at 1000°C before deposition. Using similar environment even at lower temperatures proves effective in reducing the oxide.(Jeangros *et al.*, 2013; Manukyan *et al.*, 2015) Another effect of heating at 1000°C is the enlargement of the crystal grain size in the metallic nickel. For a series of samples at 700°C with a deposition time of 60 minutes, the reducing step at 1000°C was removed from the heating protocol. The SEM micrographs (Supplementary material Figure S9) illustrate the increase in film “crack” density when no 1000°C reduction treatment is used. In addition, the Raman mapping (Supplementary material Figure S9 and Table S6) and average spectra (Figure 7 B) show an increase of I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio signal when compared to carbon film deposited after the 1000°C reduction step. Moreover, the galvanostatic measurements presented in Figure 7A, show improved electrochemical performance for all cycling speeds. Consequently, removal of the NiO reduction step has a direct effect on the electrochemical results for the MLG films and confirms the importance of grain size and boundaries as detailed above.

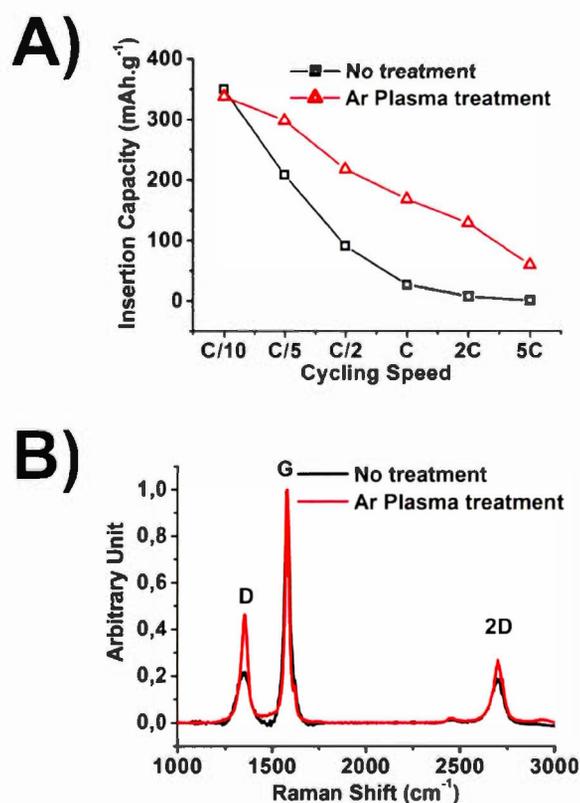


**Figure 7: 700°C / 60 min deposition with and without NiO reduction step A) Insertion capacities and B) Raman spectra average from mapping**

### 3.5.2. Effect of Argon Plasma Post-Treatment

To evaluate the accessibility of lithium ions through defects or cracks in the film layer, plasma post-treatment was performed. Similarly, Güell *et al.* have shown that argon plasma treatment creates defects on graphene films. (Güell *et al.*, 2015) The Raman average spectra (Figure 8B) reveal the plasma's effectiveness in this regard as

the D/G ratio is significantly increased for the treated MLG film. The effect at low rates on capacity is minimal since theoretical capacity had already been reached in the untreated samples, however, at higher rates a significant augmentation of the discharge capacity is found (Figure 8A). The plasma induced defect must, however, be of limited size as SEM micrographs of the sample before and after plasma treatment (Figure S7) shows no significant morphological differences *i.e.* the plasma treated MLG film does not reveal more cracks than the non-treated MLG film.



**Figure 8: 700°C / 60 min. deposition with and without Ar plasma post-treatment**  
**A) Insertion capacities B) Raman spectra average from mapping**

#### 4. Conclusion

Decreasing weight and volume as well as adding malleability to lithium-ion cells are all key factors to the battery industry. Improving thin film batteries would enable advancements in small devices and high-rate applications. In this work we have shown fabrication of thin MLG films that can be used as negative electrode in lithium-ion batteries without addition of conducting additive and binder. We were able to obtain a capacity of  $250 \text{ mAh.g}^{-1}$  at a 5 C rate for  $\mu\text{m}$  thick electrodes. Further, it was demonstrated that accessibility of the edge plane of the carbon is essential to facilitate  $\text{Li}^+$  diffusion in the structure. As such, a clear correlation between morphological defects in the films and the discharge capacity retention at high speed was shown. Electrolyte selection, synthesis temperatures, deposition time, oxide reduction and an argon plasma post-treatment have been used to improve the performance of the materials in this work. In fact, argon post-treatment is clearly the most effective technique developed in this paper to increase the specific power of the MLG films. Future work to improve edges accessibility using industrial relevant technologies could include mask patterning, induction of physical defects with harsh chemical post-treatment or inclusion of atomistic defects during the deposition ( $\text{I}_2$  or melamine)(Liu, H. *et al.*, 2010) and *c*-axis epitaxial growth from specialize substrates.

#### Acknowledgements

The authors thankfully acknowledge Dr. Gwenaël Chamoulaud from NanoQam for the technical support. The authors also gratefully acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) for financial support grant #326937-2013-RGPIN. The 25  $\mu\text{m}$  microporous monolayer membrane (PP) was kindly donated by Celgard.

### 3.5 Matériel supplémentaire pour le manuscrit: Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries

#### Supplementary material

Table S1: Comparison of electrochemical results of a series of similar research paper related to this study

Authors	Journal	Low Speed	Capacity (mAhg <sup>-1</sup> )	High Speed	Capacity (mAhg <sup>-1</sup> )	Electrode type	Comment
(Reddy <i>et al.</i> , 2010)	ACS Nano	C/60	0.7	2C	0.2	Free Standing Film	Nitrogen Doped Graphene
(Wang, W. X. <i>et al.</i> , 2011)	J. Mater. Chem.		550		50	Composite electrode	Graphene nanosheet
		C/20	900	2.5C	250	Composite electrode	Nitrogen Doped Graphene nanosheet
(Mukherjee <i>et al.</i> , 2012)	ACS Nano	C	545	5C	335	Composite electrode	Graphene oxide (GO) reduced
(Xiang <i>et al.</i> , 2012)	RSC Advances	C/7	385			Composite electrode	GO reduced
		C/7	434			Composite electrode	GO Heat treated (500°C 2h)
		C/7	438	N/A	N/A	Composite electrode	GO Heat treated (1050°C 60sec)
(Hassoun <i>et al.</i> , 2014)	Nano letters	C/3	1750	2C	700	Drop cast	Graphene nanoflakes
(Kang <i>et al.</i> , 2015)	Journal Power Sources	C/10	350	3C	150	Composite electrode	Carbon nanotubes
(Xu <i>et al.</i> , 2015)	Advanced materials	C/10	1057	4C	245	Composite electrode	N-Doped Graphene foam (Sodium)
		C/10	707	4C	42	Composite electrode	N-Doped Graphene (Sodium)
		C/10	809	4C	51	Composite electrode	Reduce GO Foam (Sodium)
(Zhan <i>et al.</i> , 2015)	Carbon	C	400	7C	200	Composite electrode	Graphene
		C	572	7C	361	Composite electrode	I-Doped Graphene
(Sun, H. <i>et al.</i> , 2016)	Journal Material Chemistry A	C/8	500	3C	150	Drop cast (loading 0.3mg/cm <sup>2</sup> )	Graphene
Present work	Electrochimica Acta	C/10	375	5 C	251	CVD Thin film (loading 0.1mg/cm <sup>2</sup> )	Multilayered graphene

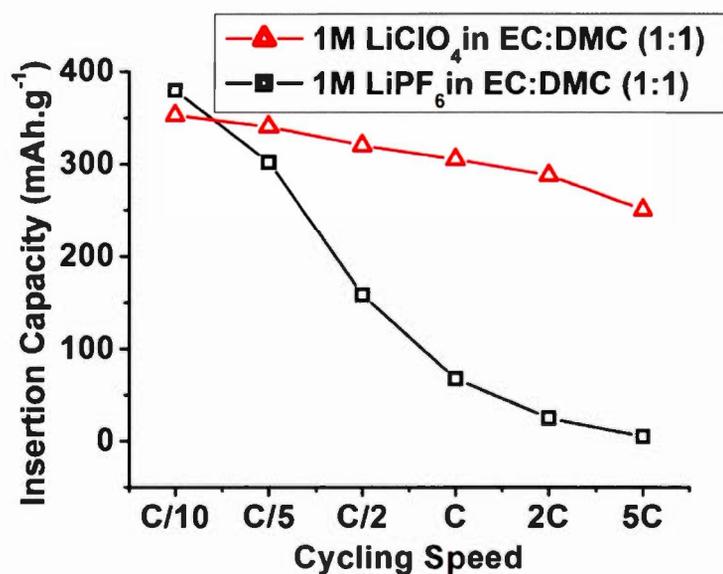


Figure S1: Insertion capacities at different cycling speed for 2 different battery electrolytes

Equation for carbon solubility and diffusion in nickel provided by Lander *et al.* (Lander *et al.*, 1952)

$$\ln S = 2.480 - 4880 / T \quad (\text{S1})$$

$$\ln D = 0.909 - 20200 / T \quad (\text{S2})$$

Equation for mean displacement of carbon in nickel provided by Bard and Faulkner (Bard and Faulkner, 2001)

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt} \quad (\text{S3})$$

Where:

$S$  is the solubility in g of carbon per 100 g of Nickel

$D$  is the diffusion of carbon in nickel in  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$

$T$  is the temperature in Kelvin

$\bar{\Delta}$  is the mean displacement in cm

$t$  is the time in seconds

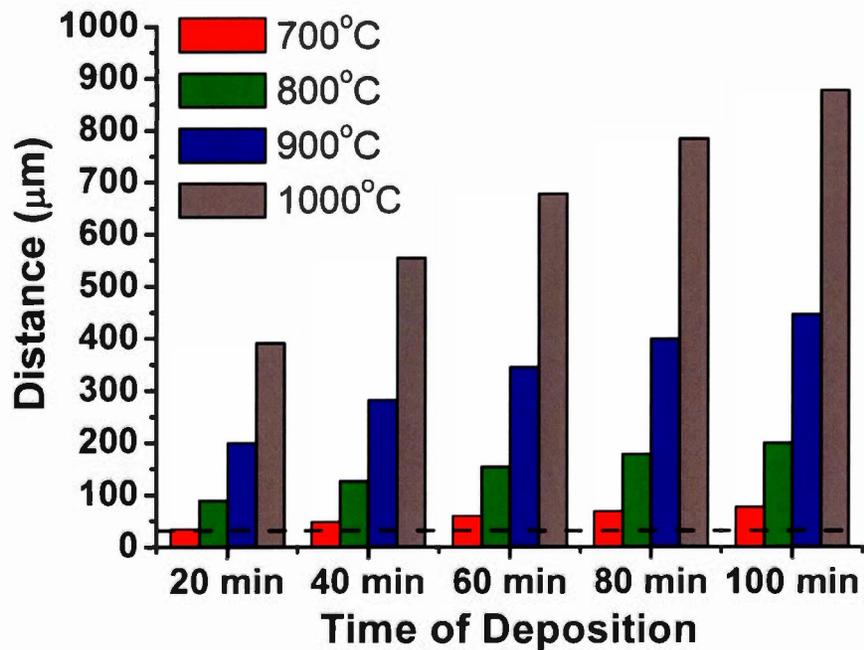


Figure S2: Mean displacement of the solubilized carbon in the nickel foil as a function of time and temperature. (Black dotted line represents the actual thickness of the nickel foil)

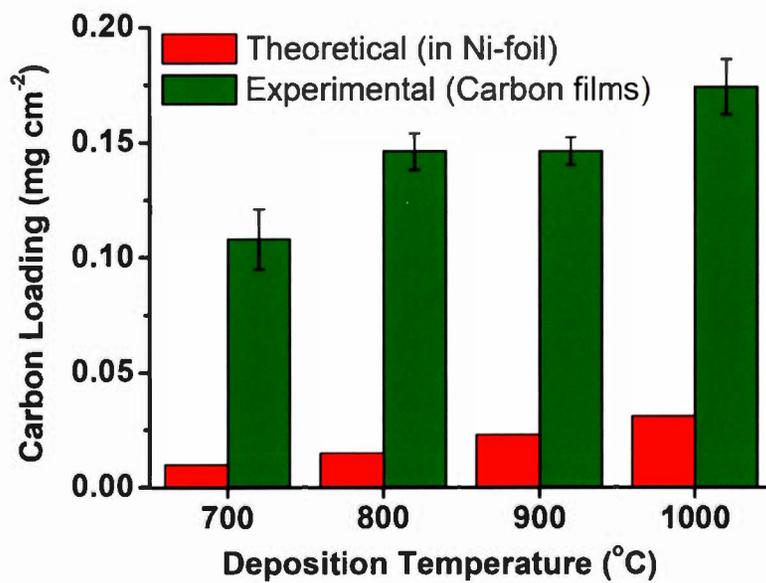


Figure S3: Carbon loading on nickel foil as a function of the deposition temperature. The theoretical values are solely based on the maximum amount of carbon dissolved in the nickel structures according to equation 1

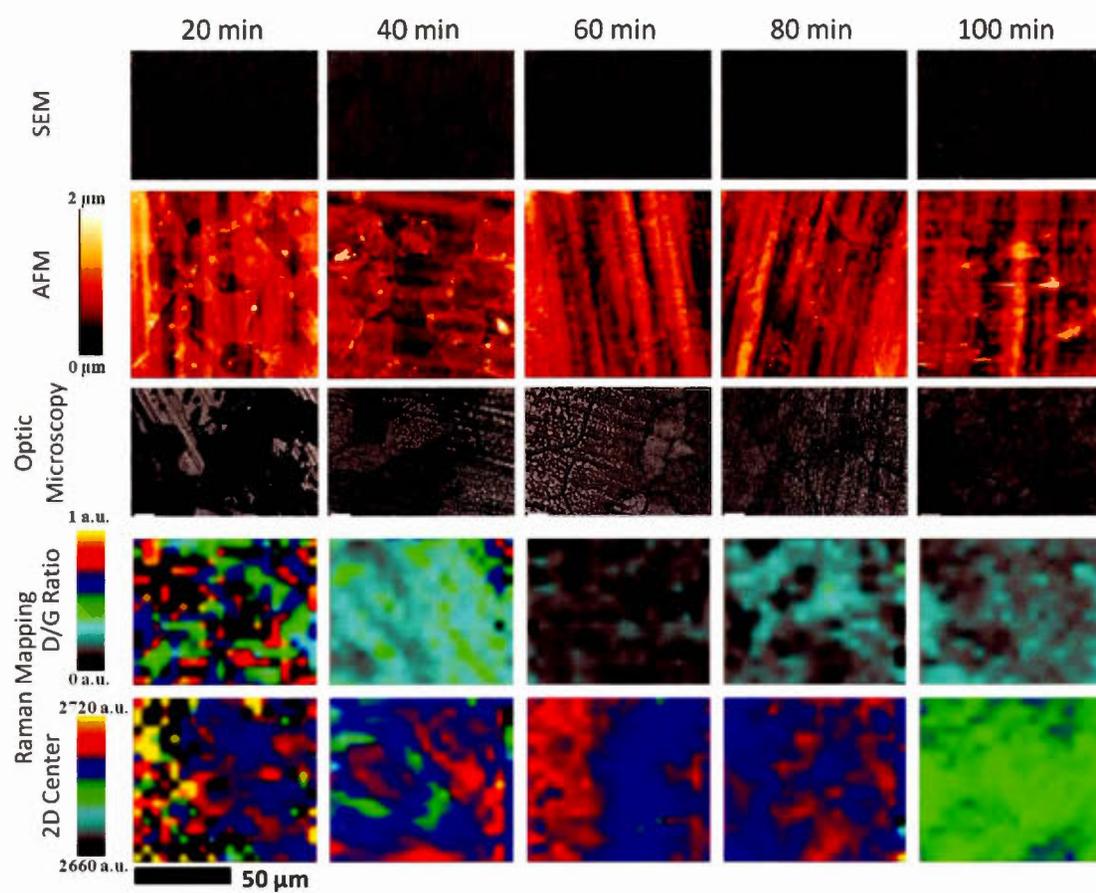


Figure S4: SEM; AFM; Optic microscopy; Raman (D/G ratio and 2D center) mapping for the 700°C deposition

Table S2: Minima and maxima for the D/G ratio and 2D center and # of graphene layers in the crystallites for the 700 °C deposition

Sample	D/G Ratio	2D Center (cm <sup>-1</sup> )	# of Graphene Layers
700°C / 20 min	0.0 - 2.0	2673-2720	2- ≥ 6
700°C / 40 min	0.0 – 0.9	2689-2704	3-5
700°C / 60 min	0.0 – 0.4	2689-2704	3-5
700°C / 80 min	0.1 – 0.5	2698-2704	4-5
700°C / 100 min	0.1 – 0.4	2689-2698	3-4

