

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NANOPORES ALIGNÉS POUR DES ÉLECTRODES À FAIBLE TORTUOSITÉ DANS LA TECHNOLOGIE DE
BATTERIES À CHARGE RAPIDE

THÈSE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

FARIBORZ CHITSAZZADEH

OCTOBRE 2024

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.12-2023). 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

Je tiens à remercier ma famille pour son soutien et le Dr Goubert pour son assistance.

DÉDICACE

To those who, for the sake of a better future, have lost the
road to come back home

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| REMERCIEMENTS | ii |
| DÉDICACE | iii |
| LISTE DES FIGURES..... | vii |
| LISTE DES TABLEAUX | x |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES..... | xi |
| LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS | xii |
| RÉSUMÉ..... | xiii |
| ABSTRACT | xiv |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 Transport de masse amélioré dans les batteries lithium-ion..... | 4 |
| 1.1 Contexte et Importance | 4 |
| 1.2 Aperçu des Batteries Lithium-ion..... | 7 |
| 1.3 Fondamentaux du transport de masse dans les batteries lithium-ion | 11 |
| 1.3.1 Principes du transport de masse | 12 |
| 1.3.2 Paramètres de transport de masse..... | 16 |
| 1.3.2.1 Conductivité ionique..... | 17 |
| 1.3.2.2 Coefficient de diffusion (D_i) | 18 |
| 1.3.2.3 Nombre de transfert (t_i)..... | 20 |
| 1.4 Transport de masse à l'intérieur de l'électrolyte..... | 21 |
| 1.4.1 Composants de l'électrolyte | 23 |
| 1.4.2 Diffusion à l'intérieur de l'électrolyte à l'intérieur du pore | 24 |
| 1.5 Amélioration du transport de masse à l'intérieur de l'électrolyte | 26 |
| 1.5.1 Conductivité ionique et sélection de l'électrolyte | 26 |
| 1.5.2 Composition de l'électrolyte liquide..... | 26 |
| 1.5.3 Electrolytes à l'état solide pour un transport de masse amélioré..... | 28 |
| 1.5.4 Electrolytes gel/polymères pour une amélioration du transport de masse..... | 29 |
| 1.6 Structure de l'électrode et transport de masse | 30 |
| 1.6.1 Introduction à la tortuosité..... | 30 |
| 1.6.2 Mesure et caractérisation de la tortuosité | 32 |
| 1.6.3 Porosité et son impact sur le transport de masse | 33 |
| 1.7 Amélioration du transport de masse à l'intérieur de l'électrode | 35 |
| 1.7.1 Matériaux d'électrode nanostructurés..... | 35 |

| | | |
|--|--|----|
| 1.8 | Matériaux d'électrode composites et hybrides | 36 |
| 1.9 | techniques Avancées de Diagnostic et de Caractérisation | 42 |
| 1.9.1 | analyse In Situ et Operando du Transport de Masse..... | 42 |
| 1.9.1.1 | Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XAS) | 43 |
| 1.9.1.2 | Diffusion des Neutrons | 44 |
| 1.9.2 | Méthodes électrochimiques d'évaluation du transport de masse..... | 45 |
| 1.9.2.1 | Voltampérométrie cyclique (CV) | 45 |
| 1.9.3 | Courbes de charge-décharge galvanostatique | 46 |
| 1.10 | Perspectives futures et tendances émergentes..... | 47 |
| CHAPITRE 2 Expérimentation et méthodes pour la fabrication d'une anode à faible tortuosité..... | | 50 |
| 2.1 | Introduction | 50 |
| 2.2 | Matériaux..... | 51 |
| 2.3 | Méthodes..... | 53 |
| 2.3.1 | Ingénierie Morphologique | 53 |
| 2.3.2 | Fabrication des électrodes..... | 58 |
| 2.4 | Gabarit amovible..... | 62 |
| 2.4.1 | Introduction | 62 |
| 2.4.2 | Expérimentation | 65 |
| 2.5 | Caractérisation par porosimétrie d'intrusion de mercure | 69 |
| 2.5.1 | Introduction | 69 |
| 2.5.2 | Instrumentation et configuration | 70 |
| 2.6 | Diffraction des rayons X | 75 |
| 2.6.1 | Introduction | 75 |
| 2.6.2 | La diffraction des rayons X en deux dimensions..... | 77 |
| 2.6.3 | Analyse cristallographique avancée de l'orientation préférée dans les matériaux utilisant GSAS | 79 |
| 2.7 | Fluorescence des rayons X..... | 81 |
| 2.7.1 | Introduction | 81 |
| 2.7.2 | Conception de la cellule électrochimique..... | 83 |
| 2.7.3 | Défi du suivi des ions Li ⁺ dans l'échantillon | 84 |
| 2.7.4 | Mesures XRF operando..... | 85 |
| 2.8 | Assemblage de la cellule | 87 |
| 2.8.1 | Assemblage de la pile bouton..... | 88 |
| CHAPITRE 3 Anodes à haute densité d'énergie obtenues par alignement de graphite/graphène sous champ magnétique faible..... | | 90 |
| 3.1 | Analyse de diffraction des rayons X | 91 |
| 3.2 | Caractérisation morphologique de l'électrode | 97 |
| 3.3 | Évaluation du Volume Interparticulaire d'Électrodes par MIP | 99 |

| | | |
|--|--|-----|
| 3.4 | Analyse Electrochimique d'une Electrode | 101 |
| 3.5 | Évaluation de la Durabilité d'une Electrode de Batterie Lithium-Ion en Cyclage | 104 |
| CHAPITRE 4 Nanopores alignés pour des performances de batterie améliorées..... | | 107 |
| 4.1 | Synthèse et caractérisation de nanofils de MgO | 108 |
| 4.2 | Fabrication du structure sacrificielle à l'intérieur de l'électrode | 110 |
| 4.3 | Fabrication de nanopores à l'intérieur de l'électrode | 111 |
| 4.4 | Évaluation électrochimique | 112 |
| 4.5 | Élucidation du transport de masse dans l'anode à faible tortuosité | 116 |
| 4.5.1 | Contexte..... | 117 |
| 4.5.2 | Évaluation électrochimique de la batterie avec LiAsF ₆ | 118 |
| 4.6 | Montage et balayage de ligne..... | 119 |
| 4.7 | Analyse de l'impact du temps sur le gradient concentration | 123 |
| 4.8 | Discussion..... | 127 |
| CONCLUSION | | 129 |
| RÉFÉRENCES | | 133 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1.1. Schéma d'une batterie lithium-ion rechargeable..... | 7 |
| Figure 1.2 Schéma illustrant le développement d'un gradient de concentration en fonction de la position à l'intérieur de l'électrode. | 13 |
| Figure 1.3 Visualiser les phénomènes de transport à l'intérieur du volume et à l'interface de l'électrode. | 16 |
| Figure 1.4. Le rôle de l'électrolyte en tant que milieu pour le transport des ions lithium entre la cathode et l'anode Réimprimé avec la permission de Ponnuchamy, V., Université Grenoble Alpes, 2015 | 22 |
| Figure 1.5. Électrode avec a) une structure conventionnelle montrant un chemin tortueux et b) une structure optimisée avec une faible augmentation de la tortuosité. Réimprimé avec la permission de Kuang, Y et al., <i>Advanced Energy Materials</i> , 9(33), p. 1901457, 2019, Wiley-VCH..... | 31 |
| Figure 1.6. Intégration d'une électrode à faible tortuosité par la formation d'une structure de pores de taille micron à l'intérieur de la cathode par a) Retrait d'un gabarit de tige en nylon à l'intérieur de l'électrode pendant le processus de calcination b) réarrangement aligné. Réimprimé avec la permission de Sanders et al., Springer Nature..... | 39 |
| Figure 1.7. Schéma de la stratégie d'alignement magnétique pour des électrodes à faible tortuosité montrant a) des images SEM de particules de graphite fonctionnalisées à base de Fe ₃ O ₄ , b) un schéma montrant l'alignement de la suspension sous champ magnétique et c) un schéma de flocons de graphite orientés conduisant à un transport facilité des ions Li ⁺ (Billaud et al, 2016). Réimprimé avec la permission de Billaud et al, Springer Nature..... | 41 |
| Figure 2.1. Illustration schématique du mécanisme d'intercalation des espèces secondaires (c'est-à-dire, l'intercalant ; sphères violettes) dans la structure en couches du graphite (illustrée par les lignes noires) selon le modèle de Rüdorff et Hofmann. Figure X: [Description of the image]. Réimprimé avec la permission de Asenbauer, J, Royal Society of Chemistry. | 51 |
| Figure 2.2. Schéma de l'alignement magnétique du graphite revêtu d'oxyde de fer a) sans champ magnétique b) sous champ magnétique. (Billuad et al, 2016). Réimprimé avec la permission de Billaud et al, Springer Nature. | 54 |
| Figure 2.3. Écran de film mince en graphène structuré. a) Deux étapes pour structurer le graphène aligné normalement et parallèlement au film polymère/graphène. b–d) Images de transmission réelle et simulée du panda en graphène structuré. (b) Deux orientations du graphène dans les régions claires et sombres du panda par rapport à la lumière incidente en transmission. e–g) Identique à (b–d), mais en mode réflexion (Lin et al, 2018). Réimprimé avec la permission de Lin et al, <i>Advanced Energy materials</i> | 57 |
| Figure 2.4. Schéma du dispositif de matrice magnétique pour la fabrication d'électrodes à base de graphène aligné | 61 |