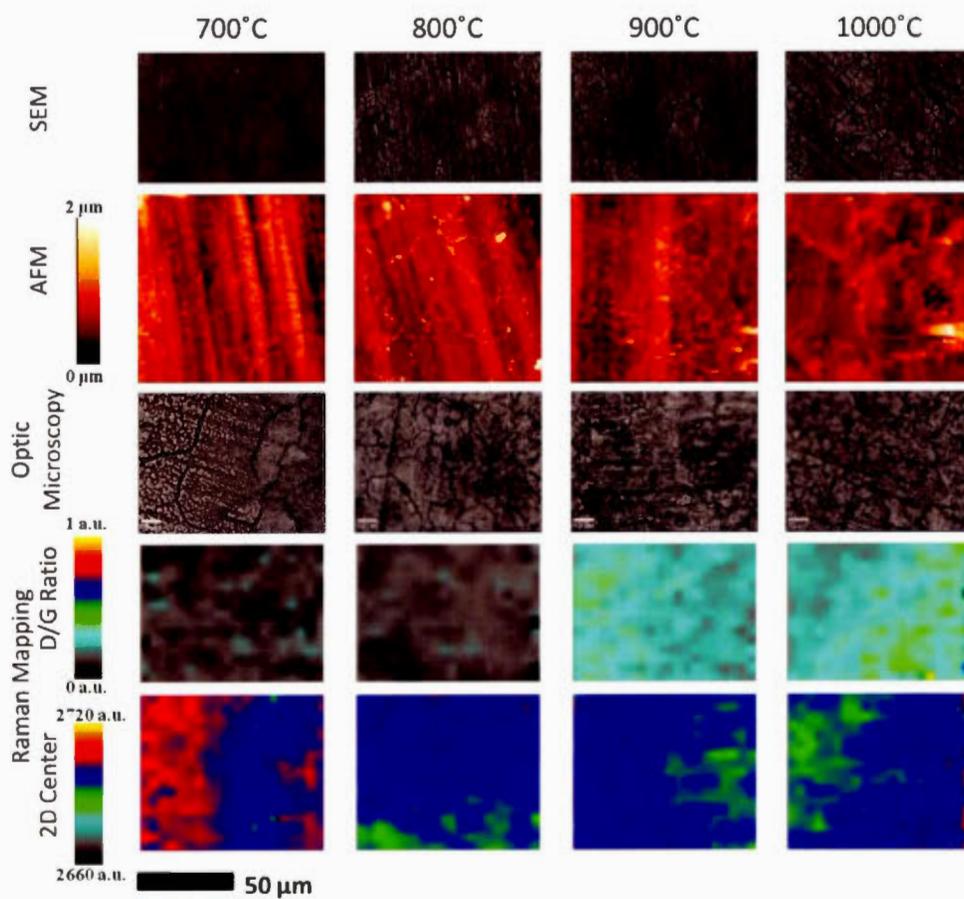


Figure S5: SEM; AFM; Optic microscopy; Raman (D/G ratio and 2D center) mapping for the 60 min. deposition

Table S3: Minima and maxima for the D/G ratio and 2D center and # of graphene layers in the crystallites for the 60 min. deposition

Sample	D/G Ratio	2D Center (cm <sup>-1</sup> )	# of Graphene Layers
700°C/ 60 min	0.0 - 0.3	2689-2698	3-5
800°C/ 60 min	0.0 - 0.3	2689-2698	3-5
900°C/ 60 min	0.1 - 0.5	2689-2698	3-5
1000°C/ 60 min	0.1 - 0.6	2689-2698	3-5

Bragg equation to evaluate d-spacing in XRD diffractograms.

$$2d_{002} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{S4})$$

Where:

$d_{002}$  is the spacing between layers of atoms

$\theta$  is the angle between the incident ray and the surface of the crystal

$n$  is the integer multiple of the X-ray wavelength

$\lambda$  is the X-ray wavelength of the CuK<sub>α</sub> source

Scherrer equation to evaluate crystallite size in XRD diffractograms. (Sharma *et al.*, 2000)

$$L_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{S5})$$

Where:

$L_c$  is the crystallite size in the c-direction

$K$  is a dimensionless shape factor (0.9)

$B$  is the broadening of the peak at half the maximum intensity (FWHM)

Equation to evaluate the number of layer in crystallite in XRD diffractograms. (Sharma *et al.*, 2000)

$$n = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (\text{S6})$$

Where:

$n$  is the number of layers in the crystallite

Table S4: Angle  $2\Theta$ , FWHM, d-spacing, calculated crystallite size and # of layers from the X-ray diffractograms

Temperature (°C)	Deposition time (min)	Angle ( $2\Theta$ )	FWHM	d-spacing (Å)	Crystallite (Å)	# Layers
700	20	26.535	0.730	3.357	11.7	3.5
	40	26.467	0.729	3.365	11.7	3.7
	60	26.488	0.685	3.362	12.4	3.7
	80	26.477	0.712	3.364	12.0	3.6
	100	26.440	0.673	3.368	12.7	3.8
800	60	26.517	0.731	3.359	11.7	3.5
900	60	26.499	0.654	3.361	13.0	3.9
1000	60	26.510	0.451	3.360	18.9	5.6

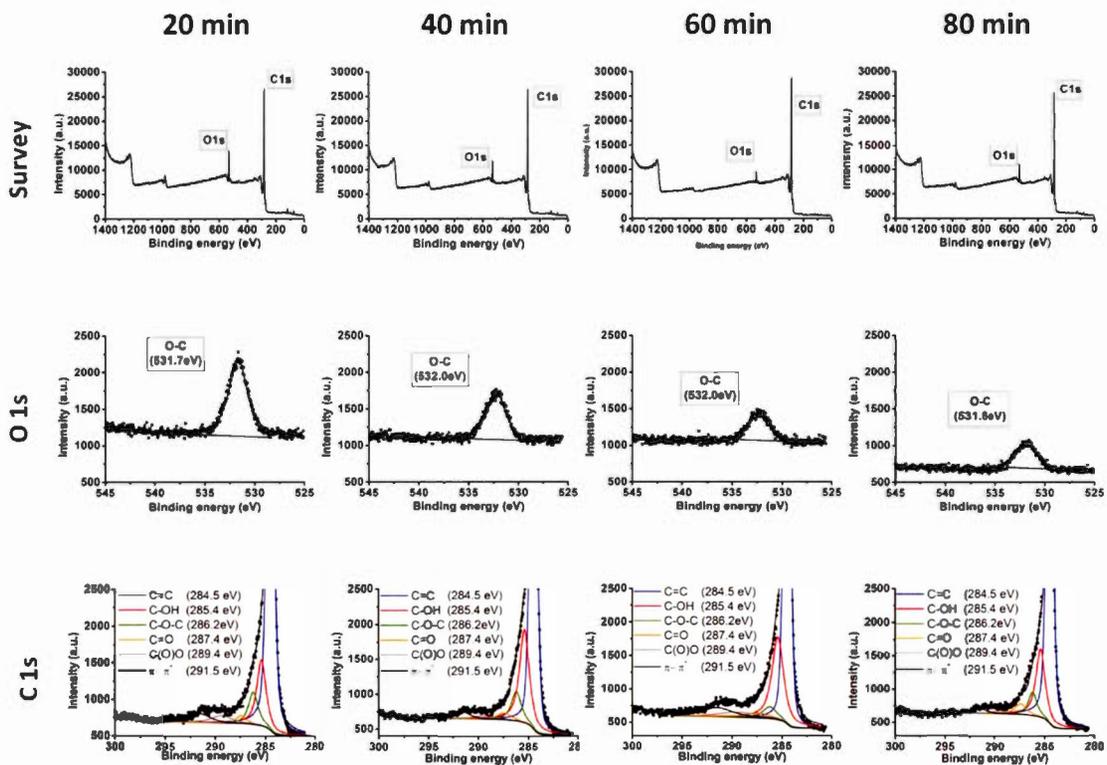


Figure S6: XPS survey and high resolution scans deconvolutions for carbon and oxygen. (700°C)

Table S5: Carbon and oxygen values obtained by XPS

Temperature (°C)	Deposition time (min)	Carbon (%)	Oxygen (%)
700	20 min	93.8	6.2
	40 min	92.9	7.1
	60 min	96.4	3.6
	80 min	93.2	6.8

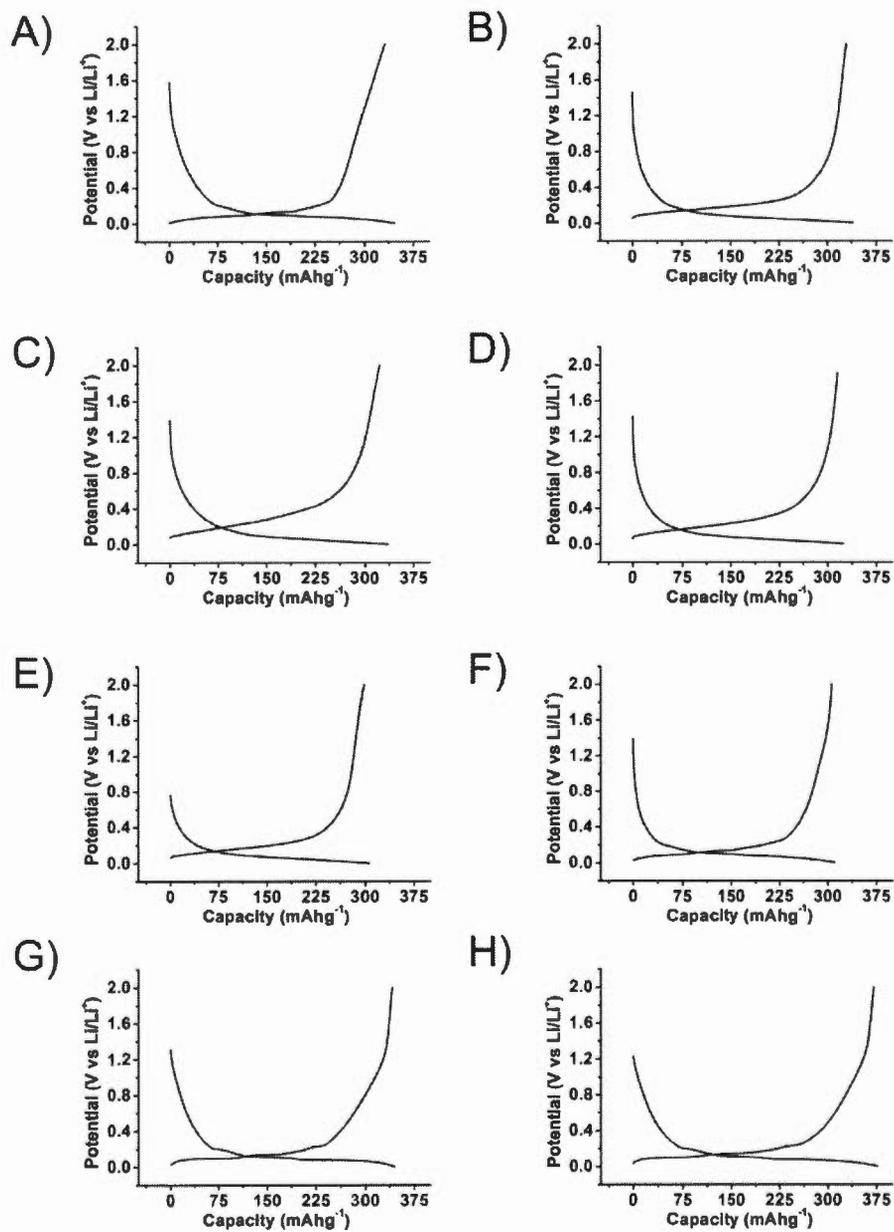


Figure S7: : Insertion and deinsertion curves at a C/10 rate for A) 700°C / 20 min B) 700°C / 40min C) 700°C / 60 min D) 700°C / 60 min E) 700°C / 100 min F) 800°C / 60 min G) 900°C / 60 min H) 1000°C / 60 min

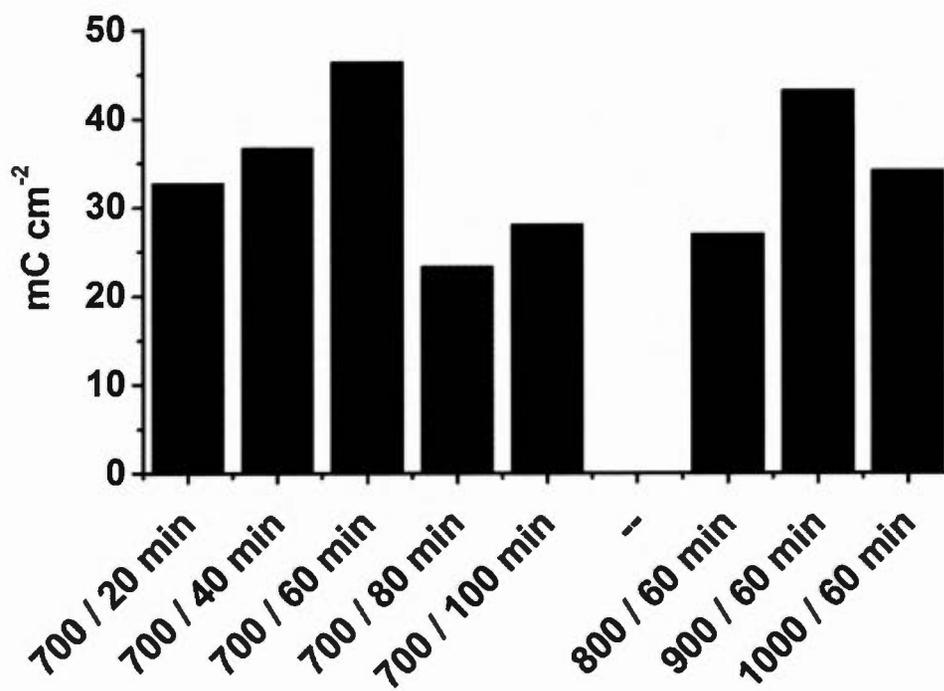


Figure S8: Number of charges per area attributed to the SEI formation calculated with the irreversible capacity in the first 5 cycles of the respective batteries.

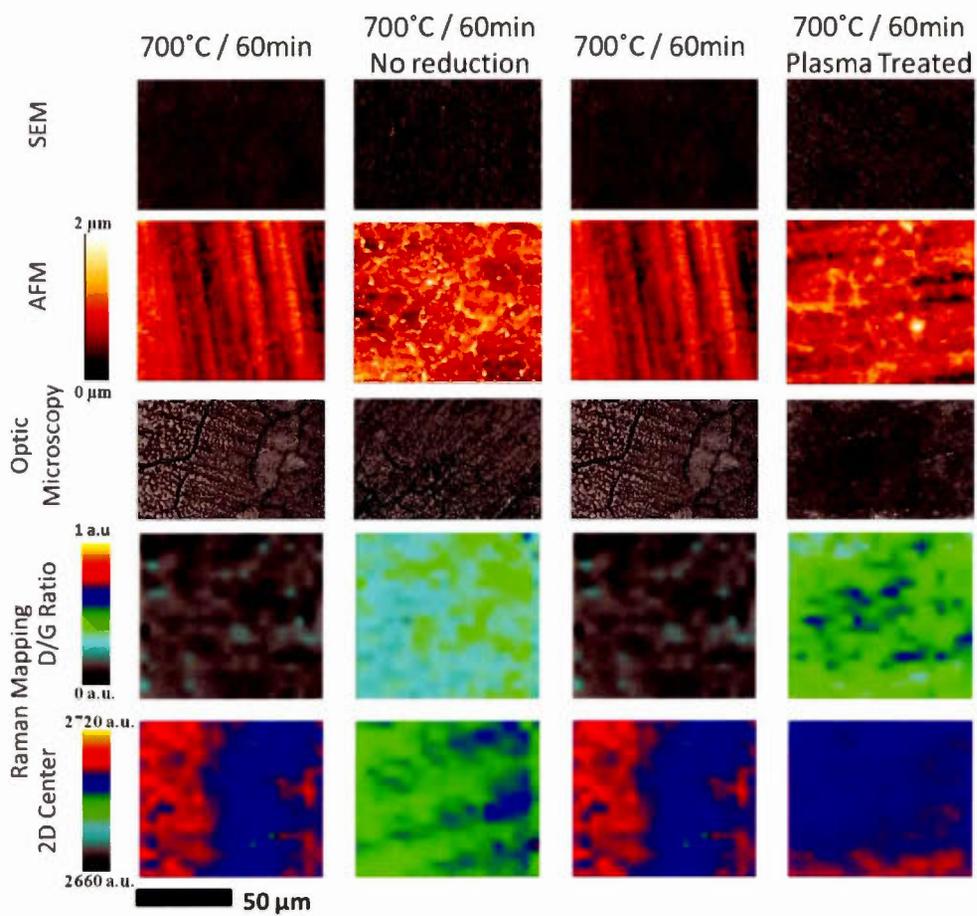


Figure S9: SEM; AFM; Optic microscopy; Raman (D/G ratio and 2D center) mapping for the No reduction and plasma treated samples

Table S6 : Minima and maxima for the D/G ratio and 2D center and # of graphene layers in the crystallites for the No reduction and plasma treated samples

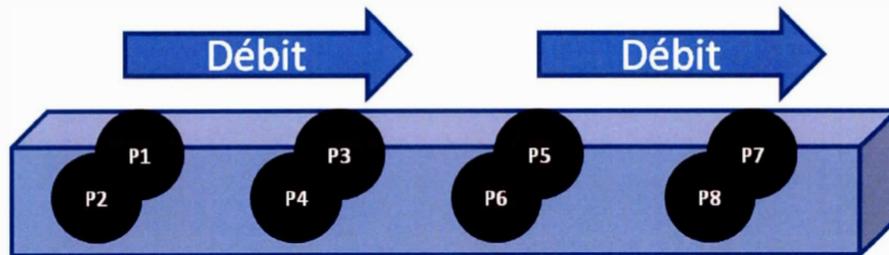
Sample	D/G Ratio	2D Center (cm <sup>-1</sup> )	# of Graphene Layers
700°C/ 60 min	0.0 - 0.3	2689-2698	3-5
700°C/ 60 min No reduction	0.1 - 0.6	2689-2690	3-4
700°C/ 60 min	0.1 - 0.5	2689-2698	3-5
700°C/ 60min Plasma treated	0.3 - 0.8	2698-2704	4-5

### 3.6 Travaux supplémentaires

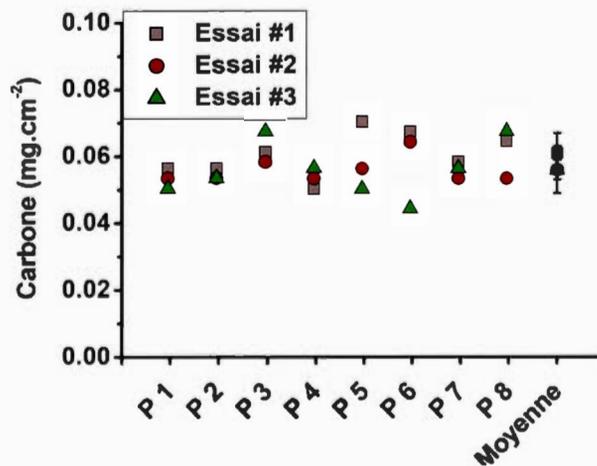
#### 3.6.1 Répétabilité

Afin d'assurer une qualité et une reproductibilité des matériaux carbonés fabriqués, les mêmes conditions de synthèse ont été répétées en triplicata sur trois jours différents. La technique de CVD étant effectuée dans un four tubulaire, il y a plusieurs facteurs pouvant avoir un impact sur les échantillons produits. La température uniforme, l'emplacement des échantillons dans le four et les débits des gaz peuvent tous avoir un impact sur la qualité et la quantité de carbone produit. La première

évaluation concerne la masse et l'emplacement dans le four. Les positions des substrats de nickel sont numérotées et placées dans le four selon le schéma de la figure 3.11 et les valeurs de masse obtenues à la figure 3.12.



**Figure 3.11** : Positionnement des substrats de nickel en fonction de la provenance du débit dans le four tubulaire lors de la synthèse des films minces de graphène multicouches



**Figure 3.12** : Masse de carbone obtenue pour 8 positions différentes dans le four tubulaire pour trois essais de la même synthèse

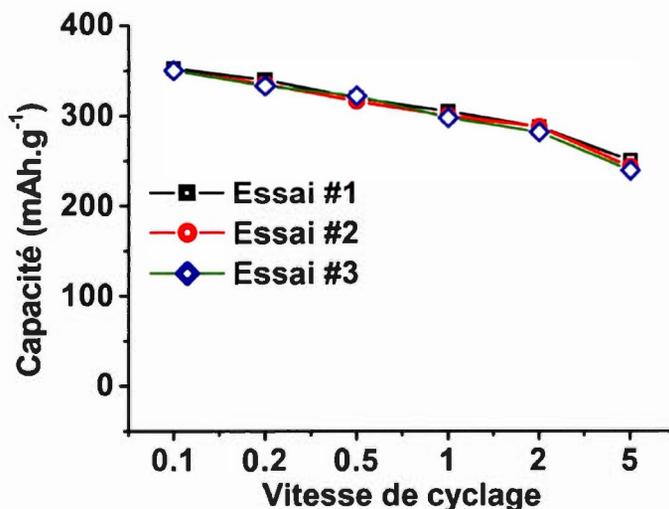
Les masses de carbone sont très similaires entre les essais et la moyenne est équivalente à l'intérieur de leurs intervalles de confiances respectives. Afin de déterminer s'il y a une tendance dans la distribution ou non, l'évaluation de Wald-

Wolfowitz a été effectuée. (Rhonda *et al.*, 1997) L'évaluation confirme une distribution aléatoire de la masse en fonction de l'emplacement des substrats. La diffraction des rayons X a été aussi évaluée sur deux échantillons de chaque essai.

**Tableau 3.2** : Résultats obtenus par XRD pour 2 échantillons de chacun des trois essais de la même synthèse

Essai	Angle (2 $\theta$ )	FWHM (°)	d-spacing (Å)	Cristallite (Å)	# Couches
1-1	26.583	0.477	3.3505	17.9	5.3
1-2	26.609	0.520	3.3473	16.4	4.9
2-1	26.490	0.546	3.3621	15.6	4.6
2-2	26.549	0.487	3.3547	17.5	5.2
3-1	26.455	0.550	3.3677	15.5	4.6
3-2	26.398	0.576	3.3735	14.8	4.4
Moyenne	26.514	0.526	3.3593	16.3	4.8
I.C. à 95%	0.0847	0.040	0.0107	1.3	0.4

Les résultats obtenus démontrent une similarité structurale des films de carbone obtenus. La dernière confirmation de la répétabilité de la synthèse est l'électrochimie. (Figure 3.13)

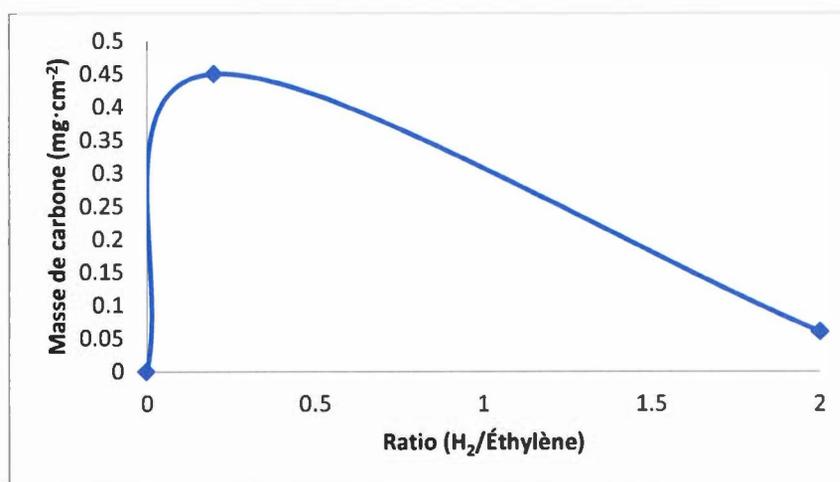


**Figure 3.13** : Capacité en fonction de la vitesse de cyclage pour chacun des trois essais de la même synthèse

### 3.6.2 Optimisation du dépôt de carbone

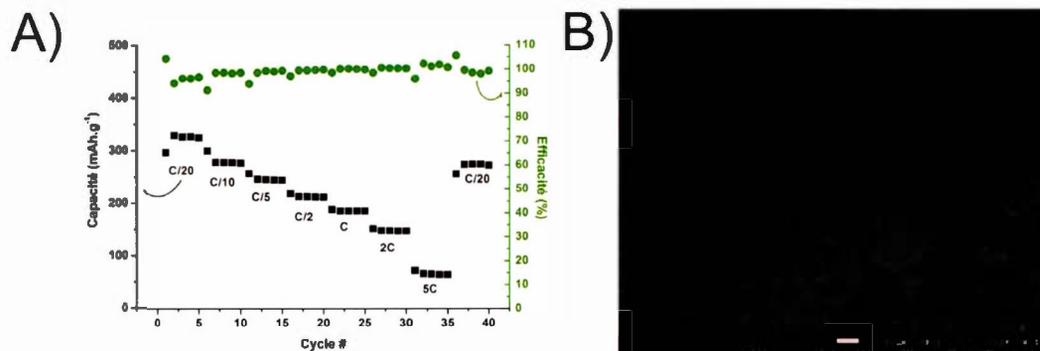
Malgré les bonnes performances électrochimiques des échantillons présentés dans le manuscrit, une optimisation de la masse déposée est nécessaire afin d'obtenir un dispositif compétitif commercialement. De plus, pour obtenir l'anode nécessaire pour la batterie 3D la déposition doit de faire sur une mousse de nickel. Un des facteurs pouvant avoir un impact sur la masse déposée est le ratio entre l'hydrogène et l'éthylène. En effet, il a été préalablement démontré que la relation entre le ratio hydrogène et du méthane a un effet significatif sur la morphologie et la croissance des nanotubes de carbone. (Okita *et al.*, 2007) De plus dans les mécanismes suggérés pour la croissance du graphène sur le nickel, aucune mention de l'importance de la présence d'hydrogène n'est discutée sauf pour l'élimination de la couche d'oxyde sur le substrat. Deux essais avec des ratios différents hydrogène et éthylène ont été réalisés. Le premier essai est un dépôt avec une absence d'hydrogène, après avoir réduit la couche d'oxyde de nickel. Le deuxième essai est un dépôt avec un ratio

hydrogène/éthylène de 0,2 contrairement à 2,0 utilisés préalablement pour le manuscrit. Les ratios expérimentaux en fonction de la masse de carbone déposée sont présentés à la figure 3.14.



**Figure 3.14** : Masse par surface de carbone en fonction du ratio d'hydrogène/éthylène pour un dépôt de 20 minutes à 700 °C

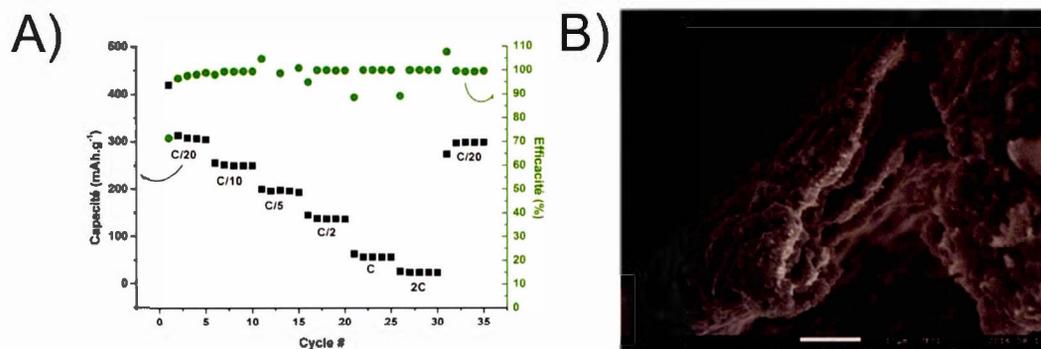
Le premier point démontre qu'il est nécessaire d'être en présence d'un milieu réducteur afin d'obtenir une masse significative de carbone sur le substrat de nickel. L'hydrogène semble jouer un rôle primordial autre que l'élimination de l'oxyde de nickel en surface du substrat. En ce qui concerne le dépôt avec un ratio de 0,2, la masse de carbone augmente d'un facteur 8, lorsque comparée avec la synthèse initiale du manuscrit (ratio de 2). Il y a donc un impact significatif sur la masse déposée qui est attribué au ratio entre l'hydrogène et l'éthylène. En plus de cette augmentation de masse significative, les performances électrochimiques sont supérieures à la majorité des résultats présentés dans le manuscrit. (Figure 3.15 A)



**Figure 3.15 :** A) Capacités en fonction du nombre de cycles pour différentes vitesses de cyclages B) Micrographe (Film de carbone sur nickel ( $0,45\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ))

La perte de capacité en fonction de la vitesse de charge/décharge semble bien respecter le processus dû à la résistance interne du système jusqu'à la vitesse de 2C (voir section 3.4 du manuscrit pour de plus amples explications sur ce phénomène). A une vitesse de 5 C, la capacité diminue fortement indiquant qu'un deuxième phénomène de résistance due à la diffusion du lithium s'ajoute au premier phénomène de résistance interne. Ce résultat peut être associé à l'épaisseur du nouveau film, mais une caractérisation complète est nécessaire afin de confirmer cette affirmation. La microscopie électronique à balayage a été effectuée sur cette structure. On peut remarquer qu'il semble avoir une grande rugosité de la surface. (Figure 3.15 B) Cet aspect rappelle les îlots de l'échantillon avec un dépôt de 20 minutes à 700 °C décrit dans le manuscrit qui démontrait de bonnes performances électrochimiques. (Figure 3 du manuscrit)

Simultanément, des substrats de mousse de nickel ont été utilisés lors de la synthèse. Un dépôt ayant une rugosité similaire de l'échantillon présenté à la figure 3.15 est obtenu. (Figure 3.16 B) De plus, en coupant l'échantillon, il est possible d'évaluer l'épaisseur du film de carbone qui est  $\approx 2 \mu\text{m}$ .



**Figure 3.16 :** A) Capacités en fonction du nombre de cycles pour différentes vitesses de cyclages B) Micrographe (Film de carbone sur mousse nickel)

Malgré que cette structure soit issue de la même synthèse que celle présentée à la figure 3.15, les performances électrochimiques sont inférieures lorsque les hautes vitesses sont comparées. Ceci pourrait être causé par l'augmentation significative de la surface et donc de la masse de carbone présente sur la structure. Ayant une masse et une surface supérieure, la déplétion des ions lithium en solution pourrait parvenir plus rapidement que pour une surface de type 2D. (Figure 3.16 A)

### 3.7 Travaux futurs

Les connaissances acquises lors de la rédaction du manuscrit permettront de faire avancer d'une façon systématique les travaux futurs. La priorité est d'effectuer une caractérisation poussée de la nouvelle synthèse afin de déterminer les similitudes ou différences avec celles du manuscrit. Les informations recueillies pourraient permettre de trouver une tendance entre les films de carbone et ainsi établir un protocole pour les futures synthèses.

Ensuite, une évaluation de l'impact de plusieurs autres ratios hydrogène / éthylène sur la masse et les performances du carbone. Cette étude permettrait d'obtenir le ratio optimal pour maximiser le dépôt de carbone. De plus, une évaluation de la structure

atomique et des performances électrochimiques des films de carbones selon les ratios pour établir l'impact de ce paramètre sur la qualité des films de carbone obtenus.

Comme discuté dans la conclusion du manuscrit, l'insertion de défauts dans la structure ou d'élément dopant tel que l'iode et l'azote pourrait permettre l'amélioration des performances des films de carbone. Une autre technique très intéressante est la croissance épitaxiale du graphène afin d'obtenir l'axe  $c$  de la structure cristalline du carbone perpendiculaire au substrat et ainsi faciliter l'accès des ions lithium à l'intérieur de la structure.

Finalement, une étude mécanistique de la croissance du graphène multicouche sur le nickel. L'explication de la dissolution du carbone dans le nickel suivi d'une migration vers la surface ne tient pas pour les films de graphène multicouches. Il a été clairement établi dans le manuscrit que ce mécanisme n'est pas représentatif de ce qui est obtenu comme masse de carbone. (voir section 3.2 du manuscrit) Il y a aussi le rôle de l'hydrogène dans la synthèse qui, au meilleur de mes connaissances, n'est pas discuté dans les nombreux travaux de recherche sur ce sujet.

## CHAPITRE IV

### DÉVELOPPEMENT D'UN SÉPARATEUR À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE POUR LES BATTERIES LITHIUM-ION

#### 4.1 Résumé

Dans le but de développer des dispositifs énergétiques de type 3D, il est impératif d'avoir un séparateur pouvant être modulable aux diverses architectures possibles. De plus, l'épaisseur de ce dernier est critique, car la structure isolée doit garder sa porosité afin de permettre l'infiltration du matériau de cathode pour les dispositifs de type 3D. Afin de combler ces deux critères, la formation d'un séparateur *in situ* sur une électrode est l'approche privilégiée pour notre synthèse. En effet, en utilisant une anode de carbone à titre d'électrode de travail, il est possible d'électrodéposer le séparateur directement sur la surface indépendamment de l'architecture. Un premier essai a été effectué avec le poly(oxyde de phénylène) présenté à la section 3.3. Malgré l'efficacité de l'inhibition du transfert de charge de ce polymère, la conductivité ionique de ce dernier étant insuffisante pour une utilisation dans des batteries lithium-ion à température de la pièce. (Bouchet *et al.*, 2003; Edman *et al.*, 2000; Joost *et al.*, 2012; Oyama *et al.*, 1987; Rhodes *et al.*, 2004a; Rhodes *et al.*, 2004b; Rhodes, Christopher *et al.*, 2005; Sharova *et al.*, 2016; Wetjen *et al.*, 2013) Une autre famille de séparateur a été développée démontrant des performances électrochimiques intéressantes. Le méthoxy polyéthylène glycol (350) monométhacrylate (SR550) et le tétraéthylène glycol diméthacrylate (SR209) ont été électrodéposés sur des fibres de carbone et utilisé dans une batterie lithium-ion. (Leijonmarck *et al.*, 2013) Malgré des conductivités ioniques similaires au

poly(oxyde de phénylène) les résultats des fibres non isolées et celles isolées étaient comparables. De plus, les deux monomères offrent la possibilité de former des copolymères et ainsi moduler leurs propriétés physiques. Après une investigation pour ce type de composés, il a été déterminé que le polymère n'était pas efficace à long terme dans l'électrolyte de batterie. En effet, après un certain temps dans l'électrolyte son habileté à inhiber le transfert de charge était grandement affectée et même nulle. Ce phénomène peut être expliqué par la dissolution de ce dernier ou à un détachement de la paroi de l'anode qui permettrait à la solution électroactive d'avoir un contact direct avec l'électrode. Après vérification de la méthodologie du groupe de *Leijonmark et al.* il est devenu évident qu'ils ont fabriqué leurs batteries en plaçant un séparateur commercial entre les fibres isolées et le lithium métallique. En ayant procédé de cette façon il est impossible de savoir si leur séparateur permet l'isolation du transport électronique après l'immersion dans l'électrolyte. Lors de l'électrodéposition des méthacrylates, il y a deux mécanismes possibles. Le premier est la formation d'un lien covalent avec l'électrode et le deuxième une formation d'oligomères à la surface de l'électrode. Afin de s'assurer que le séparateur est modifié de façon covalente, une électrodéposition via une réaction de diazonium a été utilisée. L'idée de départ était d'utiliser le 4-vinylaniline pour faire un lien covalent avec le carbone et ensuite utiliser le double lien du styrène pour fixer les monomères méthacrylate. Après plusieurs synthèses, il a été conclu que les méthacrylates ne sont pas nécessaires et que le 4-vinylaniline uniquement fonctionnait pour notre application. Ces travaux ont mené au développement d'un nouveau type de séparateur pour les batteries lithium-ion.