| | |
|---|-----|
| Figure 2.5 La distance moyenne entre les chaînes en fonction du rayon moyen des gouttelettes d'émulsion du gabarit (Sanders et al, 2016). Réimprimé avec la permission de Sanders et al, Springer Nature. | 64 |
| Figure 2.6. Électrodes autoportantes d'épaisseur uniforme, obtenues en revêtant la pâte sur une membrane. | 68 |
| Figure 2.7 . Ordre de remplissage des pores en fonction du diamètre sous l'effet de la pression appliquée | 71 |
| Figure 2.8. Schéma des indices de Miller pour les directions et les plans cristallins | 76 |
| Figure 2.9. schéma de diffraction des rayons X en 2D | 78 |
| Figure 2.10. Schéma de conception personnalisée d'un raccord Swagelok pour des mesures de fluorescence des rayons X à l'ESRF. | 86 |
| Figure 2.11. Diagramme schématique de la configuration d'une pile bouton CR2032 | 88 |
| Figure 3.1. Diffractogramme typique de poudre du graphite et des poudres de graphène telles qu'utilisées (diffractomètre de laboratoire, Cu-K α). | 91 |
| Figure 3.2. Photographies d'une suspension diluée de graphène a) sans champ magnétique et b) avec champ magnétique. | 92 |
| Figure 3.3 Diffraction des rayons X de type Bragg-Brentano des électrodes coulées avec et sans champ magnétique. | 94 |
| Figure 3.4. Schéma du motif de diffraction attendu pour a) l'alignement horizontal et b) l'alignement vertical des particules, profil 2D de c) électrodes conventionnelles et d) électrodes orientées avec 1% d'élimination dans l'histogramme. | 95 |
| Figure 3.5 Simulation GSAS de l'orientation des particules avec et sans champ magnétique. | 96 |
| Figure 3.6 Morphologie et volume des vides interparticulaires. Image MEB des électrodes séchées en l'absence a, b) et en présence c, d) du champ magnétique. | 98 |
| Figure 3.7 Schéma. Transport ionique dans les électrodes conventionnelles et les électrodes structurées par la réorientation des flocons de graphène dans le champ magnétique, Évaluation du volume des vides dans la masse de l'électrode pour gélectrodes conventionne rouge) et électrodes alignées (bleu). Schéma de l'intrusion du mercure à travers le pore en fonction de la pression. | 100 |
| Figure 3.8 Évaluation électrochimique des électrodes classiques et magnétiquement alignées. Potentiel par rapport à la charge à a) 0,05 C et b) 1C (notez le changement de l'axe des x). c) Capacité de décharge par rapport aux cycles. d) La surtension des électrodes classiques à différentes vitesses de charge | 102 |
| Figure 3.9 Performances électrochimiques des électrodes classiques (rouges) et alignées (bleues) dans a) 0,5 M et b) 1 M de LiPF ₆ dans EC:DMC. | 103 |
| Figure 3.10 Durabilité de l'électrode alignée pendant 500 cycles à 1C. | 105 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.1 Composition chimique des nanofils de MgO synthétisés par Spectromètre à Dispersion d'Énergie | 108 |
| Figure 4.2 a) Évaluation de la taille et de la largeur des nanofils de MgO synthétisés par Microscopie électronique à balayage (MEB) et b) Image MET des nanofibres de MgO revêtues de nanoparticules d'oxyde de fer..... | 109 |
| Figure 4.3 (a) Les images de microscopie électronique à transmission (MET) révèlent des nanofils de MgO agglomérés recouverts de nanoparticules d'oxyde de fer. Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'agrégation de nanofibres de MgO incorporées dans l'électrode de batterie au lithium-ion.... | 111 |
| Figure 4.4 (a) Électrode de batterie conventionnelle (b) morphologie de l'électrode modifiée après le retrait des nanofils de MgO alignés..... | 112 |
| Figure 4.5 . a) Comparaison des profils de charge-décharge de l'électrode modifiée par alignement de nanofils sous champ magnétique par rapport aux électrodes conventionnelles à un taux de décharge de 1C. b) Cycles de décharge à différents taux de C. | 113 |
| Figure 4.6 Corrélation entre le contenu du gabarit et la capacité de l'électrode..... | 115 |
| Figure 4.7 Comparaison des profils de charge-décharge de l'électrode modifiée par rapport aux électrodes conventionnelles à un taux de décharge de 1C avec LiAsF ₆ dans un électrolyte EC:DMC en ratio 1:1. | 119 |
| Figure 4.8 Représentation schématique de la disposition de la cellule, illustrant la position du ressort, de l'électrode en graphite, du séparateur en fibre de verre et des autres composants par rapport au faisceau..... | 121 |
| Figure 4.9 Calibration de l'intensité de crête à la concentration de référence en lithium à la tension de circuit ouvert (OCV) | 122 |
| Figure 4.10 Gradient de concentration du lithium dans les électrodes a) conventionnelles b) avec des nanopores alignés..... | 124 |
| Figure 4.11 Quantité de lithium détectée dans l'électrode conventionnelle lors d'un cycle de charge et de décharge | 126 |
| Figure 4.12 Quantité de lithium détectée dans l'électrode modifiée avec des pores alignés lors d'un cycle de charge et de décharge | 127 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1. Résumé des matériaux hybrides Nanostructurés | 37 |
|---|----|

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

| | |
|------|--|
| VE | Véhicule Électrique |
| EC | Carbonate d'éthylène |
| DMC | Carbonate de diméthyle |
| NMP | N-Méthyl-2-pyrrolidone |
| PVDF | Fluorure de polyvinylidène |
| LFP | LiFePO_4 |
| NMC | $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{MnyCo}_{1-x-y})\text{O}_2$ |
| OCV | Open Circuit Voltage |
| PEEK | Polyétheréthercétone |
| IES | Interface Électrolyte Solide |
| CNT | Nanotubes de Carbone. |
| RXF | Fluorescence XDRX |
| MEB | Microscopie Électronique à Balayage |

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

| | |
|--------------------|--|
| $^{\circ}\text{C}$ | degree Celsius |
| μA | micro ampere |
| D | Coefficient de Diffusion |
| ΔC | Gradient de Concentration |
| D_i | Coefficient de diffusion de l'espèce i |
| F | La Constante de Faraday $K\alpha$ |
| t_i | Numéro de Transfert de l'espèce i |
| ε | porosité |
| τ | Facteur de Tortuosité |
| η | surpotentiel |

RÉSUMÉ

Cette thèse explore des approches novatrices pour la fabrication d'électrodes épaisses à faible tortuosité destinées aux batteries lithium-ion (LIB) à haute densité de puissance. Afin de répondre à la demande croissante de performances améliorées, deux méthodes innovantes sont étudiées.