Un séparateur électrique à l'échelle nanométrique (< 500 nm) pour les batteries lithium-ion a été électrodéposé sur la surface de trois électrodes de carbones différentes. Le greffage via une réaction de diazonium du 4-vinylaniline est un procédé autolimitant donnant une bonne adhérence aux électrodes de carbones dues au lien covalent formé. En plus de servir de barrière physique entre les électrodes, le

séparateur permet de bloquer le transfert de charge à 97 % de la surface électroactive. Un modèle équivalent décrivant le système isolé est proposé afin de modéliser la spectroscopie d'impédance électrochimique. À partir des résultats expérimentaux obtenus du circuit équivalent, il a été possible de calculer la résistance du séparateur. Finalement, le séparateur a été utilisé dans un système de batterie et a démontré une bonne rétention de la capacité à haut régime d'insertion du lithium. De plus, après plusieurs semaines immergées dans un électrolyte de batterie, il démontre encore des aptitudes à inhiber le transfert de charge, *c.-à-d.* qu'il reste à la surface de l'électrode de carbone. Ces résultats ont mené à la rédaction d'un manuscrit qui est en préparation pour soumission à Journal of the Electrochemical Society.

#### 4.2 Contributions des auteurs

Mathieu Saulnier

L'auteur principal a développé la méthodologie de préparation des divers types d'échantillons. Il a exécuté la majorité des caractérisations : électrochimie, microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique. Il a écrit le manuscrit original, préparé les figures et tableaux de l'article ainsi que la recherche bibliographique. Pour terminer, il a effectué les corrections et répondu aux interrogations concernant les commentaires de l'auteur correspondant.

Steen B. Schougaard

L'auteur correspondant a supervisé l'étude, participé à l'interprétation des résultats, a la discussion ainsi que la révision du manuscrit.

#### 4.3 Texte intégral du manuscrit : Nanoscale Separator for Lithium-ion Batteries via Diazonium Electrografting

# Nanoscale separator for lithium-ion batteries via diazonium electrografting

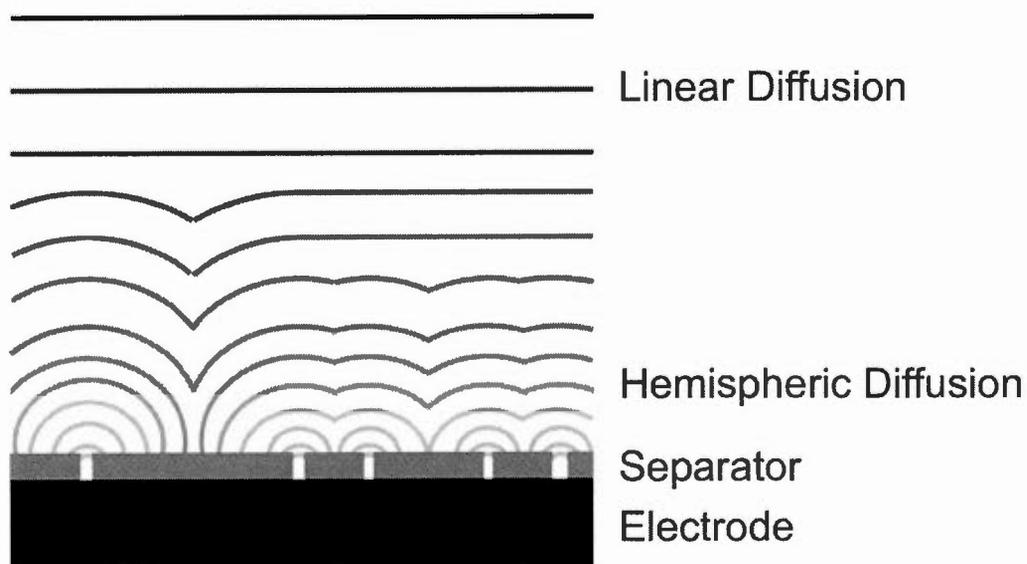
Mathieu Saulnier<sup>a</sup>, Steen B. Schougaard<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> NanoQAM and Université du Québec à Montréal, Case postale 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

\* Corresponding author E-mail address: [schougaard.steen@uqam.ca](mailto:schougaard.steen@uqam.ca) (S.B. Schougaard).

First author E-mail address: [saulnier.mathieu@courrier.uqam.ca](mailto:saulnier.mathieu@courrier.uqam.ca)

## Graphical Abstract



**Abstract:**

A nanometer thick (< 500 nm) lithium-ion battery separator film was deposited via diazonium electrografting atop of three different carbon electrodes. The separator served as a physical barrier and inhibited charge transfer over 97 % of the electrochemically active surface. An equivalent circuit model is proposed to describe the insulated system electrochemical impedance spectroscopy response function. Diffusion at the bare electrode and resistance of the separator are derived from the model. Finally, the separator was used in two different battery systems demonstrating good capacity retention and the absence of a short circuit.

**1. Introduction:**

In response to the growing global energy demand the scientific community is targeting “green” energy sources due to the well-known environmental issues of more established technologies.(Akinyele and Rayudu, 2014; Castillo and Gayme, 2014; Poizot and Dolhem, 2011) Most of these energy sources, like solar and wind holds great promise, but also carry the major drawback that supply is determined by nature and not by demand. There is therefore a need to store unprecedented amounts of electric energy, and to this end, the lithium-ion battery is a major contender because of high specific capacity, storage efficiency and power capabilities.(Lu *et al.*, 2013; Nitta *et al.*, 2015; Stein, 2011) While the technology has matured considerably over the last decades, performance improvement are still required to be competitive in applications like vehicles. To this end, optimisation of materials and fabrication methods are imperative, which in the last decade has included materials nanoscaling(Arico *et al.*, 2005; Bruce *et al.*, 2008; Goriparti *et al.*, 2014) and 3D

architectures that provide better performances *via* high surface areas and short diffusion lengths.(Ferrari *et al.*, 2015; Golodnitsky *et al.*, 2006; Golodnitsky *et al.*, 2006; Min and Dunn, 2009; Notten *et al.*, 2007; Roberts *et al.*, 2011; Rolison *et al.*, 2009; Yue and Liang, 2015) In this context, the separator technology has received comparably little attention, in spite of the fact that it is crucial for the development of batteries.(Nunes-Pereira *et al.*, 2015) For a liquid electrolyte system, typical commercial separators are made from a porous 25 $\mu$ m thick polymer matrix that provides a physical barrier for electrons, while permitting ionic migration *via* the electrolyte filled voids .(Nunes-Pereira *et al.*, 2015) However, this technology is difficult or impossible to combine with new 3D interpenetrating nano-structured architectures. Consequently, there is a need to develop new separators that have thicknesses on the nanometer scale and that can cover intimately highly complex structures, such as those found in batteries with interpenetrating electrodes. To this end, we target electrodeposition and covalent bonding to the electrode surface to provide a conformal separator film strongly linked to the electrode. Combined, we report a nanometer thick polystyrene separator deposited on three types of carbon electrodes *via* diazonium electrografting.

## **2.Experimental.**

### **2.1. Electrochemical Coating**

The diazonium solution was composed of 4 mM 4-vinylaniline (97%, Sigma-Aldrich), 100 mM tert-butyl nitrite (90%, Sigma-Aldrich), 0.4M bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI) (3M HQ-115 Battery electrolyte) in N,N-dimethylformamide (DMF) (ACS grade, EMD). Electrografting, was accomplished by cyclic voltammetry by imposing -0.4 to 0.4 V at the working electrode relative to the Ag/AgCl (KCl<sub>(sat)</sub>) reference for 20 cycles using a stainless steel mesh as the counter electrode. Three different types of working electrodes were

used glassy carbon (GC) (BASI (3.0 mm diameter), 9 MHz carbon resonators (CR) (Biologics) and multilayered graphene carbon electrode obtained by CVD deposition (MLG). The CV ramp speed was  $50 \text{ mVs}^{-1}$  for the glassy carbon and carbon resonators, while it was  $1.0 \text{ mVs}^{-1}$  for the MLG electrodes. After deposition, electrodes were rinsed thoroughly with acetonitrile (HPLC Grade, Sigma-Aldrich)

### 3. Characterization

Film thickness was determined using atomic force microscopy (Bruker DektakXT) on a CR insulated electrode. The surface of the electrode was scratched to reveal a small portion of the bare electrode. All electrochemistry measurements were conducted using a VMP3 potentiostat. The electroactive area of CR and MLG electrodes before and after insulation were determined by cyclic voltammetry (0.4 and 0.9 V vs Ag/AgCl ( $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ ) at  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) in 10 mM 10-methyl phenothiazine (MPT) (98%, Alfa Aesar) in 1M  $\text{LiClO}_4$  in EC:DMC (1:1) (BASF Selectilyte) using stainless steel mesh as the counter electrode and the Randles-Sevcik equation (Supplementary Material Equation S1). Further, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out on the CR electrodes in the same three electrodes configuration used for the cyclic voltammetry, imposing a 10 mV sinusoidal potential at the average MPT experimental redox potentials in a frequency range between 1 kHz and 10 mHz. The mass of the electrodeposited separator was determined using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and CR electrodes. The area density was calculated by dividing the obtained mass with the electroactive area obtained from the Randles-Sevcik analysis. Overall potential window of the insulator *i.e.* the potential limits in which the insulator does not permit a faradic reaction, was verified with GC electrodes in a glovebox under argon atmosphere ( $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O} \leq 1.00 \text{ ppm}$ ) with an electrolyte containing 10mM MPT in 1M  $\text{LiClO}_4$  in EC:DMC

(1:1). Cyclic voltammetry was performed between 0.005 and 4.0 V using lithium as a reference and counter electrode at  $50\text{mVs}^{-1}$  scanning speed. The ability to insert lithium into the underlying carbon layer was examined using galvanostatic cycling between 0.005 and 2.0 V vs Li/Li<sup>+</sup> with insulated MLG sample. Metallic lithium served as the counter and reference electrode and 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) (BASF) as the electrolyte in a two electrode system. The experiments were conducted in an argon filled glovebox ( $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O} \leq 5\text{ppm}$ ) at room temperature. A 30 minute open circuit rest period was imposed after every charge/discharge step. The desired galvanostatic currents were determined considering the experimental carbon films mass and theoretical capacity of LiC<sub>6</sub> *i.e.*  $370\text{mAh.g}^{-1}$ . For instance, a C/10 rate provides the current to fully discharge the material in 10 hours and a 5 C rate in 12 minutes.

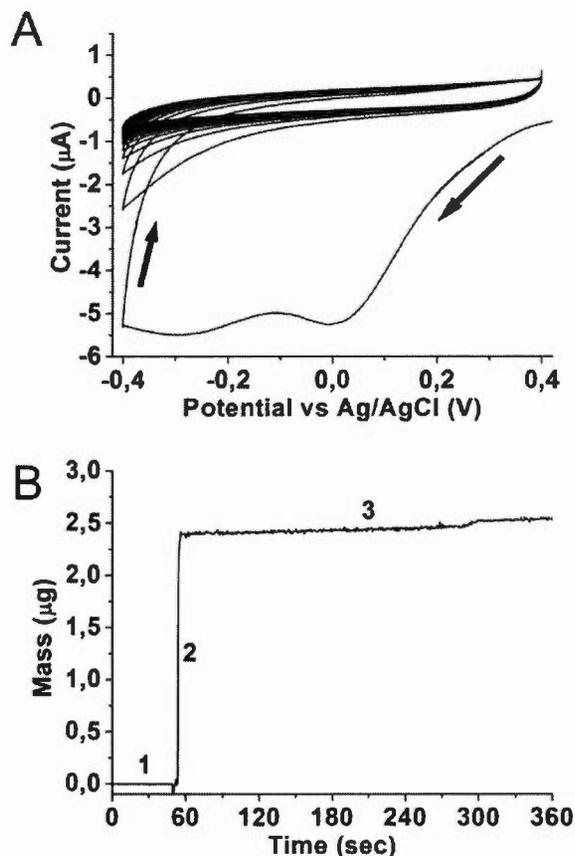
The coating ability to electronically separate the positive and negative electrode in a practical battery was examined by placing the insulated carbon electrode in physical contact with a LiFePO<sub>4</sub> composite film. Metallic lithium was used as reference in the three electrode system. The composite film was prepared from LiFePO<sub>4</sub> (P2 grade Johnson Matthey Batterie Materials), Super P carbon black (Imerys Graphite & Carbon) and polyvinylidene fluoride (PVDF, Kynar KF Polymer W#1100) 80:10:10 % w/w in N-methylpyrrolidinone (NMP, Alfa Aesar) used produce an ink, which was coated onto an aluminium foil current collector by a doctor blade coater (4-sided film applicator p/n: 2021 from BYK) and subsequently dried at 90 °C in air for 2 h, followed by 24 h in a vacuum at 65 °C.

## **4. Results and discussion:**

### **4.1 Polymer chemisorption and characterization**

The reduction of the diazonium species was conducted by cyclic voltammetry on three different types of carbon electrodes. The electrochemical signal obtained with

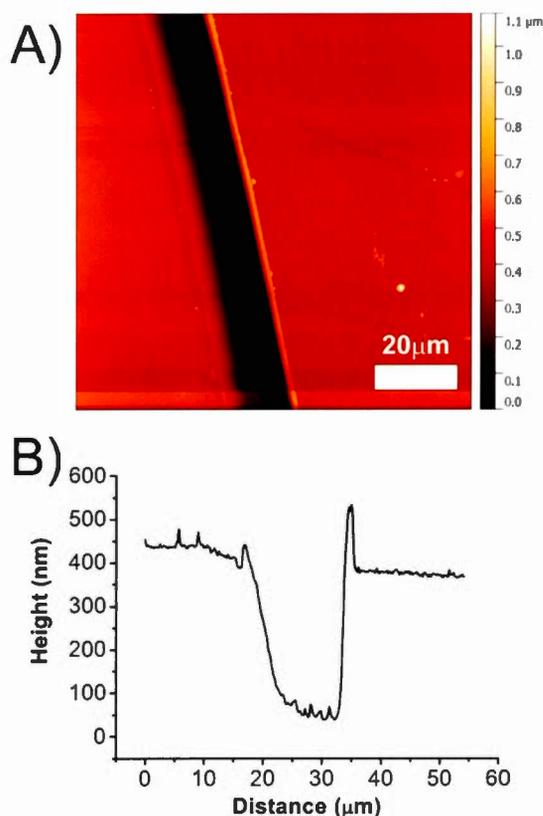
the CR electrode is representative of the signature obtained for all the studied electrodes (Figure 1A). Upon the first scan to negative potential, two major cathodic waves are observed representing the chemisorption of the diazonium species on the carbon surface.(Belanger and Pinson, 2011; Mahouche-Chergui *et al.*, 2011) On the subsequent scans, the reductive current greatly diminishes until no significant change is observable, *i.e.* that the deposition has halted. The EQCM data collaborates the electrochemical results as the majority of the mass is added to the electrode during the first cycle. (Figure 1B, label 2).



**Figure 1:** Electrodeposition on carbon electrode resonator A) Cyclic voltammogram for 20 cycles at  $50 \text{ mVs}^{-1}$  B) simultaneous EQCM measurements. (1: resting period, 2: first cycle, 3: subsequent cycles)

It is imperative for a battery separator to create a physical barrier to inhibit electron transfers between the two electrochemically active electrodes while allowing for the best possible ionic conduction. Thus, finding the optimal thickness is key as a separator that is too thin allows for electron tunnelling, while one that is too thick will hamper lithium-ion migration within the separator and lead to poor energy recovery at high charge/discharge rate and possibly overheating.