La première approche exploite un phénomène récemment découvert : la réorientation des feuillets de graphène dans un champ magnétique. En alignant les particules de graphite perpendiculairement à la surface de l'électrode, cette méthode réduit considérablement la longueur de trajet des ions lithium, ce qui se traduit par une augmentation de 120% de la densité de puissance.

La deuxième méthode intègre des nanofils d'oxyde de magnésium (MgO) recouverts d'oxyde de fer dans la structure de l'électrode. Sous l'effet d'un champ magnétique, ces fibres intégrées se dressent verticalement, minimisant la tortuosité et améliorant le transport de masse. La dissolution ultérieure du MgO crée des nanopores hautement ordonnés, facilitant davantage la diffusion des ions et améliorant les performances de la batterie.

La thèse introduit une nouvelle approche pour évaluer la tortuosité de l'électrode en utilisant la fluorescence X à rayons synchrotron de haute énergie. Cette méthode révèle des informations précieuses sur la dynamique des ions au sein des matériaux nanostructurés, complétant ainsi les techniques de caractérisation traditionnelles. Dans l'ensemble, ces travaux de recherche démontrent des progrès prometteurs dans la fabrication d'électrodes à faible tortuosité pour les LIB à haute densité de puissance, ouvrant la voie au développement de dispositifs de stockage d'énergie de nouvelle génération.

Mots clés : Faible tortuosité, Batteries lithium-ion (LIB), Nanopores, Transport de masse

ABSTRACT

This thesis explores innovative approaches for the fabrication of thick electrodes with low tortuosity, designed for high-power-density lithium-ion batteries (LIBs). In response to the growing demand for improved performance, two novel methods are studied.

The first approach takes advantage of a recently discovered phenomenon: the reorientation of graphene sheets in a magnetic field. By aligning graphite particles perpendicularly to the electrode surface, this method significantly reduces the travel path of lithium ions, resulting in a 120% increase in power density.

The second method incorporates magnesium oxide (MgO) nanowires coated with iron oxide into the electrode structure. Under the influence of a magnetic field, these integrated fibers stand vertically, minimizing tortuosity and enhancing mass transport. The subsequent dissolution of MgO creates highly ordered nanopores, further facilitating ion diffusion and improving battery performance.

The thesis introduces a new approach to evaluate electrode tortuosity using high-energy synchrotron X-ray fluorescence. This method provides valuable insights into ion dynamics within nanostructured materials, complementing traditional characterization techniques. Overall, this research demonstrates promising advances in the fabrication of low-tortuosity electrodes for high-power-density LIBs, paving the way for the development of next-generation energy storage devices.

Keywords : Low tortuosity, Lithium-ion batteries (LIBs), Nanopores, Mass transport

INTRODUCTION

Le stockage d'énergie est essentiel pour la transition vers des solutions énergétiques durables, les batteries lithium-ion (LIB) étant la technologie de choix dans des secteurs comme l'électronique grand public, les véhicules électriques (VE) et le stockage d'énergie renouvelable. Cependant, à mesure que la demande de performances plus élevées et de temps de charge plus rapides augmente, des avancées dans la technologie des batteries sont essentielles.

Un facteur clé influençant la performance des LIB est la structure des électrodes. Plus précisément, la tortuosité - la complexité des chemins que les ions empruntent à l'intérieur de l'électrode - affecte l'efficacité du transport des ions. Une haute tortuosité entrave la mobilité des ions, ce qui entraîne un ralentissement de la charge et de la décharge. Cette thèse aborde le défi de la réduction de la tortuosité pour permettre un transport des ions plus rapide et plus efficace et améliorer la performance des batteries.

À mesure que la demande en énergie des appareils et des véhicules augmente, améliorer la technologie des LIB pour offrir des densités d'énergie plus élevées et des temps de charge plus rapides est devenu vital. La conception des électrodes, en particulier la tortuosité à l'intérieur de celles-ci, impacte considérablement la performance d'une batterie. Une haute tortuosité crée de longs chemins sinueux pour les ions lithium, entraînant des temps de charge et de décharge plus lents, une utilisation moins efficace de l'énergie et une durée de vie de batterie réduite. Développer des moyens de diminuer la tortuosité dans les électrodes des LIB est crucial pour faire progresser la technologie des batteries.

Dans cette thèse, des techniques novatrices pour résoudre le problème de la haute tortuosité sont explorées, notamment l'alignement magnétique des feuilles de graphène et l'utilisation de nanofils de magnésium oxyde (MgO) sacrificiels pour créer des nanopores alignés dans les électrodes. Ces méthodes visent à fournir des chemins plus directs pour le transport des ions, améliorant ainsi l'efficacité des batteries.

Malgré les progrès réalisés dans l'amélioration de la densité d'énergie et de la durée de vie des LIB, la haute tortuosité dans les électrodes demeure un obstacle à la charge rapide et à une performance fiable. Les matériaux d'électrode conventionnels présentent souvent une structure désordonnée qui entrave le transport efficace des ions, entraînant une distribution inégale des ions lithium, des temps de charge plus

longs et une durée de vie de batterie plus courte. De plus, des préoccupations de sécurité telles que la surchauffe peuvent survenir en raison d'un mouvement inefficace des ions au sein de structures à haute tortuosité.

L'objectif de cette recherche est de réduire la tortuosité des électrodes en alignant les voies conductrices au sein du matériau de l'électrode. Deux méthodes innovantes sont examinées : l'alignement magnétique des feuilles de graphène et l'incorporation de nanofils de MgO sacrificiels pour créer des nanopores ordonnés. Ces approches sont conçues pour améliorer le transport des ions lithium et la performance globale de la batterie, en particulier dans les applications de charge rapide.

Cette thèse cherche à explorer et à évaluer des techniques novatrices pour réduire la tortuosité des électrodes dans les LIB, avec des objectifs spécifiques comprenant :

- 1) Développer et optimiser des méthodes pour aligner les feuilles de graphène à l'aide de champs magnétiques afin de créer des voies de transport des ions à faible tortuosité (Chapitre 3).
- 2) Enquêter sur les nanofils de MgO comme gabarit sacrificiels pour créer des nanopores alignés verticalement dans les structures d'électrodes (Chapitre 4).
- 3) Employer des techniques de caractérisation avancées, telles que la fluorescence synchrotron à rayons X haute énergie, pour évaluer l'impact des modifications structurelles sur la dynamique des ions et la performance des électrodes (Chapitre 4).

La première approche développée dans cette thèse concerne l'alignement magnétique des feuilles de graphène au sein des matériaux d'électrode. L'excellente conductivité électrique et la résistance mécanique du graphène en font un candidat idéal pour améliorer les dispositifs de stockage d'énergie. En appliquant un champ magnétique pendant la fabrication, les feuilles de graphène peuvent être alignées, réduisant la tortuosité et créant des voies plus directes pour les ions lithium à travers l'électrode. Cet alignement promet d'améliorer les taux de charge et de décharge, renforçant ainsi la performance des LIB dans des scénarios de charge rapide.

La seconde méthode utilise des nanofils de MgO comme gabarit sacrificiels pour créer des nanopores alignés verticalement dans le matériau de l'électrode. Après alignement dans un champ magnétique et

revêtement avec de l'oxyde de fer, les nanofils de MgO sont dissous, laissant derrière eux une structure de nanopore hautement alignée. Ces canaux droits permettent une diffusion efficace des ions, réduisant davantage la tortuosité et améliorant la performance de la batterie. Ce processus de fabrication innovant garantit une meilleure distribution des ions et offre une durabilité et une durée de vie améliorées dans les LIB résultants.

Les techniques de caractérisation avancées sont essentielles pour évaluer la structure et la performance des électrodes à faible tortuosité développées dans cette recherche. L'une des innovations clés est l'utilisation de la fluorescence synchrotron à rayons X haute énergie, qui permet une mesure détaillée de la dynamique des ions au sein des électrodes modifiées. Cette technique offre des aperçus à haute résolution sur la manière dont les modifications structurelles affectent le transport des ions, complétant des méthodes traditionnelles telles que la porosimétrie par intrusion de mercure et la diffraction des rayons X (XRD). Ces méthodes de caractérisation sont cruciales pour comprendre la relation entre les modifications structurelles et la performance des LIB.

Les résultats de la recherche ont des implications significatives pour le développement de LIB de nouvelle génération, en particulier pour des applications nécessitant une charge rapide, telles que les VE et l'électronique portable. La réduction de la tortuosité des électrodes par l'alignement des nanostructures représente une avancée majeure dans la technologie des batteries, pouvant conduire à une densité de puissance plus élevée, des temps de charge plus rapides, une durée de vie des batteries prolongée et une meilleure sécurité. Les techniques de fabrication et de caractérisation innovantes introduites pourraient inspirer des recherches futures dans le stockage d'énergie, avec des applications larges dans le développement de technologies de batteries plus efficaces et durables.

CHAPITRE 1

Transport de masse amélioré dans les batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion à charge rapide sont essentielles pour l'adoption généralisée des véhicules électriques et de l'électronique portable. Cependant, l'obtention de vitesses de charge et de décharge rapides est entravée par des limitations du transport de masse au sein des électrodes de la batterie. Ce chapitre explore l'importance des phénomènes de transport de masse dans les batteries lithium-ion, en étudiant les principes fondamentaux et la manière dont la structure de l'électrode impacte significativement ce processus.

Ensuite, le chapitre examine de nouvelles approches pour améliorer le transport de masse au sein des électrodes. Nous nous concentrons sur une stratégie unique : l'utilisation d'un champ magnétique pour manipuler l'architecture de l'électrode pendant la fabrication. Cette approche offre une voie prometteuse pour la création d'électrodes à faible tortuosité, facilitant ainsi la diffusion rapide des ions lithium et permettant des vitesses de charge/décharge plus rapides. Le chapitre explore les fondements théoriques de cette méthode de fabrication assistée par champ magnétique et ses avantages potentiels pour la réalisation de batteries à charge rapide haute performance.

1.1 Contexte et Importance

Les batteries lithium-ion ont acquis une importance significative et sont largement utilisées dans diverses applications, notamment l'électronique portable, les véhicules électriques (VE) et le stockage sur réseau. Ces batteries ont révolutionné la manière dont nous alimentons nos appareils et contribuent à la transition vers des sources d'énergie plus propres.

Dans le domaine de l'électronique portable, les batteries lithium-ion sont devenues le choix privilégié en raison de leur densité énergétique élevée et de leur conception compacte. Elles alimentent des dispositifs tels que les smartphones, les ordinateurs portables, les tablettes et les dispositifs portables, offrant des durées d'utilisation plus longues et permettant une fonctionnalité pratique en déplacement. La capacité des batteries lithium-ion à fournir une puissance fiable et à prendre en charge une charge rapide a transformé l'expérience utilisateur, offrant une commodité et une productivité améliorées.

L'émergence des véhicules électriques est une autre application majeure des batteries lithium-ion. Ces batteries fournissent le stockage d'énergie nécessaire pour alimenter les voitures électriques, les bus et d'autres formes de transport. La densité énergétique élevée et la puissance de sortie des batteries lithium-ion permettent des autonomies de conduite plus longues et une accélération plus rapide, faisant des VE une alternative viable aux véhicules traditionnels à moteur à combustion interne. L'adoption de batteries lithium-ion dans le secteur des transports contribue de manière significative à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à l'amélioration de la qualité de l'air.

Les batteries lithium-ion jouent également un rôle crucial dans le stockage sur réseau, essentiel à l'intégration de sources d'énergie renouvelable dans le réseau électrique. Comme la génération d'énergie solaire et éolienne fluctue, les batteries lithium-ion peuvent stocker l'excès d'énergie pendant les périodes de faible demande et le libérer lorsque la demande est élevée. Cela contribue à équilibrer l'offre et la demande d'électricité, à améliorer la stabilité du réseau et à réduire la dépendance vis-à-vis des centrales électriques à base de combustibles fossiles. Le stockage d'énergie à l'échelle du réseau à l'aide de batteries lithium-ion facilite l'utilisation efficace de l'énergie renouvelable et permet une infrastructure énergétique plus durable.

L'importance croissante des batteries lithium-ion dans ces applications est due à leurs caractéristiques uniques, telles que la haute densité énergétique, la longue durée de vie et les capacités de charge rapide. Les efforts continus de recherche et de développement visent à améliorer leurs performances, leur sécurité et leur durabilité. Les chercheurs explorent de nouveaux matériaux, des compositions de batteries et des processus de fabrication pour augmenter la capacité de stockage d'énergie, prolonger la durée de vie des batteries et réduire les coûts.

Comprendre et améliorer le transport de masse dans les batteries lithium-ion revêt une importance primordiale pour améliorer leurs performances et surmonter les limitations actuelles. Le transport de masse, qui implique le déplacement des ions et des molécules à l'intérieur de la batterie, influence directement plusieurs facteurs clés qui affectent les performances des batteries. Voici quelques raisons essentielles pour lesquelles se concentrer sur le transport de masse est crucial :

1. Capacité et densité énergétique : Le transport de masse joue un rôle crucial dans la détermination de la capacité et de la densité énergétique des batteries lithium-ion (Parikh et al., 2019). Un transport de masse efficace garantit la disponibilité d'un nombre suffisant d'ions pour les réactions électrochimiques,

permettant un stockage de charge et une capacité de stockage d'énergie plus élevés (Sun et al., 2019). En améliorant le transport de masse, les concepteurs de batteries peuvent améliorer la densité énergétique globale, permettant aux batteries de stocker plus d'énergie pendant des durées plus longues.

2. Capacité de charge : La capacité de charge d'une batterie fait référence à sa capacité à délivrer ou à accepter un courant élevé pendant les cycles de charge et de décharge. Un transport de masse efficace est vital pour atteindre une capacité de charge élevée car il assure le déplacement rapide des ions entre les électrodes (Zhang, Marinescu, et al. (2017)). Si le transport de masse est limité, les ions connaissent des limitations de diffusion, entraînant des taux de charge/décharge réduits et une puissance de sortie diminuée. Améliorer le transport de masse permet une charge et une décharge plus rapides, améliorant la capacité de charge de la batterie.