The thickness of the separator produced in the present study is evaluated to  $\approx 350$  nm, based on AFM measurements. (Figure 2)

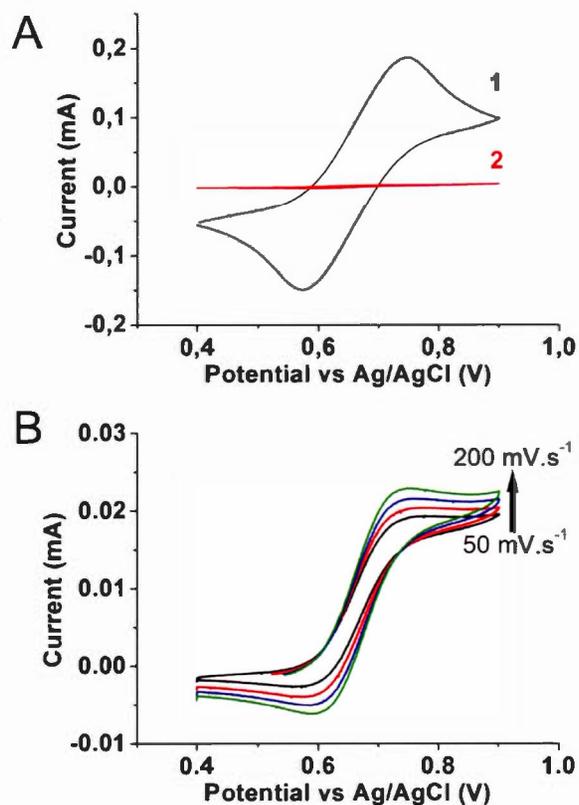


**Figure 2:** A) AFM micrograph and B) Profile of a scratch in the polymer on a carbon electrode resonator.

The insulating properties of the diazonium grafted polymer were tested using MPT dissolved in 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1). MPT was chosen since it is known to exhibit a reversible redox reaction in the battery environment, even when this includes metallic lithium. (Chen *et al.*, 2009; Trinh *et al.*, 2012; Wang and Dahn, 2006) Importantly, the immediate environment around the separator can modify its physical properties, by mechanisms such as swelling and dissolution. As such, an organic carbonate solvent representative of common battery electrolytes was chosen. An efficient method to quantify the coatings ability to block electron transfer, is based cyclic voltammetry, where the relative intensities of the anodic peak current from the bare and insulated electrode (Baranton and Bélanger, 2005) provides a direct measure of the blocking ability.

$$I_{rel}(\%) = \frac{I_{pa \text{ with a film}}}{I_{pa \text{ bare electrode}}} \times 100 \quad (1)$$

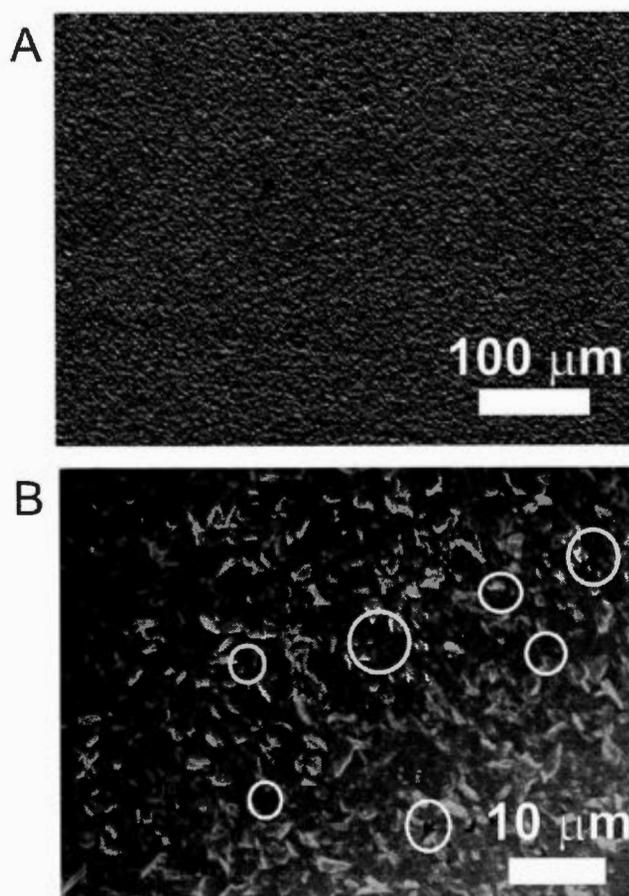
The  $I_{rel}$  value of 1.5 % calculated from the voltammogram of the pristine and polymer coated CR (Figure 3A) is a clear indication of the charge transfer blocking effectiveness.



**Figure 3:** Cyclic voltammograms at  $50 \text{ mVs}^{-1}$  of insulated carbon resonator in  $10 \text{ mM}$  MPT in EC:DMC (1:1) A) of bare (1) and insulated CR electrode (2) and B) magnification of cyclic voltammograms of the insulated CR electrode at  $50\text{-}100\text{-}150\text{-}200 \text{ mVs}^{-1}$  in  $10 \text{ mM}$  MPT in EC:DMC (1:1)

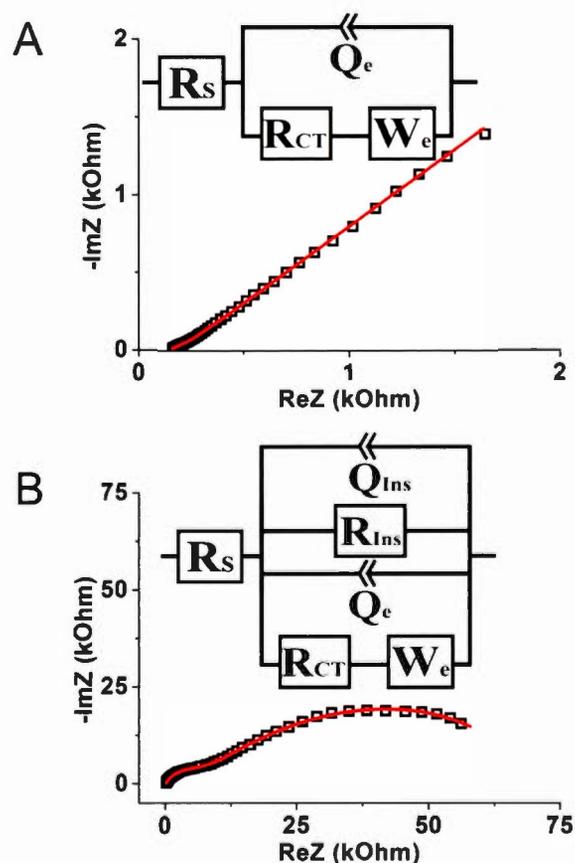
Close examination of the CV response at difference scan speeds (Figure 3B) shows a reversible response where the current is limited by diffusion that is neither completely linear nor completely hemispherical. This type of behavior is expected of a predominantly insulating film with pinholes. (Zoski, 2007) The scanning electron

microscopy (SEM) micrographs confirmed the observation of pinholes in the film. (Figure 4)



**Figure 4:** A) SEM micrographs of the separator film atop a CR electrode B) Zoomed portion of the film with pinholes examples within the white circles

To support the cyclic voltammetry data, the CR electrode was subjected to EIS analysis



**Figure 5:** EIS on carbon resonator in 10 mM MPT in EC:DMC (1:1) A) Bare CR electrode with associated equivalent circuit and B) Insulated CR electrode with associated equivalent circuit. (solid line: simulated data)

The electrochemical response of the CR bare electrode is reproduced by the simple Randles equivalent circuit (Figure 5A), whereas the insulated electrode (Figure 5B) required the addition of a second charge transfer/transport and constant phase element in parallel, to capture the EIS response. At high frequencies, the impedance intercept with the real axis provides a direct measure of the solution resistance ( $R_s$ ). The experimental values obtained are 14 and 15  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  for the bare and insulated

electrodes respectively. We attribute the slight increase to a decrease in redox active area due to blocking by the polymer. At intermediate frequencies the typical bare electrode system response produces a modified semicircle attributed to the resistance of charge transfer (CT) in combination with the constant phase element. Once the frequency is reduced even further, the mass transfer is dominant, as modeled by the Warburg diffusion element (W). The diffusion coefficient obtained by EIS and the equivalent circuit (Supplementary Material Equation S2) compares very favorably to the results obtained using the GC electrode, cyclic voltammetry and the Randles-Sevcik equation (Table 1). The electrochemical response for the insulated electrode is composed of two semi-circles. (Figure 5B) The semi-circles may be attributed to either the bare or the insulated portion of the electrode. To assign a semi-circle to the bare electrode part, the diffusion is calculated respectively to the area determined with Equation 1 (Table 1). As such, semi-circle at highest frequency can be attributed to the bare portion of the insulated electrode.

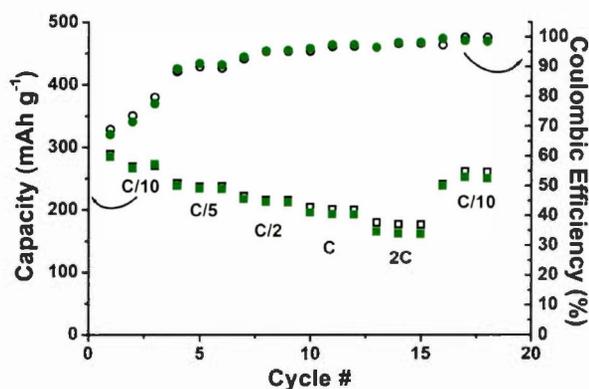
**Table 1:** Experimental diffusion for bare and insulated electrodes (Calculated with cyclic voltammetry<sup>a</sup> and EIS<sup>b</sup>)

Electrode	GC <sup>a</sup>	Bare CR <sup>b</sup>	Insulated CR <sup>b</sup> (Bare portion)
Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1.7 x 10 <sup>-6</sup>	2.9 x 10 <sup>-6</sup>	2.7 x 10 <sup>-6</sup>

Experimental resistance of the insulated portion ( $6.5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ ) is consistent with an insulator.

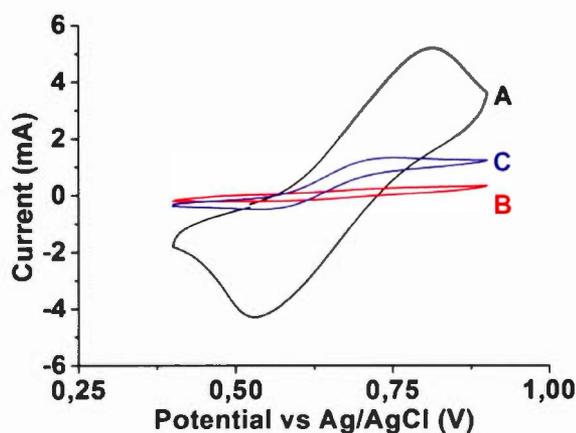
## 4.2 Battery system evaluation

After determining the polymer layer resistance to electron transport, the lithium ionic transport towards the working electrode as required for battery operation was evaluated using galvanostatic cycling of bare and insulated MLG thin films using metallic lithium as the counter electrode. The bare MLG serves here as the unhindered reference. The coulombic efficiency is almost identical for both electrodes, indicating that the polymer does not lead to any parasitic redox reaction. Examining insertion capacities, the insulated electrode reveals lower values than the reference especially as the current density is increased. This is consistent with the transport of ions to the surface being slightly hindered by the polymer, leading to both increase in internal resistance and possible increased electrolyte salt gradients. Importantly, the capacity reduction is not dramatic as 92 % of the capacity is retained at the 2C rate. (Figure 6)



**Figure 6:** Discharge capacity (squares) and coulombic efficiency (circles) as a function of the number of cycles and speed for non-insulated MLG electrode (hollow) and insulated MLG electrode (filled)

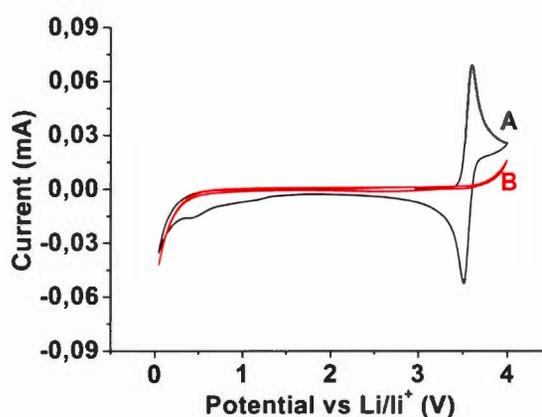
Evaluation of the electron transfer blocking ability of the polymer upon prolonged exposure to the liquid electrolyte was examined using the MPT probe (Figure 7). After 20 cycles and approximately 2 weeks in the electrolyte, the insulated electrode still demonstrate more than 85% surface blockage according to equation 1(Figure 7C). Importantly, the sinusoidal shape of cyclic voltammogram is maintained suggesting that the electrolyte has created local pinholes rather than areas with complete delamination.



**Figure 7 :** Cyclic voltammograms in 10 mM MPT in 1M LiClO<sub>4</sub> EC:DMC at 25 mVs<sup>-1</sup> (1:1) A) of bare MLG electrode B) insulated MLG electrode before cycling and C) insulated MLG electrode after cycling

Since the separator in a battery system will be in contact with both electrodes it is imperative to evaluate the potential range where the polymer is able to efficiently block electron transfer. The bare electrode used to this end, exhibits the expected MPT oxidation and reduction between 3 and 4 V versus the lithium reference electrode. As the potential is scanned in the negative direction the reduction of the electrolyte occurs below 1.5 V to form the solid electrolyte interface (SEI) layer on the surface of the electrode. (Figure 8A) In comparison, the insulated electrode shows

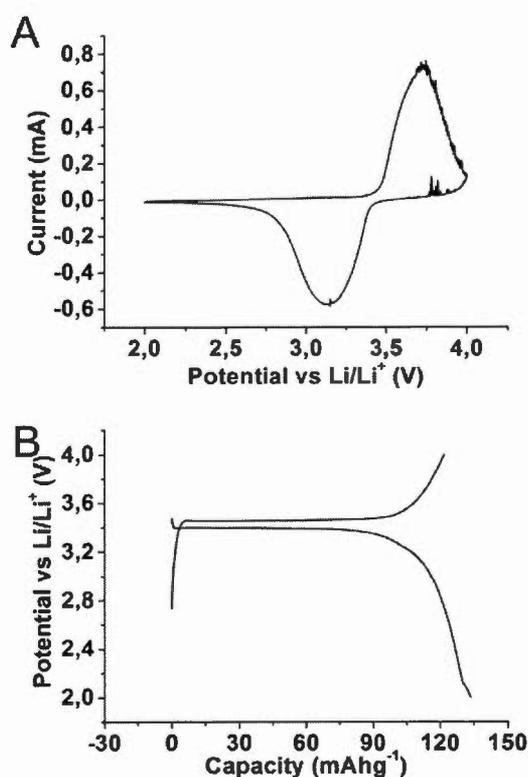
weak anodic or cathodic current that can be attributed to MPT oxidation and reduction around 3.8 V and almost no SEI formation due to the small amount of bare electrode available on the surface of the electrode. (Figure 8B) The results for the insulated GC electrode are reproducible over multiple cycles, indicating that the polymer does not degrade or dissolve in the battery electrolyte at the imposed electrochemical potential.



**Figure 8:** Cyclic voltammogram of bare GC electrode (A) and insulated GC electrode (B) in a 10 mM MPT in 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) solution

To confirm the practicality of using the polymer as the separator in battery systems, the insulated GC electrode was physically pressed against a LiFePO<sub>4</sub> cathode film, before the cell was flooded with liquid electrolyte. Since lithium intercalation is not possible with the turbostratic carbon structure of glassy carbon, no fixed electrochemical potential is expected from the counter electrode. For this reason, a three electrode system with metallic lithium as reference electrode is used. The electrochemical response (Figure 9A) precludes short circuit between the two electrodes as the signature of lithium ion insertion and deinsertion in LiFePO<sub>4</sub> is clearly visible. Following the cyclic voltammetry the battery was submitted to constant current cycling at current densities that allowed full discharge and charge in

10 hours. The charge and discharge curves obtained have the electrochemical profile expected for this active material (plateau near 3.45 V). The total capacity is somewhat lower than the expected value of  $150 \text{ mAh.g}^{-1}$ , possibly due to slow lithium reaction at the carbon electrode or compression of the  $\text{LiFePO}_4$  composite film entailing increased tortuosity (Figure 9B) An open circuit rest period of 30 minutes is applied between each galvanostatic step, an insufficient electronic resistance between the two electrodes would permit self discharge of the cathode material. Since the discharge and charge capacities are similar, this supports efficient blocking of the electron transport between the two electrodes.



**Figure 9 :** Electrochemistry of  $\text{LiFePO}_4$  cathode film in contact with GC insulated electrode in  $1\text{M LiClO}_4$  EC:DMC (1:1) A) Cyclic voltammetry at  $1 \text{ mVs}^{-1}$  B) Charge and discharge at constant current at a C/10 rate

## 5 Conclusion

In this work, a new 350 nm thick battery separator for carbon film electrodes was developed. It was demonstrated that the separator blocked the electrochemically active surface efficiently even after weeks immersion in the battery electrolyte. EIS and CV provided quantitative measures of the polymer electronic resistivity and blocking ability. Using lithium as the counter electrode the polymer separator allowed lithium insertion and deinsertion into a carbon film working electrode with only an 8% reduction of capacity at the 2C rate. It was also demonstrated that in contact with a  $\text{LiFePO}_4$  composite electrode the electrochemistry was effective and consequently an efficient physical barrier for electrons was established, while maintaining ionic transport.

## 6. Acknowledgements

The authors thankfully acknowledge Dr. Gwenaël Chamoulaud from NanoQAM for the technical support. The authors also gratefully acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) for financial support grant #326937-2013-RGPIN.