3. Stabilité de cycle : Un transport de masse efficace est crucial pour maintenir la stabilité à long terme et la durée de vie des batteries lithium-ion. Lorsque le transport de masse est entravé, par exemple en raison d'une mobilité ionique limitée ou de gradients de concentration, des réactions secondaires indésirables peuvent survenir, entraînant une diminution de la capacité, une dégradation et une durée de vie réduite de la batterie (Li et al., 2021). En optimisant le transport de masse, les concepteurs de batteries peuvent atténuer ces problèmes, améliorant la stabilité de cycle et la longévité des batteries.

4. Sécurité : Le transport de masse affecte également la sécurité des batteries. Un transport de masse insuffisant peut entraîner des concentrations ioniques élevées localisées, provoquant des réactions inégales des électrodes, la formation de dendrites et des courts-circuits potentiels (Li et al., 2021). Comprendre et améliorer le transport de masse peut aider à atténuer ces risques de sécurité et à améliorer la sécurité globale des batteries lithium-ion.

Pour surmonter les limitations actuelles du transport de masse, une approche multidisciplinaire est nécessaire. Cela implique l'étude et l'optimisation de facteurs tels que la composition de l'électrolyte, la structure des électrodes, la porosité, la tortuosité et les propriétés de l'interface électrode-électrolyte. Des techniques de diagnostic avancées et des méthodes de caractérisation sont utilisées pour analyser et évaluer le comportement du transport de masse dans différents composants de la batterie.

En acquérant une compréhension complète des phénomènes de transport de masse et en développant des stratégies pour l'améliorer, les chercheurs et les ingénieurs peuvent libérer tout le potentiel des

batteries lithium-ion. Cette connaissance permet de concevoir des batteries avec une capacité, une densité énergétique, une capacité de charge, une stabilité de cycle et une sécurité améliorées. En fin de compte, les avancées dans le transport de masse stimuleront le développement de technologies de batteries lithium-ion plus efficaces, fiables et performantes pour répondre aux demandes croissantes de diverses applications, de l'électronique portable aux véhicules électriques et aux systèmes de stockage sur réseau.

1.2 Aperçu des Batteries Lithium-ion

Au cœur de la batterie lithium-ion se trouvent trois composants clés : l'anode, la cathode et l'électrolyte. L'anode est généralement constituée de graphite, qui sert de matériau hôte pour l'insertion et l'extraction des ions lithium pendant les cycles de charge et de décharge. La Figure 1.1 illustre le schéma d'une batterie lithium-ion rechargeable, montrant les composants clés et le flux d'ions entre l'anode et la cathode lors des cycles de charge et de décharge. La cathode, en revanche, est composée de divers oxydes de métaux de transition au lithium, le phosphate de fer au lithium (LiFePO_4 ou LFP) étant un exemple courant. L'électrolyte est un conducteur ionique qui facilite le déplacement des ions lithium entre l'anode et la cathode.

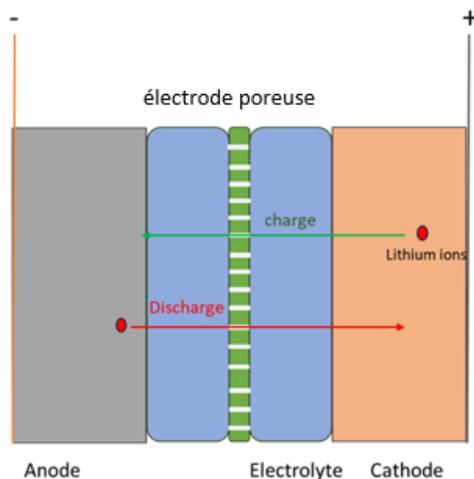
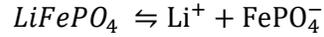
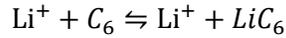


Figure 1.1. Schéma d'une batterie lithium-ion rechargeable

Pendant le processus de charge, les ions lithium sont extraits du matériau de la cathode, qui dans ce cas est LiFePO_4 . La réaction suivante se produit à la cathode :



Les ions lithium (Li^+) se déplacent à travers l'électrolyte vers l'anode, qui est généralement constitué de graphite. À l'anode, les ions lithium sont intercalés dans la structure du graphite, formant un composé appelé graphite de lithium (LiC_6). Cette réaction d'intercalation peut être représentée comme suit :



Pour calculer la différence de potentiel (ΔE) de la batterie ci-dessus, nous soustrayons le potentiel de l'anode du potentiel de la cathode :

$$\Delta E = E_{Cathode} - E_{Anode} = E_{LFP} - E_{Graphite} \quad (1.1)$$

Où : ΔE est la différence de potentiel en volts (V). $E(LFP)$ est le potentiel électrochimique standard de la cathode LFP en volts (environ 3,45 V) (Li et al, 2020). $E(Graphite)$ est le potentiel électrochimique standard de l'anode en graphite en volts (environ 0,15 V).

Ce potentiel externe est une force motrice qui permet le déplacement des ions lithium de la cathode vers l'anode pendant le processus de charge, et dans le sens opposé pendant le processus de décharge. Avec ces informations, nous pouvons exprimer la capacité nominale de l'électrode en fonction de la différence de potentiel (ΔE) en utilisant la formule suivante :

Dans le cas d'une batterie Li-ion utilisant du LFP comme cathode et du graphite comme anode, la différence de potentiel standard (ΔE) est d'environ 3,3 V (3,45 V - 0,15 V).

Avec ces informations, nous pouvons exprimer la capacité nominale de l'électrode en fonction de la différence de potentiel (ΔE) en utilisant la formule suivante :

$$C = \frac{I}{\Delta E \times C_{Rate}} \quad (1.2)$$

où : C-Rate est la capacité de débit de l'électrode de la batterie. I est le courant de charge ou de décharge en ampères (A), C est la capacité nominale de l'électrode de la batterie en ampères-heures (Ah), et ΔE est la différence de potentiel à travers l'électrode en volts (V).

Pour atteindre la capacité théorique, la différence de potentiel entre la cathode et l'anode doit être une force motrice qui permet le déplacement des ions lithium de la cathode vers l'anode pendant le processus de charge et dans le sens opposé pendant le processus de décharge. Cependant, dans les applications pratiques, le système de batterie nécessite un potentiel supplémentaire au-delà de ΔE pour initier la réaction et faciliter le mouvement des ions. En termes plus simples, la surtension représente la tension supplémentaire nécessaire pour entraîner la réaction électrochimique souhaitée dans la batterie, au-delà de la tension thermodynamiquement requise.

$$\eta = V_{\text{applied}} - V_{\text{thermodynamic}} \quad (1.3)$$

où : η est la surtension, $V_{\text{appliquée}}$ est la tension ou le potentiel appliqué pendant le fonctionnement de la batterie, $V_{\text{thermodynamique}}$ est le potentiel ou la tension thermodynamique correspondant à la réaction chimique se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Ce paramètre est une mesure des inefficacités ou des pertes dans le système dues à des facteurs tels que la résistance, les gradients de concentration et la cinétique pendant les processus de charge et de décharge. On pourrait résumer toutes ces sources de résistance en deux catégories principales :

$$R_{\text{total}} = R_{\text{electron}} + R_{\text{ion}} \quad (1.4)$$

La résistance électronique est la résistance au flux d'électrons au sein des divers composants de la batterie, y compris les collecteurs de courant, les électrodes et les interconnexions. Cette résistance est influencée par la conductivité électrique des matériaux utilisés dans ces composants. Une résistance électronique élevée peut entraîner des chutes de tension le long du chemin du courant, entraînant des pertes d'énergie et une efficacité réduite dans le fonctionnement de la batterie (Chiang et al., 2011).

Pour réduire la résistance électronique, des efforts sont déployés pour optimiser les matériaux des électrodes, les collecteurs de courant et les interfaces électrode-électrolyte. Améliorer la conductivité électrique de ces composants grâce à l'utilisation d'additifs conducteurs (Guoping et al., 2008), de revêtements conducteurs ou d'architectures d'électrodes innovantes (Inoue et al., 2017) peut contribuer à réduire la résistance électronique et à améliorer les performances globales de la batterie.

La résistance électronique dans une batterie lithium-ion provient principalement des composants impliqués dans le flux d'électrons à l'intérieur de la batterie. Par exemple, les électrodes dans une batterie lithium-ion sont généralement composées de matériaux actifs, d'additifs conducteurs et d'un liant. Alors que les matériaux actifs sont responsables du stockage et de la libération d'ions lithium pendant la charge et la décharge, les additifs conducteurs (par exemple, noir de carbone ou nanotubes de carbone) sont inclus pour améliorer le transport des électrons à l'intérieur de l'électrode. La formation d'une couche interphasique électrolyte-solide (SEI) à cette interface lors des cycles initiaux de la batterie introduit une résistance supplémentaire au transfert d'électrons (Huang et al., 2011). Bien que la SEI serve principalement à prévenir la dégradation de l'électrolyte en bloquant le mouvement des ions, sa présence peut également affecter le transfert d'électrons en ajoutant une barrière supplémentaire que les électrons doivent franchir entre l'électrode et l'électrolyte. Par conséquent, la formation et les caractéristiques de la couche SEI jouent un rôle crucial dans la détermination des performances globales et de la durée de vie des batteries lithium-ion.

La deuxième source de résistance dans les batteries lithium-ion est la résistance ionique. Cette résistance dans une batterie lithium-ion fait référence à l'opposition rencontrée par les ions lithium lors de leurs déplacements à travers l'électrolyte pendant les processus de charge et de décharge de la batterie. La résistance ionique est le résultat de plusieurs facteurs qui entravent le flux régulier des ions lithium à travers l'électrolyte, ralentissant le transport ionique et affectant les performances de la batterie ; ces facteurs incluent la viscosité de l'électrolyte, la porosité de l'électrode et la surface.

Gradients de concentration : Lorsqu'un champ électrique est appliqué pendant la charge et la décharge, des gradients de concentration d'ions lithium peuvent se former dans l'électrolyte. L'accumulation d'ions lithium près des électrodes en raison du mouvement des anions dans l'électrolyte peut créer des régions de concentration ionique élevée, entraînant une résistance ionique (Storch et al., 2021).

La structure de l'électrode joue également un rôle important dans la résistance ionique; la porosité et la tortuosité des pores remplis d'électrolyte contribuent à la résistance ionique. Une porosité élevée dans les électrodes et un chemin tortueux pour les ions lithium peuvent augmenter la distance et le temps nécessaires au transport ionique, ajoutant à la résistance ionique globale (Ogihara et al., 2015).

Cette résistance constitue le principal inconvénient du développement d'électrodes épaisses. Cela est dû au fait que, dans des électrodes plus épaisses, la distance que les ions lithium doivent parcourir à travers

les pores remplis d'électrolyte augmente. En conséquence, les trajets de transport ionique deviennent plus longs et plus tortueux, entraînant une résistance accrue au mouvement des ions lithium (Ogihara et al., 2015).

Les électrodes plus épaisses sont souvent utilisées pour augmenter la densité d'énergie des batteries lithium-ion en permettant un chargement plus élevé en matériaux actifs, qui peuvent stocker davantage d'ions lithium. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode s'accompagne de l'inconvénient d'une résistance ionique plus élevée, ce qui peut limiter la capacité de charge de la batterie et ses performances globales (Zheng et al., 2012).

Il est crucial d'atténuer l'impact d'une résistance ionique plus élevée dans des électrodes plus épaisses. Les chercheurs et les ingénieurs se concentrent donc sur la conception de structures d'électrodes avec des trajets à faible tortuosité pour faciliter un transport ionique efficace. Ils explorent également l'utilisation de formulations d'électrolyte avancées et d'électrolytes à l'état solide pour améliorer la conductivité ionique globale et réduire la résistance rencontrée par les ions lithium lors de leur déplacement à l'intérieur de l'électrode (Famprikis et al., 2019). Certains nouveaux électrolytes solides, comme le sulfure de lithium-garnet ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), présentent des conductivités ioniques proches de celles des électrolytes liquides à température ambiante, tout en conservant les avantages en termes de sécurité et de stabilité.

Après avoir exploré l'importance des électrodes épaisses avec une faible résistance ionique pour améliorer les performances des batteries lithium-ion, il est maintenant essentiel d'approfondir les aspects fondamentaux du transport de masse à l'intérieur de ces électrodes. Le fonctionnement réussi des batteries lithium-ion repose sur un transport efficace des ions lithium par diffusion et migration entre les électrodes pendant les processus de charge et de décharge.

Comprendre les subtilités des phénomènes de transport de masse est crucial pour optimiser la conception des batteries et faire progresser les technologies de pointe. Dans la prochaine section, nous explorerons les mécanismes de diffusion, de migration et d'autres phénomènes de transport de masse, en mettant en lumière leur influence sur les performances des batteries et les stratégies utilisées pour améliorer l'efficacité du transport de masse.

1.3 Fondamentaux du transport de masse dans les batteries lithium-ion

Pour aborder les concepts de base, considérons la diffusion comme l'un des principaux phénomènes lors du transport de masse. Ici, nous discutons brièvement de la théorie des phénomènes de transport, et dans

les prochaines sections, nous explorerons en détail l'aspect pratique de l'électrode et son impact sur chaque phénomène de transport. La diffusion est un processus fondamental dans le transport de masse qui implique le déplacement de particules d'une zone de concentration élevée vers une zone de concentration plus faible.

1.3.1 Principes du transport de masse

Dans le cas des batteries lithium-ion, la diffusion se réfère principalement au déplacement des ions lithium à l'intérieur de l'électrolyte et des matériaux d'électrode. Pendant le processus de charge, les ions lithium diffusent de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte. Inversement, pendant la décharge, les ions lithium diffusent de l'anode à la cathode. Ce processus de diffusion est essentiel pour l'intercalation et la désintercalation des ions lithium entre les électrodes, ce qui permet le stockage et la libération d'énergie électrique.

La diffusion dans les batteries lithium-ion est régie par les lois de diffusion de Fick. La première loi de Fick énonce que le taux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. En d'autres termes, plus la différence de concentration entre deux régions est grande, plus le taux de diffusion est élevé. Cette loi est exprimée par l'équation :

$$J = -D \times \nabla C \quad (1.5)$$

Où J représente le taux de diffusion, D est le coefficient de diffusion, et ∇C est le gradient de concentration.

Dans le contexte des systèmes électrochimiques tels que les batteries lithium-ion, la première loi de Fick est utilisée pour décrire la diffusion des ions lithium à l'intérieur des électrodes. La Figure 1.2 illustre le développement d'un gradient de concentration en fonction de la position à l'intérieur de l'électrode, montrant visuellement la variation de concentration des ions lithium pendant le processus de diffusion

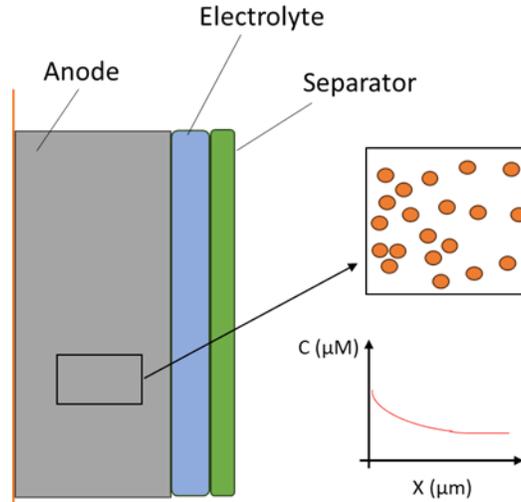


Figure 1.2 Schéma illustrant le développement d'un gradient de concentration en fonction de la position à l'intérieur de l'électrode.