#### 4.4 Matériels supplémentaires pour le manuscrit: Nanoscale Separator for Lithium-ion Batteries via Diazonium Electrografting

### Supplementary Material

In order to evaluate the electrochemical active area of the electrodes used in the study, the experimental diffusion of a 10 mM 10-methyl phenotiazine (MPT) in 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) was determined using the Randles-Sevcik equation and a standard glassy carbon working electrode (3.0 mm diameter). (Equation S1)

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad \text{(Equation S1)}$$

Where:  $i_p$  = Maximum current (Amperes)

$n$  = Numbers of electron in the redox reaction

$A$  = Electrode area (cm<sup>2</sup>)

$D$  = Diffusion coefficient of the electroactive species (cm<sup>2</sup>/s)

$C$  = Concentration of the electroactive species (mol/cm<sup>3</sup>)

$\nu$  = Scan rate (V/s)

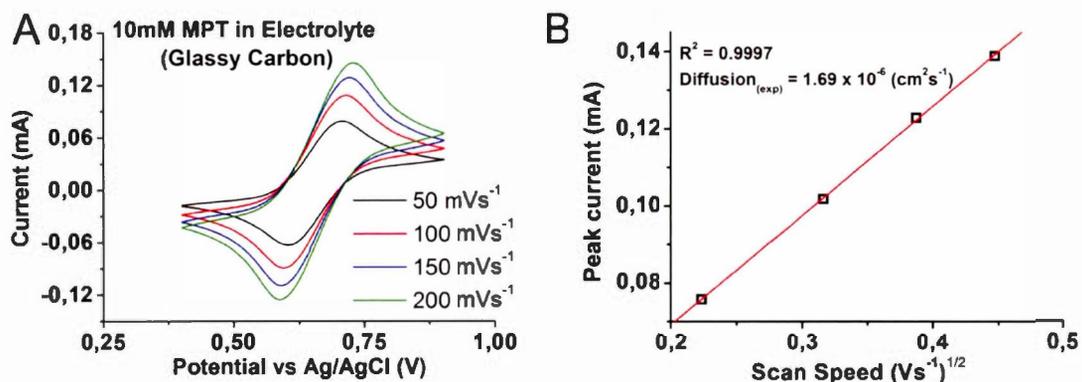


Figure S1: A) Cyclic voltammetry of 10 mM MPT in 1M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1)

Using the experimental diffusion coefficient of:  $1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{.s}^{-1}$  of the MPT in 1 M LiClO<sub>4</sub> in EC:DMC (1:1) and Equation 1, electroactive areas for all other electrode use in this study were determined.

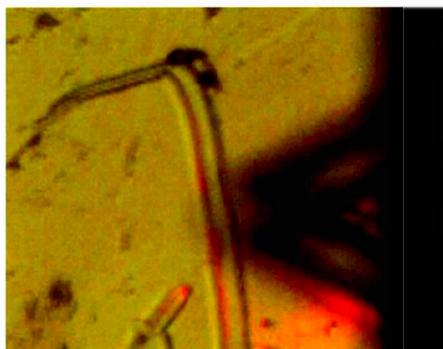


Figure S2: Optical microscopy of RC electrode surface analyzed with atomic force microscopy

To calculate the diffusion coefficient of MPT with the Warburg element determine by electrochemical impedance spectroscopy Equation S2 and S3 are solved.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \theta C \sqrt{2D}} \quad (\text{Equation S2})$$

Where :  $\sigma$  = Warburg Coefficient ( $\Omega \text{ s}^{-1/2}$ )

$R$  = Ideal gas constant ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  = Temperature (K)

$n$  = Numbers of electron in the redox reaction

$F$  = Faraday constant ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )

$A$  = Electrode Area ( $\text{m}^2$ )

$\theta$  = Fraction between oxidized and reduced species

$C$  = Electroactive species concentration ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$D$  = Diffusion coefficient of the electroactive species ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )

#### 4.5 Travaux futurs

La priorité pour ce projet est l'identification de la composition chimique du séparateur. Malgré son bon fonctionnement, il est nécessaire de connaître la structure afin de pouvoir la modifier et ainsi l'améliorer. Plusieurs tentatives ont été effectuées afin de caractériser le séparateur. La première technique utilisée est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Avec cette technique, aucune bande de

transmission n'est détectée. Après une investigation, il a été démontré que le substrat de carbone absorbe le rayon incident ce qui empêche la réflexion vers le détecteur. Afin de minimiser l'impact du carbone et de maximiser le signal du séparateur, la spectroscopie d'infrarouge de réflexion absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) a été utilisée. En effet, cette technique à rayons incidents quasi rasants permet d'améliorer de plusieurs ordres de grandeur la détection des absorptions de surface. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas donné un signal significatif permettant d'identifier le composé. Une autre option est de dissoudre le séparateur dans un solvant deutéré et de faire la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), cependant le séparateur a démontré une bonne résistance envers la dissolution dans un solvant organique ce qui pourrait être problématique.

Ce qui mène à l'étude suivante qui pourrait être une vérification de la stabilité du séparateur dans divers solvants. Cette information est très importante, car elle permet de préparer le protocole d'infiltration du matériau de cathode dans la structure de carbone isolée. En fonction de la résistance du séparateur au solvant et aussi aux différents pH, il sera possible d'établir le type de synthèse ou de solution qu'il est possible d'utiliser. Les principaux solvants à étudier sont l'acétonitrile, le méthanol, le N-méthyl-2-pyrrolidone et l'eau. En ce qui concerne le pH, en général un milieu acide est généré lors de la synthèse de polymère conducteur par la perte d'un proton lors de la polymérisation. Il est donc important de commencer les études dans un milieu acide avant tout.

La dernière étude que serait intéressante d'effectuer est la cyclabilité d'une batterie avec ce séparateur. Les vingt cycles présentés dans le manuscrit (Figure 6) ne sont pas suffisants pour avoir une idée réelle du fonctionnement à long terme de ce nouveau séparateur. Il sera donc important de s'assurer que ce facteur ne soit pas limitant afin d'obtenir une pile 3D complète performante avec une longue durée de vie.

## CHAPITRE V

### CONCLUSIONS

Les objectifs de cette thèse étaient séparés en deux volets. Le premier concernait l'augmentation de l'énergie spécifique dans un matériau de cathode. Deux nouvelles formulations d'un composé isostructural de  $\text{LiFe}_{(0.3)}\text{Mn}_{(0.7)}\text{PO}_4$  ont été préparés par notre partenaire industriel Johnson Matthey. Malgré le haut potentiel électrochimique du manganèse, il y avait des préoccupations concernant la stabilité structurale de ce composé dans le milieu électrolyte de batterie. (Chapitre 2) Le deuxième volet concernait l'amélioration de la puissance spécifique d'une batterie en utilisant des matériaux d'anode et de cathode déjà connus de la littérature. Pour la réalisation de ce projet, un nouveau type d'architecture de batterie a été développé. (Chapitres 3 et 4)

Le Chapitre 2 décrit l'impact de la composition de l'électrolyte de batterie sur la dissolution du manganèse et du fer pour divers matériaux de cathodes (LFP,  $\text{LiFe}_{(0.3)}\text{Mn}_{(0.7)}\text{PO}_4$  (2X) et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Afin d'obtenir une interprétation rigoureuse, une nouvelle méthode analytique pour déterminer la concentration du fer et du manganèse en milieu électrolytique organique a été développée. Il a été démontré que la composition des contaminants des électrolytes (protons et eau) avait un impact majeur sur la dissolution des composés contenant du manganèse. Il a été déterminé que l'oxydation des matériaux avait un impact majeur sur la dissolution dans un système de batterie. Cette observation n'avait jamais été rapportée dans la littérature

avant cette étude pour le  $\text{LiFe}_{(0.3)}\text{Mn}_{(0.7)}\text{PO}_4$  et démontre que de laisser uniquement le matériau en suspension pour une étude de stabilité n'est pas suffisant. Il y a aussi un impact lié à la synthèse des matériaux. Les deux  $\text{LiFe}_{(0.3)}\text{Mn}_{(0.7)}\text{PO}_4$  démontrent des degrés de dissolution différents. Ces travaux ont mené à la publication dans le journal *Solid State Ionics*. (Saulnier *et al.*, 2016)

Le Chapitre 3 et 4 concerne la fabrication du nouveau prototype de batterie 3D. Ce nouveau type d'architecture permet d'avoir une interpénétration des matériaux d'anodes et de cathodes. Cette configuration permet la diminution de la distance du transport à l'intérieur de la batterie. Les travaux pour ce projet ont été divisés en trois parties principales. La première est la fabrication d'une anode tridimensionnelle. La deuxième, un séparateur pouvant recouvrir une telle structure. La troisième est l'infiltration de l'anode isolée électriquement par un matériau de cathode.

Le Chapitre 3 est dédié à la fabrication d'une anode de carbone tridimensionnelle. Dans ce chapitre, la démarche complète de fabrication est présentée. La première idée était de fabriquer une anode de carbone dur par un procédé sol-gel. L'utilisation d'un patron de cristal colloïdal afin de créer une opale inverse a été utilisée. Cependant, les performances électrochimiques n'étaient pas suffisantes dans le cadre de ce projet. Cette première étude a mené à la fabrication d'un nouveau film mince de graphène multicouches. En utilisant la déposition par vapeur chimique des films de graphène multicouches sur un substrat de nickel ont été fabriqués. Une étude détaillée des diverses caractéristiques des films a été effectuée. Il a été possible d'obtenir des capacités de  $250 \text{ mAh.g}^{-1}$  à un régime de 5C pour des films d'une épaisseur de  $1 \mu\text{m}$ . De plus, il a démontré que l'accessibilité des plans de base est essentielle pour faciliter l'insertion du lithium dans la structure de carbone. Un nouveau traitement post fabrication jamais rapportée dans la littérature a été développé. En effet, en traitant les films avec un plasma d'argon permettent l'augmentation de la puissance des films. Les travaux ont mené à la publication dans le journal *Electrochimica Acta*.

(Saulnier *et al.*, 2017) La compréhension extensive de ce type de structure a permis des travaux supplémentaires permettant d'améliorer la synthèse. Il est maintenant possible d'obtenir des films ayant des masses 8 fois plus élevées sur des mousses de nickel avec des performances électrochimiques intéressantes.

Le Chapitre 4 décrit l'électrodéposition d'un nouveau séparateur sur une surface de carbone. L'utilisation de la réaction de diazonium permet la fixation d'une façon covalente du séparateur sur une surface de carbone. Le séparateur d'une épaisseur de 350 nm bloque le transfert de charge dans l'électrolyte organique de batterie à 97%. Il a été démontré aussi que l'insertion des ions lithium dans un film de graphène multicouches était possible. Lorsque comparée à un film non isolé, une différence de rétention de capacité de 8% à une vitesse de 2C a été obtenue. Un nouveau modèle de circuit équivalent pour l'interprétation de la spectroscopie d'impédance électrochimique a été proposé et utilisé pour la détermination de la résistance du séparateur. La stabilité chimique envers la dissolution du séparateur dans l'électrolyte de batteries a aussi été évaluée. Ces travaux ont mené à la préparation d'un manuscrit pour une soumission dans le Journal of the Electrochemical Society.

En résumé, les travaux de cette thèse contribuent à l'avancement de la technologie de batterie lithium-ion. Le développement de la méthode analytique au Chapitre 2 permet une analyse quantitative rapide permettant une évaluation des performances de stabilité des matériaux de cathodes dans le milieu électrolytique. La fabrication d'un nouveau prototype de batterie 3D n'est pas entièrement complétée. Cependant, les bases du prototype (anode et séparateur) sont majoritairement en place afin de permettre la complétion de ce projet dans le futur.

## RÉFÉRENCES

Abe, T. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Carbon. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 192-197). Amsterdam : Elsevier.

Akinyele, D.O. et Rayudu, R.K. (2014). Review of energy storage technologies for sustainable power networks. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 8(0), 74-91. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seta.2014.07.004> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213138814000708>

Arai, H. et Hayashi, M. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Lithium Cobalt Oxide. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 258-263). Amsterdam : Elsevier.

Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. et van Schalkwijk, W. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. [10.1038/nmat1368]. *Nat Mater*, 4(5), 366-377. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1368>

Ariyoshi, K. et Ohzuku, T. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrode: Spinel-Type Titanium Oxides. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 209-213). Amsterdam : Elsevier.

Arora, P., White, R.E. et Doyle, M. (1998). Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(10), 3647-3667. doi: 10.1149/1.1838857 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/145/10/3647.abstract>

Asif, M. et Muneer, T. (2007). Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(7), 1388-1413. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2005.12.004> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032106000049>

Aurbach, D. et Chusid, O. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Additives. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 92-111). Amsterdam : Elsevier.

Aurbach, D., Levi, M.D., Gamulski, K., Markovsky, B., Salitra, G., Levi, E., Heider, U., Heider, L. et Oesten, R. (1999). Capacity fading of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. *Journal of Power Sources*, 81–82(0), 472-479. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00204-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00204-9) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775399002049>

Baranton, S. et Bélanger, D. (2005). Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51), 24401-24410. doi: 10.1021/jp054513+ Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/jp054513+>

Baraton, L., He, Z.B., Lee, C.S., Cojocar, C.S., Châtelet, M., Maurice, J.L., Lee, Y.H. et Pribat, D. (2011). On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(4), 46003. Récupéré de <http://stacks.iop.org/0295-5075/96/i=4/a=46003>

Bard, A. et Faulkner, L. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. : John Wiley & Sons, Inc.

Belanger, D. et Pinson, J. (2011). Electrografting: a powerful method for surface modification. [10.1039/C0CS00149J]. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3995-4048. doi: 10.1039/c0cs00149j Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00149J>

Bi, H., Huang, F., Liang, J., Tang, Y., Lu, X., Xie, X. et Jiang, M. (2011). Large-scale preparation of highly conductive three dimensional graphene and its applications in CdTe solar cells. [10.1039/C1JM13418C]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43),

17366-17370. doi: 10.1039/c1jm13418c Récupéré de  
<http://dx.doi.org/10.1039/C1JM13418C>

Blyr, A., Sigala, C., Amatucci, G., Guyomard, D., Chabre, Y. et Tarascon, J.M. (1998). Self-Discharge of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C Li-Ion Cells in Their Discharged State: Understanding by Means of Three-Electrode Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(1), 194-209. doi: 10.1149/1.1838235 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/145/1/194.abstract>

Boorn, A.W. et Browner, R.F. (1982). Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. [doi: 10.1021/ac00245a033]. *Analytical Chemistry*, 54(8), 1402-1410. doi: 10.1021/ac00245a033 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ac00245a033>

Bouchet, R., Lascaud, S. et Rosso, M. (2003). An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(10), A1385-A1389. doi: 10.1149/1.1609997 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/150/10/A1385.abstract>

Boukhvalov, D.W. et Katsnelson, M.I. (2008). Modeling of Graphite Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32), 10697-10701. doi: 10.1021/ja8021686 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ja8021686>

Brownson, D.A.C., Munro, L.J., Kampouris, D.K. et Banks, C.E. (2011). Electrochemistry of graphene: not such a beneficial electrode material? [10.1039/C1RA00393C]. *RSC Advances*, 1(6), 978-988. doi: 10.1039/C1RA00393C Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C1RA00393C>

Bruce, P.G., Scrosati, B. et Tarascon, J.-M. (2008). Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(16), 2930-2946. doi: 10.1002/anie.200702505 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200702505>

Brucker. (2017) *XRD Diffraction*. Récupéré le 20 Avril 2017 de <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-brucker-d8-discover>

Calizo, I., Bejenari, I., Rahman, M., Liu, G. et Balandin, A.A. (2009). Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene. *Journal of Applied Physics*, 106(4), 043509. doi: [doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3197065](http://dx.doi.org/10.1063/1.3197065) Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/106/4/10.1063/1.3197065>

Cardenas, L., MacLeod, J., Lipton-Duffin, J., Seifu, D.G., Popescu, F., Siaj, M., Mantovani, D. et Rosei, F. (2014). Reduced graphene oxide growth on 316L stainless steel for medical applications. [10.1039/C4NR02512A]. *Nanoscale*, 6(15), 8664-8670. doi: 10.1039/C4NR02512A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR02512A>

Castillo, A. et Gayme, D.F. (2014). Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration: A survey. *Energy Conversion and Management*, 87(0), 885-894. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.063> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414007018>

Chae, S.J., Güneş, F., Kim, K.K., Kim, E.S., Han, G.H., Kim, S.M., Shin, H.-J., Yoon, S.-M., Choi, J.-Y., Park, M.H., Yang, C.W., Pribat, D. et Lee, Y.H. (2009). Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation. *Advanced Materials*, 21(22), 2328-2333. doi: 10.1002/adma.200803016 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200803016>

Chebiam, R.V., Kannan, A.M., Prado, F. et Manthiram, A. (2001). Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 3(11), 624-627. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00232-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00232-6) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248101002326>

Chen, G. et Richardson, T.J. (2010). Thermal instability of Olivine-type LiMnPO<sub>4</sub> cathodes. *Journal of Power Sources*, 195(4), 1221-1224. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.046> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309014414>

Chen, H., Armand, M., Demailly, G., Dolhem, F., Poizot, P. et Tarascon, J.-M. (2008). From Biomass to a Renewable LiXC<sub>6</sub>O<sub>6</sub> Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries. *ChemSusChem*, 1(4), 348-355. doi: 10.1002/cssc.200700161 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200700161>

Chen, W., Fan, Z., Zeng, G. et Lai, Z. (2013). Layer-dependent supercapacitance of graphene films grown by chemical vapor deposition on nickel foam. *Journal of Power Sources*, 225(0), 251-256. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.110> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312015479>

Chen, Z., Qin, Y. et Amine, K. (2009). Redox shuttles for safer lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5605-5613. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.017> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609006392>