Comme nous pouvons le voir dans l'équation ci-dessus, la loi stipule que le taux de diffusion d'une espèce est proportionnel au gradient de concentration de cette espèce dans le matériau. La deuxième loi de Fick décrit comment la concentration d'une substance dissoute évolue dans le temps pendant la diffusion. Elle stipule que le taux de variation de la concentration par rapport au temps est proportionnel à la seconde dérivée de la concentration.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \nabla^2 C \quad (1.6)$$

Où $\partial C/\partial t$ représente le taux de variation de la concentration par rapport au temps, D est le coefficient de diffusion, et $\nabla^2 C$ est l'opérateur laplacien appliqué au profil de concentration.

On peut suivre la résistance ionique en fonction du gradient de concentration de l'électrolyte à l'intérieur du pore selon la loi de Fick (Summerfield, 2013).

Lorsque les ions lithium diffusent à l'intérieur du matériau de l'électrode, ils rencontrent des gradients de concentration en raison des différences de concentration ionique à divers points à l'intérieur de l'électrode. En conséquence, les régions de concentration plus élevée connaissent un taux de diffusion des ions lithium

plus élevé vers les régions de concentration plus faible. Cela crée une surtension de concentration, qui entrave le déplacement des ions lithium et augmente la résistance au transport ionique à l'intérieur de l'électrode.

La surtension de concentration peut avoir un impact significatif sur les performances de la batterie, car elle contribue à une perte d'efficacité et limite les taux de charge/décharge de la batterie.

En plus de la diffusion, la dérive est un autre phénomène qui se produit dans les batteries lithium-ion. La dérive fait référence au déplacement des espèces chargées, telles que les ions lithium, sous l'influence d'un champ électrique.

$$J_i = \frac{-zF}{RT} D_i c_i \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (1.7)$$

Où Φ est le potentiel électrostatique, z est la charge, R est la constante des gaz nobles, T est la température, et F est la constante de Faraday.

Lorsqu'une tension est appliquée à la batterie, les ions lithium sont poussés vers l'électrode de charge opposée. Ce processus de migration complète la diffusion et contribue à faciliter le mouvement des ions à l'intérieur de la batterie. L'équation de Poisson relie le potentiel électrique (tension) à cette densité de charge, fournissant une expression mathématique de la façon dont le potentiel électrique change en fonction de la distribution des charges.

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \quad (1.8)$$

Où ε est la constante diélectrique de la solution, z_i et c_i sont respectivement la charge et la concentration des ions en phase solution.

Dans les batteries lithium-ion (LIB), lors de leur fonctionnement, il y a un transfert d'ions lithium chargés positivement (Li^+) entre les électrodes de cathode et d'anode. Lorsqu'un ion Li^+ est intercalé (inséré) dans l'électrode de cathode pendant la charge, il laisse derrière lui une charge locale nette négative dans la

solution électrolytique entourant la cathode. De manière similaire, lorsqu'un ion Li^+ est désintercalé (retiré) de l'électrode d'anode pendant la décharge, il crée une charge nette positive dans la solution électrolytique entourant l'anode.

Ces déséquilibres de charge dans la solution créent un champ électrique dans l'électrolyte. Ce champ électrique exerce une force sur les ions lithium restants dans la solution, les poussant à se déplacer vers les régions de charge opposée pour restaurer la neutralité de charge. En conséquence, des courants de migration en phase solution sont établis dans l'électrolyte, avec des ions lithium se déplaçant vers la région de charge nette positive près de l'anode et loin de la région de charge nette négative près de la cathode (Summerfield, 2013).

La convection est le troisième phénomène qui impacte le transport de masse. Dans le contexte des batteries lithium-ion, la convection désigne le processus par lequel le mouvement des ions et des molécules est amélioré par le flux de fluide ou les courants de convection à l'intérieur de l'électrolyte. Contrairement à la diffusion, où les particules se déplacent des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration en raison du mouvement thermique aléatoire, la convection implique le déplacement en masse de l'électrolyte entraîné par des forces externes.

Les flux de convection sont définis par :

$$J_i = c_i v_i \quad (1.9)$$

Où v_i est la vitesse (m s^{-1}) de l'espèce i . L'impact de la convection sur le transport de masse dans les batteries lithium-ion peut être significatif, surtout dans des applications à haut débit telles que la charge et la décharge rapides. Lorsque la batterie est soumise à une charge ou décharge rapide, des gradients de concentration locaux d'ions lithium peuvent se former à l'intérieur de l'électrolyte. La Figure 1.3 visualise les phénomènes de transport à l'intérieur du volume et à l'interface de l'électrode, illustrant comment ces gradients résultent du taux fini auquel les ions lithium peuvent diffuser à travers l'électrolyte pour atteindre l'interface électrode-électrolyte (Bower et al, 2011). En conséquence, les régions proches de la surface de l'électrode peuvent présenter des concentrations d'ions lithium plus élevées ou plus faibles par rapport à l'électrolyte en vrac.

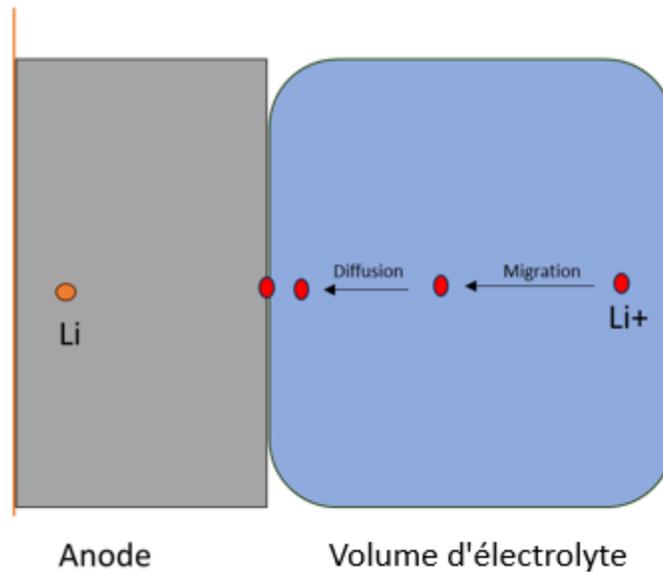


Figure 1.3 Visualiser les phénomènes de transport à l'intérieur du volume et à l'interface de l'électrode.

En combinant les équations Équation 1.1, Équation 1.3 et Équation 1.5, nous obtenons le flux net d'une espèce i à travers l'équation de Nernst-Planck :

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{zF}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} + c_i v_i \quad (1.10)$$

Bien que l'équation de Nernst-Planck décrive les phénomènes de transport dans un électrolyte dilué, elle ne prend pas en compte certaines interactions entre les ions, les solvants et les électrodes, telles que les effets de formation de paires d'ions ou les forces dipôle-dipôle (Meng et al., 2014). Pour mieux comprendre l'impact de ces forces, examinons les paramètres de transport au sein de l'électrolyte.