Chen, Z., Ren, Y., Jansen, A.N., Lin, C.-k., Weng, W. et Amine, K. (2013). New class of nonaqueous electrolytes for long-life and safe lithium-ion batteries. [10.1038/ncomms2518]. *Nat Commun*, 4, 1513. doi: [http://www.nature.com/ncomms/journal/v4/n2/supinfo/ncomms2518\\_S1.html](http://www.nature.com/ncomms/journal/v4/n2/supinfo/ncomms2518_S1.html) Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2518>

Choi, D., Wang, D., Bae, I.-T., Xiao, J., Nie, Z., Wang, W., Viswanathan, V.V., Lee, Y.J., Zhang, J.-G., Graff, G.L., Yang, Z. et Liu, J. (2010). LiMnPO<sub>4</sub> Nanoplate Grown via Solid-State Reaction in Molten Hydrocarbon for Li-Ion Battery Cathode. [doi: 10.1021/nl1007085]. *Nano Letters*, 10(8), 2799-2805. doi: 10.1021/nl1007085 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl1007085>

Costa, C.M., Silva, M.M. et Lanceros-Mendez, S. (2013). Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications. [10.1039/C3RA40732B]. *RSC Advances*, 3(29), 11404-11417. doi: 10.1039/C3RA40732B Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA40732B>

Delacourt, C., Laffont, L., Bouchet, R., Wurm, C., Leriche, J.-B., Morcrette, M., Tarascon, J.-M. et Masquelier, C. (2005). Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO<sub>4</sub> (M=Fe, Mn) Electrode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5), A913-A921. doi: 10.1149/1.1884787 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/152/5/A913.abstract>

Delacourt, C., Poizot, P., Morcrette, M., Tarascon, J.M. et Masquelier, C. (2004). One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active

LiMnPO<sub>4</sub> Powders. [doi: 10.1021/cm030347b]. *Chemistry of Materials*, 16(1), 93-99. doi: 10.1021/cm030347b Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/cm030347b>

Dorian, J.P., Franssen, H.T. et Simbeck, D.R. (2006). Global challenges in energy. *Energy Policy*, 34(15), 1984-1991. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2005.03.010> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421505000972>

Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. et Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751-758. doi: 10.1021/nl904286r Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl904286r>

Du Pasquier, A., Blyr, A., Courjal, P., Larcher, D., Amatucci, G., Gérard, B. et Tarascon, J.M. (1999). Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(2), 428-436. doi: 10.1149/1.1391625 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/146/2/428.abstract>

Dunn, B., Kamath, H. et Tarascon, J.-M. (2011). Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, 334(6058), 928-935. doi: 10.1126/science.1212741 Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/334/6058/928.abstract>

Edman, L., Doeff, M.M., Ferry, A., Kerr, J. et De Jonghe, L.C. (2000). Transport Properties of the Solid Polymer Electrolyte System P(EO)<sub>n</sub>LiTFSI. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3476-3480. doi: 10.1021/jp993897z Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/jp993897z>

Ergang, N., Lytle, J., Lee, K., Oh, S., Smyrl, W. et Stein, A. (2006). Photonic Crystal Structures as a Basis for a Three-Dimensionally Interpenetrating Electrochemical-Cell System. *Advanced Materials*, 18(13), 1750-1753. doi: 10.1002/adma.200600295 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600295>

Ergang, N.S., Fierke, M.A., Wang, Z., Smyrl, W.H. et Stein, A. (2007). Fabrication of a Fully Infiltrated Three-Dimensional Solid-State Interpenetrating Electrochemical

Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12), A1135-A1139. Récupéré de <http://link.aip.org/link/?JES/154/A1135/1>

Esnouf, C. (2011). *Caractérisation microstructurale des Matériaux*. Lausanne : Presse Polytechnique et universitaires romandes.

Facility, A.M.M.R. (2017) *SEM*. Récupéré le 27 Avril 2017 de <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/layout.php>

Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47-57. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>  
Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807002967>

Ferrari, A.C. et Basko, D.M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. [10.1038/nnano.2013.46]. *Nat Nano*, 8(4), 235-246. doi: <http://www.nature.com/nnano/journal/v8/n4/abs/nnano.2013.46.html#supplementary-information>  
Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>

Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S.D., Jahn, M., Dashwood, R.J. et Bhagat, R. (2015). Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries. *Journal of Power Sources*, 286(0), 25-46. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.133>  
Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315005571>

Gamry. (2017) *EIS*. Récupéré le 27 Avril 2017 de <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>

Global, B. (2016). BP Statistical Review of World Energy 2016.

Golodnitsky, D., Nathan, M., Yufit, V., Strauss, E., Freedman, K., Burstein, L., Gladkich, A. et Peled, E. (2006). Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries. *Solid State Ionics*, 177(26–32), 2811-2819. doi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.048> Récupéré de  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273806001172>

Golodnitsky, D., Yufit, V., Nathan, M., Shechtman, I., Ripenbein, T., Strauss, E., Menkin, S. et Peled, E. (2006). Advanced materials for the 3D microbattery. *Journal of Power Sources*, 153(2), 281-287. doi:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.029> Récupéré de  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305007408>

Goodenough, J.B. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Layered Metal Oxides. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 243-248). Amsterdam : Elsevier.

Goodenough, J.B. et Kim, Y. (2009). Challenges for Rechargeable Li Batteries†. [doi: 10.1021/cm901452z]. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587-603. doi: 10.1021/cm901452z Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/cm901452z>

Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R. et Capiglia, C. (2014). Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257, 421-443. doi:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103> Récupéré de  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460>

Güell, A.G., Cuharuc, A.S., Kim, Y.-R., Zhang, G., Tan, S.-y., Ebejer, N. et Unwin, P.R. (2015). Redox-Dependent Spatially Resolved Electrochemistry at Graphene and Graphite Step Edges. [doi: 10.1021/acsnano.5b00550]. *ACS Nano*, 9(4), 3558-3571. doi: 10.1021/acsnano.5b00550 Récupéré de  
<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b00550>

Hassoun, J., Bonaccorso, F., Agostini, M., Angelucci, M., Betti, M.G., Cingolani, R., Gemmi, M., Mariani, C., Panero, S., Pellegrini, V. et Scrosati, B. (2014). An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode. [doi: 10.1021/nl502429m]. *Nano Letters*, 14(8), 4901-4906. doi: 10.1021/nl502429m Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl502429m>

Hassoun, J. et Scrosati, B. (2015). Review—Advances in Anode and Electrolyte Materials for the Progress of Lithium-Ion and beyond Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2582-A2588. doi: 10.1149/2.0191514jes Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/162/14/A2582.abstract>

Hitachi. (2017) *Samrt Grid*. Récupéré le 17 Avril 2017 de <http://www.hitachi.com/environment/showcase/solution/energy/smartgrid.html>

Hsiao, M.-C., Liao, S.-H., Yen, M.-Y., Teng, C.-C., Lee, S.-H., Pu, N.-W., Wang, C.-A., Sung, Y., Ger, M.-D., Ma, C.-C.M. et Hsiao, M.-H. (2010). Preparation and properties of a graphene reinforced nanocomposite conducting plate. [10.1039/C0JM01679A]. *Journal of Materials Chemistry*, 20(39), 8496-8505. doi: 10.1039/C0JM01679A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM01679A>

Huang, Z., Yu, H., Peng, Z. et Zhao, M. (2015). Methods and tools for community energy planning: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1335-1348. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.042> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114009733>

Hui, J., Burgess, M., Zhang, J. et Rodríguez-López, J. (2016). Layer Number Dependence of Li<sup>+</sup> Intercalation on Few-Layer Graphene and Electrochemical Imaging of Its Solid–Electrolyte Interphase Evolution. *ACS Nano*, 10(4), 4248-4257. doi: 10.1021/acs.nano.5b07692 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nano.5b07692>

Inaba, M. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Graphite. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 198-208). Amsterdam : Elsevier.

Jang, D.H. et Oh, S.M. (1997). Electrolyte Effects on Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V Li / Li x Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> Rechargeable Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10), 3342-3348. doi: 10.1149/1.1838016 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/144/10/3342.abstract>

Jang, D.H., Shin, Y.J. et Oh, S.M. (1996). Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(7), 2204-2211. doi: 10.1149/1.1836981 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/143/7/2204.abstract>

Jeanros, Q., Hansen, T.W., Wagner, J.B., Damsgaard, C.D., Dunin-Borkowski, R.E., Hébert, C., Van herle, J. et Hessler-Wyser, A. (2013). Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM. *Journal of Materials Science*, 48(7), 2893-2907. doi: 10.1007/s10853-012-7001-2 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-7001-2>

Jo, M., Yoo, H., Jung, Y.S. et Cho, J. (2012). Carbon-coated nanoclustered LiMn<sub>0.71</sub>Fe<sub>0.29</sub>PO<sub>4</sub> cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 216(0), 162-168. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.059> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312009287>

Johnson, D., Hilal, N. et Bowen, W.R. (2009). Chapter 1 - Basic Principles of Atomic Force Microscopy. Dans *Atomic Force Microscopy in Process Engineering* (p. 1-30). Oxford : Butterworth-Heinemann.

Joost, M., Kunze, M., Jeong, S., Schönhoff, M., Winter, M. et Passerini, S. (2012). Ionic mobility in ternary polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 86, 330-338. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.084> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612004367>

Julien, C., Mauger, A., Zaghbi, K. et Groult, H. (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, 2(1), 132. Récupéré de <http://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132>

Kanamura, K. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Negative Electrodes: Lithium Metal. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 27-39). Amsterdam : Elsevier.

Kang, C., Patel, M., Rangasamy, B., Jung, K.-N., Xia, C., Shi, S. et Choi, W. (2015). Three-dimensional carbon nanotubes for high capacity lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 299, 465-471. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.103> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315302585>

Kanno, R. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Lithium Nickel Oxide. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 297-306). Amsterdam : Elsevier.

Kaskhedikar, N.A. et Maier, J. (2009). Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials*, 21(25-26), 2664-2680. doi: 10.1002/adma.200901079 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200901079>

Kawamura, T., Okada, S. et Yamaki, J.-i. (2006). Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 156(2), 547-554. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305008219>

Kobayashi, Y., Seki, S. et Terada, N. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Lithium-Ion Polymer Batteries. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 375-382). Amsterdam : Elsevier.

Kordesch, K. et Taucher-Mautner, W. (2009). CHEMISTRY, ELECTROCHEMISTRY, AND ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS | Manganese. Dans Garcke, J. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 784-795). Amsterdam : Elsevier.

Kumar, D. et Sharma, R.C. (1998). Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00204-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00204-8) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305797002048>

Kurzweil, P. et Brandt, K. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Overview. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 1-26). Amsterdam : Elsevier.

Laboratory, C.a.M.B. (2017) *AFM*. Récupéré le 27 Avril 2017 de <http://biomechanicalregulation-lab.org/afm/>

Lander, J.J., Kern, H.E. et Beach, A.L. (1952). Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel: Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide. *Journal of Applied Physics*, 23(12), 1305-1309. doi: [doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1702064](http://dx.doi.org/10.1063/1.1702064) Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/23/12/10.1063/1.1702064>

Larcher, D., Courjal, P., Herrera Urbina, R., Gérard, B., Blyr, A., du Pasquier, A. et Tarascon, J.M. (1998). Synthesis of MnO<sub>2</sub> Phases from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Aqueous Acidic Media: Mechanisms of Phase Transformations, Reactivity, and Effect of Bi Species. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(10), 3392-3400. doi: 10.1149/1.1838818 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/145/10/3392.abstract>

Lee, K., Lytle, J., Ergang, N., Oh, S. et Stein, A. (2005). Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries. *Advanced Functional Materials*, 15(4), 547-556. doi: 10.1002/adfm.200400186 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400186>

Leijonmarck, S., Carlson, T., Lindbergh, G., Asp, L.E., Maples, H. et Bismarck, A. (2013). Solid polymer electrolyte-coated carbon fibres for structural and novel micro batteries. *Composites Science and Technology*, 89(0), 149-157. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.09.026> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353813003898>

Lemans, U. (2017) *Réseaux de Bravais*. Récupéré le 20 Avril 2017 de [http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat\\_solide/deug/bravais.html](http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat_solide/deug/bravais.html)

Lenski, D.R. et Fuhrer, M.S. (2011). Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition. *Journal of Applied*

*Physics*, 110(1), 013720. doi: [doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3605545](http://dx.doi.org/10.1063/1.3605545) Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/1/10.1063/1.3605545>

Lepage, D., Sobh, F., Kuss, C., Liang, G. et Schougaard, S.B. (2014). Delithiation kinetics study of carbon coated and carbon free LiFePO<sub>4</sub>. *Journal of Power Sources*, 256(0), 61-65. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.054> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313020326>

Li, M., Xu, H., Li, W., Liu, Y., Li, F., Hu, Y. et Liu, L. (2016). The structure and control method of hybrid power source for electric vehicle. *Energy*, 112, 1273-1285. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.009> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544216307824>

Li, X., Xu, Y. et Wang, C. (2009). Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1–2), 310-313. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.081> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808022391>

Liu, D.W., Cao, G.Z. et Wang, Y. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Nanostructured Transition Metal Oxides. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 337-355). Amsterdam : Elsevier.

Liu, H., Zhang, Y., Li, R., Sun, X., Désilets, S., Abou-Rachid, H., Jaidann, M. et Lussier, L.-S. (2010). Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon*, 48(5), 1498-1507. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.045> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309008574>

Long, J.W., Dunn, B., Rolison, D.R. et White, H.S. (2004). Three-dimensional battery architectures. *Chemical Reviews*, 104(10), 4463-4492. Récupéré de <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-7644220430&partnerID=40&md5=d4de58f0b77acf37837414c5c1234d7f>

Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J. et Ouyang, M. (2013). A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. [doi:

10.1016/j.jpowsour.2012.10.060]. *Journal of Power Sources*, 226(0), 272-288. Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312016163>

Mahouche-Chergui, S., Gam-Derouich, S., Mangeney, C. et Chehimi, M.M. (2011). Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. [10.1039/C0CS00179A]. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 4143-4166. doi: 10.1039/c0cs00179a Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00179A>

Makimura, Y. et Ohzuku, T. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Layered Mixed Metal Oxides. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 249-257). Amsterdam : Elsevier.

Manukyan, K.V., Avetisyan, A.G., Shuck, C.E., Chatilyan, H.A., Rouvimov, S., Kharatyan, S.L. et Mukasyan, A.S. (2015). Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(28), 16131-16138. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04313 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04313>

Marom, R., Haik, O., Aurbach, D. et Halalay, I.C. (2010). Revisiting LiClO<sub>4</sub> as an Electrolyte for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(8), A972-A983. doi: 10.1149/1.3447750 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/157/8/A972.abstract>

Martha, S.K., Grinblat, J., Haik, O., Zinigrad, E., Drezen, T., Miners, J.H., Exnar, I., Kay, A., Markovsky, B. et Aurbach, D. (2009). LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>: An Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(45), 8559-8563. doi: 10.1002/anie.200903587 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200903587>

Meethong, N., Huang, H.Y.S., Speakman, S.A., Carter, W.C. et Chiang, Y.M. (2007). Strain Accommodation during Phase Transformations in Olivine-Based Cathodes as a Materials Selection Criterion for High-Power Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials*, 17(7), 1115-1123. doi: 10.1002/adfm.200600938 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600938>

Min, H.S. et Dunn, B. (2009). ELECTRODES | 3-D Electrodes Batteries. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 83-91). Amsterdam : Elsevier.

Mukherjee, R., Thomas, A.V., Krishnamurthy, A. et Koratkar, N. (2012). Photothermally Reduced Graphene as High-Power Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, 6(9), 7867-7878. doi: 10.1021/nm303145j Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nm303145j>

Nie, Z.X., Ouyang, C.Y., Chen, J.Z., Zhong, Z.Y., Du, Y.L., Liu, D.S., Shi, S.Q. et Lei, M.S. (2010). First principles study of Jahn–Teller effects in  $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$ . *Solid State Communications*, 150(1–2), 40-44. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2009.10.010> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109809006279>

Ning, H., Pikul, J.H., Zhang, R., Li, X., Xu, S., Wang, J., Rogers, J.A., King, W.P. et Braun, P.V. (2015). Holographic patterning of high-performance on-chip 3D lithium-ion microbatteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(21), 6573-6578. doi: 10.1073/pnas.1423889112 Récupéré de <http://www.pnas.org/content/112/21/6573.abstract>

Nishi, Y. (2001). Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100(1–2), 101-106. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301008874>

Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. et Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5), 252-264. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118>

Noguchi, H. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrode: Titanium-Based Materials. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 214-224). Amsterdam : Elsevier.

Notten, P.H.L., Roozeboom, F., Niessen, R.A.H. et Baggetto, L. (2007). 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, 19(24), 4564-4567. doi: 10.1002/adma.200702398 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200702398>

Novák, P., Müller, K., Santhanam, K.S.V. et Haas, O. (1997). Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. [doi: 10.1021/cr941181o]. *Chemical Reviews*, 97(1), 207-282. doi: 10.1021/cr941181o Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/cr941181o>

Nunes-Pereira, J., Costa, C.M. et Lanceros-Méndez, S. (2015). Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends. *Journal of Power Sources*, 281(0), 378-398.

Oh, S.-M., Jung, H.-G., Yoon, C.S., Myung, S.-T., Chen, Z., Amine, K. et Sun, Y.-K. (2011). Enhanced electrochemical performance of carbon-LiMn1-xFexPO4 nanocomposite cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(16), 6924-6928. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.159> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310021518>

Oh, S.-M., Oh, S.-W., Yoon, C.-S., Scrosati, B., Amine, K. et Sun, Y.-K. (2010). High-Performance Carbon-LiMnPO4 Nanocomposite Cathode for Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*, 20(19), 3260-3265. doi: 10.1002/adfm.201000469 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201000469>

Okita, A., Suda, Y., Oda, A., Nakamura, J., Ozeki, A., Bhattacharyya, K., Sugawara, H. et Sakai, Y. (2007). Effects of hydrogen on carbon nanotube formation in CH4/H2 plasmas. *Carbon*, 45(7), 1518-1526. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.022> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307001170>

Oldfield, D.T., McCulloch, D.G., Huynh, C.P., Sears, K. et Hawkins, S.C. (2015). Multilayered graphene films prepared at moderate temperatures using energetic physical vapour deposition. *Carbon*, 94, 378-385. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.071> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231530021X>

Olesik, J.W. (1991). Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS. [doi: 10.1021/ac00001a711]. *Analytical Chemistry*, 63(1), 12A-21A. doi: 10.1021/ac00001a711 Récupéré de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00001a711>

Ong, S.P., Chevrier, V.L. et Ceder, G. (2011). Comparison of small polaron migration and phase separation in olivine  $\text{LiMnPO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  using hybrid density functional theory. *Physical Review B*, 83(7), 075112. Récupéré de <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.075112>

Ong, S.P., Jain, A., Hautier, G., Kang, B. et Ceder, G. (2010). Thermal stabilities of delithiated olivine  $\text{MPO}_4$  (M = Fe, Mn) cathodes investigated using first principles calculations. *Electrochemistry Communications*, 12(3), 427-430. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.01.010> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248110000123>

Oyama, N., Ohsaka, T., Ohnuki, Y. et Suzuki, T. (1987). Anodic Oxidation of 2,6-Dimethylphenol in Various Electrolytic Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(12), 3068-3073. Récupéré de <http://link.aip.org/link/?JES/134/3068/1>

<http://dx.doi.org/10.1149/1.2100341>

Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. et Goodenough, J.B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1188-1194. doi: 10.1149/1.1837571 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/144/4/1188.abstract>

Park, H.J., Meyer, J., Roth, S. et Skákalová, V. (2010). Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. *Carbon*, 48(4), 1088-1094. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.030> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007659>

Plakhotnyk, A.V., Ernst, L. et Schmutzler, R. (2005). Hydrolysis in the system  $\text{LiPF}_6$ —propylene carbonate—dimethyl carbonate— $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Fluorine Chemistry*, 126(1), 27-31. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.09.027> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113904002714>

Poizot, P. et Dolhem, F. (2011). Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO<sub>2</sub> generating energy sources to greener electrochemical storage devices. [10.1039/C0EE00731E]. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2003-2019. doi: 10.1039/c0ee00731e Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00731E>

Québec, G. (2017) *Transport électrique*. de <http://www.transportsselectriques.gouv.qc.ca/>

Reddy, A.L.M., Srivastava, A., Gowda, S.R., Gullapalli, H., Dubey, M. et Ajayan, P.M. (2010). Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *ACS Nano*, 4(11), 6337-6342. doi: 10.1021/nn101926g Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn101926g>

Reina, A., Thiele, S., Jia, X., Bhaviripudi, S., Dresselhaus, M., Schaefer, J. et Kong, J. (2009). Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Research*, 2(6), 509-516. doi: 10.1007/s12274-009-9059-y Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-009-9059-y>

Rhodes, C.P., Long, J.W., Doescher, M.S., Dening, B.M. et Rolison, D.R. (2004). Charge insertion into hybrid nanoarchitectures: mesoporous manganese oxide coated with ultrathin poly(phenylene oxide). [doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.050]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350(0), 73-79. Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309304008610>

Rhodes, C.P., Long, J.W., Doescher, M.S., Fontanella, J.J. et Rolison, D.R. (2004). Nanoscale Polymer Electrolytes: Ultrathin Electrodeposited Poly(Phenylene Oxide) with Solid-State Ionic Conductivity. [doi: 10.1021/jp047671u]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13079-13087. doi: 10.1021/jp047671u Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/jp047671u>

Rhodes, C.P., Long, J.W. et Rolison, D.R. (2005). Direct Electrodeposition of Nanoscale Solid Polymer Electrolytes via Electropolymerization of Sulfonated Phenols. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(11), A579-A584. Récupéré de <http://link.aip.org/link/?ESL/8/A579/1>

<http://dx.doi.org/10.1149/1.2050508>

Roberts, M., Johns, P., Owen, J., Brandell, D., Edstrom, K., El Enany, G., Guery, C., Golodnitsky, D., Lacey, M., Lecoœur, C., Mazor, H., Peled, E., Perre, E., Shaijumon, M.M., Simon, P. et Taberna, P.-L. (2011). 3D lithium ion batteries—from fundamentals to fabrication. [10.1039/C0JM04396F]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9876-9890. doi: 10.1039/c0jm04396f Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM04396F>

Rolison, D.R., Long, J.W., Lytle, J.C., Fischer, A.E., Rhodes, C.P., McEvoy, T.M., Bourg, M.E. et Lubers, A.M. (2009). Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 226-252. Récupéré de <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-57649188116&partnerID=40&md5=701517332c77ab78b6a6788a4c3d3a85>

Rozier, P. et Tarascon, J.M. (2015). Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2490-A2499. doi: 10.1149/2.0111514jes Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/162/14/A2490.abstract>

Samsung. (2017). Récupéré le 25 Avril 2017 de <http://www.samsungdi.com/automotive-battery/index.html>

Saulnier, M., Auclair, A., Liang, G. et Schougaard, S.B. (2016). Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials. *Solid State Ionics*, 294, 1-5. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.007> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273816301333>

Saulnier, M., Trudeau, C., Cloutier, S.G. et Schougaard, S.B. Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.101> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617308599>

Scrosati, B. et Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419-2430. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309020564>

Sharma, A., Kyotani, T. et Tomita, A. (2000). Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques. *Carbon*, 38(14), 1977-1984. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00045-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00045-2) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300000452>

Sharova, V., Kim, G.-T., Giffin, G.A., Lex-Balducci, A. et Passerini, S. (2016). Quaternary Polymer Electrolytes Containing an Ionic Liquid and a Ceramic Filler. *Macromolecular Rapid Communications*, n/a-n/a. doi: 10.1002/marc.201600025 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/marc.201600025>

Skoog, D., Holler, J. et Crouch, S. (2006). *Principles of Instrumental Analysis*. : Brooks Cole.

Skoog, D.A. et Leary, J.J. (1992). *Principles of instrumental analysis*. (Fourth éd.) : Saunders College Publishing.

Stein, A. (2011). Energy storage: Batteries take charge. [10.1038/nnano.2011.69]. *Nat Nano*, 6(5), 262-263. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.69>

Stein, A., Wang, Z. et Fierke, M.A. (2009). Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture. *Advanced Materials*, 21(3), 265-293. doi: 10.1002/adma.200801492 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801492>

Sun, H., Del Rio Castillo, A.E., Monaco, S., Capasso, A., Ansaldo, A., Prato, M., Dinh, D.A., Pellegrini, V., Scrosati, B., Manna, L. et Bonaccorso, F. (2016). Binder-free graphene as an advanced anode for lithium batteries. [10.1039/C5TA08553E]. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(18), 6886-6895. doi: 10.1039/C5TA08553E Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA08553E>

Sun, K., Wei, T.-S., Ahn, B.Y., Seo, J.Y., Dillon, S.J. et Lewis, J.A. (2013). 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures. *Advanced Materials*, 25(33), 4539-4543. doi: 10.1002/adma.201301036 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201301036>

Sun, W. et Wang, Y. (2014). Graphene-based nanocomposite anodes for lithium-ion batteries. [10.1039/C4NR02999B]. *Nanoscale*, 6(20), 11528-11552. doi: 10.1039/c4nr02999b Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR02999B>

Tarascon, J.-M. (2008). Towards Sustainable and Renewable Systems for Electrochemical Energy Storage. *ChemSusChem*, 1(8-9), 777-779. doi: 10.1002/cssc.200800143 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200800143>

Tarascon, J.M. et Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. [10.1038/35104644]. *Nature*, 414(6861), 359-367. Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/35104644>

Tesla. (2017). Récupéré le 25 Avril 2017 de [https://www.tesla.com/fr\\_CA/](https://www.tesla.com/fr_CA/)

Trinh, N.D., Liang, G., Gauthier, M. et Schougaard, S.B. (2012). A rapid solution method to determine the charge capacity of LiFePO<sub>4</sub>. *Journal of Power Sources*, 200(0), 92-97. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.049> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311020428>

Trinsoutrot, P., Vergnes, H. et Caussat, B. (2014). Three dimensional graphene synthesis on nickel foam by chemical vapor deposition from ethylene. *Materials Science and Engineering: B*, 179(0), 12-16. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.09.018> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510713003516>

Ue, M. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Nonaqueous. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 71-84). Amsterdam : Elsevier.

Vetter, J., Novák, P., Wagner, M.R., Veit, C., Möller, K.C., Besenhard, J.O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C. et Hammouche, A. (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147(1-2), 269-281. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305000832>

Vetter, J., Winter, M. et Wohlfahrt-Mehrens, M. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Aging Mechanisms. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 393-403). Amsterdam : Elsevier.

Vickerman, J. (1997). *Surface Analysis - The Principal Techniques*. : Wiley.

Wang, L., Zhou, F. et Ceder, G. (2008). Ab Initio Study of the Surface Properties and Nanoscale Effects of LiMnPO<sub>4</sub>. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(6), A94-A96. doi: 10.1149/1.2901974 Récupéré de <http://esl.ecsdl.org/content/11/6/A94.abstract>

Wang, R.L. et Dahn, J.R. (2006). Computational Estimates of Stability of Redox Shuttle Additives for Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10), A1922-A1928. doi: 10.1149/1.2234563 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/153/10/A1922.abstract>

Wang, W., Sun, Y., Liu, B., Wang, S. et Cao, M. (2015). Porous carbon nanofiber webs derived from bacterial cellulose as an anode for high performance lithium ion batteries. *Carbon*, 91(0), 56-65. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.041> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315003322>

Wang, W.X., Liang, S.H., Yu, T., Li, D.H., Li, Y.B. et Han, X.F. (2011). The study of interaction between graphene and metals by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 109(7), 07C501. doi: [doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3536670](http://dx.doi.org/10.1063/1.3536670) Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/109/7/10.1063/1.3536670>

Wang, Z., Li, F., Ergang, N.S. et Stein, A. (2006). Effects of hierarchical architecture on electronic and mechanical properties of nanocast monolithic porous carbons and carbon-carbon nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18(23), 5543-5553. Récupéré de <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845258529&partnerID=40&md5=50568c838ba1ed11bf10a7d3350acc39>

Wang, Z., Li, F., Ergang, N.S. et Stein, A. (2008). Synthesis of monolithic 3D ordered macroporous carbon/nano-silicon composites by diiodosilane decomposition. *Carbon*, 46(13), 1702-1710. Récupéré de

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-52949139414&partnerID=40&md5=683475d089b1ca32ebf02d6992cc238a>

Wetjen, M., Kim, G.-T., Joost, M., Winter, M. et Passerini, S. (2013). Temperature dependence of electrochemical properties of cross-linked poly(ethylene oxide)-lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 87, 779-787. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.034> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861201496X>

Wikimedia. (2017) *indice de Miller*. Récupéré le 21 Avril 2017 de [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller\\_Indices\\_Cubes2.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Miller_Indices_Cubes2.svg)

Wikipedia. (2017a) *SEM* Récupéré le 21 Avril 2017 de [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)

Wikipedia. (2017b) *Spectroscopie Raman*. Récupéré le 20 Avril 2017 de [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_Raman](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Raman)

Xia, X.H., Chao, D.L., Zhang, Y.Q., Shen, Z.X. et Fan, H.J. (2015). Three-dimensional graphene and their integrated electrodes. *Nano Today*, 9(6), 785-807. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2014.12.001> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013214001571>

Xia, Y., Zhou, Y. et Yoshio, M. (1997). Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8), 2593-2600. doi: 10.1149/1.1837870 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/144/8/2593.abstract>

Xiang, H.F., Li, Z.D., Xie, K., Jiang, J.Z., Chen, J.J., Lian, P.C., Wu, J.S., Yu, Y. et Wang, H.H. (2012). Graphene sheets as anode materials for Li-ion batteries: preparation, structure, electrochemical properties and mechanism for lithium storage. [10.1039/C2RA20549A]. *RSC Advances*, 2(17), 6792-6799. doi: 10.1039/c2ra20549a Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C2RA20549A>

Xu, J., Dou, S., Liu, H. et Dai, L. (2013). Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2(4), 439-442. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.05.013> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285513000943>

Xu, J., Wang, M., Wickramaratne, N.P., Jaroniec, M., Dou, S. et Dai, L. (2015). High-Performance Sodium Ion Batteries Based on a 3D Anode from Nitrogen-Doped Graphene Foams. *Advanced Materials*, 27(12), 2042-2048. doi: 10.1002/adma.201405370 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201405370>

Yamada, A. (1996). Lattice Instability in  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 122(1), 160-165. doi: <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1996.0097> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459696900973>

Yamada, A. et Chung, S.-C. (2001). Crystal Chemistry of the Olivine-Type  $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  and  $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  as Possible 4 V Cathode Materials for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A960-A967. doi: 10.1149/1.1385377 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/148/8/A960.abstract>

Yamada, A., Kudo, Y. et Liu, K.-Y. (2001a). Phase Diagram of  $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) *Journal of The Electrochemical Society*, 148(10), A1153-A1158. doi: 10.1149/1.1401083 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/148/10/A1153.abstract>

Yamada, A., Kudo, Y. et Liu, K.-Y. (2001b). Reaction Mechanism of the Olivine-Type  $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) *Journal of The Electrochemical Society*, 148(7), A747-A754. doi: 10.1149/1.1375167 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/148/7/A747.abstract>

Yamaki, J. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Overview. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 183-191). Amsterdam : Elsevier.

Yang, J. et Wang, J.I. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Negative Electrodes: Lithium

Alloys. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 225-236). Amsterdam : Elsevier.

Yang, L., Takahashi, M. et Wang, B. (2006). A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling. *Electrochimica Acta*, 51(16), 3228-3234. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.014>  
Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605010893>

Yao, J., Bewlay, S., Konstantinov, K., Drozd, V.A., Liu, R.S., Wang, X.L., Liu, H.K. et Wang, G.X. (2006). Characterisation of olivine-type  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 425(1-2), 362-366. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.038>  
Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838806000600>

Yonemura, M., Yamada, A., Takei, Y., Sonoyama, N. et Kanno, R. (2004). Comparative Kinetic Study of Olivine  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  (M = Fe, Mn). *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9), A1352-A1356. doi: 10.1149/1.1773731 Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/151/9/A1352.abstract>

Yoshio, M. et Noguchi, H. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Manganese Oxides. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 307-317). Amsterdam : Elsevier.

Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y.P. et Pei, S.-S. (2008). Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, 93(11), -. doi: [doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2982585](http://dx.doi.org/10.1063/1.2982585)  
Récupéré de <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/11/10.1063/1.2982585>

Yue, Y. et Liang, H. (2015). Hierarchical micro-architectures of electrodes for energy storage. *Journal of Power Sources*, 284(0), 435-445. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.069>  
Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315004851>

Zaghib, K., Dontigny, M., Guerfi, A., Charest, P., Rodrigues, I., Mauger, A. et Julien, C.M. (2011). Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power

applications. *Journal of Power Sources*, 196(8), 3949-3954. doi:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.093> Récupéré de  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310020847>

Zaghib, K., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C.M. et Goodenough, J.B. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Positive Electrode: Lithium Iron Phosphate. Dans Editor-in-Chief: Jürgen, G. (dir.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (p. 264-296). Amsterdam : Elsevier.

Zhan, Y., Zhang, B., Cao, L., Wu, X., Lin, Z., Yu, X., Zhang, X., Zeng, D., Xie, F., Zhang, W., Chen, J. et Meng, H. (2015). Iodine doped graphene as anode material for lithium ion battery. *Carbon*, 94(0), 1-8. doi:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.039> Récupéré de  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315300014>

Zhang, Y., Zhang, L. et Zhou, C. (2013). Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. [doi: 10.1021/ar300203n]. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2329-2339. doi: 10.1021/ar300203n Récupéré de  
<http://dx.doi.org/10.1021/ar300203n>

Ziv, B., Levy, N., Borgel, V., Li, Z., Levi, M.D., Aurbach, D., Pauric, A.D., Goward, G.R., Fuller, T.J., Balogh, M.P. et Halalay, I.C. (2014). Manganese Sequestration and Li-Ion Batteries Durability Enhancement by Polymeric 18-Crown-6 Ethers. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9), A1213-A1217. doi: 10.1149/2.0091409jes Récupéré de <http://jes.ecsdl.org/content/161/9/A1213.abstract>

Zoski, C.G. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam : Elsevier.

Zou, D., Ma, S., Guan, R., Park, M., Sun, L., Aklonis, J.J. et Salovey, R. (1992). Model filled polymers. V. Synthesis of crosslinked monodisperse polymethacrylate beads. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30(1), 137-144. doi: 10.1002/pola.1992.080300118 Récupéré de  
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.1992.080300118>