1.3.2 Paramètres de transport de masse

Dans le contexte du transport de masse dans les électrolytes, trois paramètres fondamentaux jouent un rôle crucial dans la compréhension du mouvement des ions et des molécules : la conductivité ionique (σ),

le coefficient de diffusion (D_i) et le nombre de transfert (t_i). Ces paramètres renseignent respectivement sur la facilité de conduction du courant électrique (conductivité ionique), la vitesse de déplacement des ions en présence d'un gradient de concentration (coefficient de diffusion) et la contribution relative d'un type d'ion spécifique au transport global de masse (nombre de transfert). L'exploration détaillée de ces paramètres et leur influence sur le transport de masse fera l'objet des sections suivantes.

1.3.2.1 Conductivité ionique

La conductivité fait référence à la capacité de l'électrolyte à conduire le courant électrique. Dans le cas des batteries lithium-ion, elle reflète la facilité avec laquelle les ions lithium peuvent se déplacer à travers l'électrolyte. Une conductivité plus élevée indique que l'électrolyte permet un déplacement plus rapide des ions et des processus de charge et de décharge plus efficaces dans la batterie.

La conductivité ionique de l'électrolyte a un impact significatif sur le transport de masse au sein des batteries lithium-ion. Plus la conductivité ionique de l'électrolyte est élevée, plus efficacement les ions lithium peuvent se déplacer à travers elle. Cela se traduit par un transport d'ions plus rapide, permettant des taux de charge et de décharge plus rapides. Un transport d'ions plus rapide signifie que davantage d'ions lithium peuvent être acheminés vers le matériau actif dans la cathode et l'anode, conduisant à des capacités de charge et de décharge plus élevées et à une amélioration des performances de stockage d'énergie (Yang, H. and Wu, N. (2022)).

En revanche, une faible conductivité ionique peut entraver le mouvement des ions, entraînant des taux de charge et de décharge plus lents. Cela peut entraîner une capacité réduite et une puissance de sortie plus faible de la batterie.

La conductivité ionique affecte également la résistance interne de la batterie, en particulier la résistance ionique dans l'électrolyte. La résistance interne est une mesure de l'obstacle au mouvement des ions à l'intérieur de la batterie et contribue à la chute de tension pendant la charge et la décharge. Une conductivité ionique élevée entraîne une résistance ionique plus faible, réduisant la chute de tension et augmentant l'efficacité globale de la batterie.

De plus, la conductivité ionique de l'électrolyte influence les performances thermiques de la batterie. Un transport ionique efficace peut aider à dissiper la chaleur générée pendant les processus de charge et de décharge, évitant la surchauffe et améliorant la sécurité de la batterie (Ogihara et al., 2015).

Il est important de noter que la conductivité ionique peut varier en fonction de la température, de la concentration et d'autres facteurs. Par conséquent, des mesures sont souvent effectuées dans des conditions spécifiques pour caractériser précisément la conductivité ionique de l'électrolyte pour une application particulière, telle que dans les batteries lithium-ion.

1.3.2.2 Coefficient de diffusion (D_i)

Le coefficient de diffusion (D_i) est un autre paramètre important qui caractérise le mouvement des ions et des molécules dans la phase solution d'un électrolyte. Il quantifie la vitesse à laquelle les ions ou les molécules peuvent se diffuser à travers l'électrolyte lorsqu'il y a un gradient de concentration. Dans le contexte des batteries lithium-ion, le coefficient de diffusion se réfère spécifiquement à la vitesse à laquelle les ions lithium (Li^+) peuvent se déplacer à travers l'électrolyte.

Le coefficient de diffusion d'une espèce i est relié à sa mobilité ionique par l'équation de Nernst-Einstein:

$$D_i = \frac{RT}{(ZF) \times U_i} \quad (1.11)$$

où :

- D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mol/K}$)
- T est la température absolue (K)
- z est le nombre de charges de l'ion
- F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C/mol}$)
- u_i est la mobilité ionique de l'espèce i ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Comme on peut le voir dans l'équation 1.11, le coefficient de diffusion dépend directement de la mobilité ionique. La mobilité ionique elle-même est une mesure de la vitesse à laquelle un ion se déplace sous un champ électrique constant et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$v_i = \frac{V_i}{E} \quad (1.12)$$

où :

- v_i est la vitesse de dérive de l'ion (m/s)
- E est l'intensité du champ électrique (V/m)

En résumé, l'équation de Nernst-Einstein relie le mouvement brownien des ions (diffusion) à leur comportement sous l'effet d'un champ électrique (mobilité).

Le coefficient de diffusion du composant i (D_i), exprimé en mètres carrés par seconde ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), est influencé par la nature du système solvant/électrolyte, la concentration et la viscosité de la solution. Ces facteurs affectent la mobilité ionique, comme nous l'avons vu précédemment.

Un solvant ayant des interactions plus fortes avec les ions entravera leur mouvement et réduira la vitesse de diffusion. À l'inverse, un solvant permettant un mouvement plus facile des ions se traduira par un coefficient de diffusion plus élevé. Le choix du sel d'électrolyte joue également un rôle. La taille et la densité de charge des différents sels peuvent influencer la facilité de déplacement à travers le solvant, affectant ainsi le coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion diminue généralement avec l'augmentation de la concentration du soluté (par exemple, les ions lithium) dans le cas des batteries lithium-ion. À des concentrations plus élevées, les ions subissent des collisions plus fréquentes entre eux, entravant leur mouvement et réduisant la vitesse de diffusion. Dans des solutions concentrées, les ions peuvent également subir plus d'interactions électrostatiques entre eux, ce qui peut ralentir davantage leur diffusion.

La viscosité est une mesure de la résistance à l'écoulement de la solution. Une viscosité plus élevée signifie que la solution est plus résistante au mouvement, ce qui peut ralentir la diffusion des ions ou des molécules à travers l'électrolyte. La viscosité est influencée par des facteurs tels que la température et la taille et la forme des molécules dans la solution. Les solutions à plus forte viscosité auront des coefficients de diffusion plus bas car les ions doivent surmonter une résistance plus importante pour se déplacer à travers la solution.

1.3.2.3 Nombre de transfert (t_i)

Le nombre de transfert (t_i) est un paramètre qui décrit la fraction du courant total transportée par une espèce ionique spécifique dans une solution électrolytique. Il s'agit d'une quantité sans dimension allant de 0 à 1, où $t_i = 1$ représente le transport complet par cet ion, et $t_i = 0$ indique que l'ion ne contribue pas au flux de courant.

Dans une solution électrolytique, différents ions (tels que les cations et les anions) peuvent avoir des mobilités et des vitesses de transport différentes. Le nombre de transfert fournit des informations précieuses sur la contribution de chaque espèce ionique au flux de courant global lors des processus de charge et de décharge dans une batterie.

Mathématiquement, le nombre de transfert (t_i) peut être exprimé comme suit :

$$t_i = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (1.13)$$

Où t_+ est le nombre de transfert de Li^+ , D_+ est le coefficient de diffusion du Li^+ et D_- est le coefficient de diffusion de l'anion.

Le nombre de transfert est essentiel pour comprendre les gradients de concentration ionique dans l'électrolyte, qui jouent un rôle crucial dans la détermination du taux des processus de charge et de décharge de la batterie.

Dans un électrolyte binaire, tel que celui utilisé dans les batteries lithium-ion (LIB) avec des sels de lithium et des mélanges de solvants, le nombre de transfert des ions lithium (t_{Li^+}) et le nombre de transfert des

ions négatifs (t_-) sont particulièrement pertinents. Ces nombres de transfert influent sur la vitesse à laquelle les ions lithium se déplacent à travers l'électrolyte pour participer aux réactions électrochimiques aux électrodes (Bansal et al., 2005).

Lorsque le nombre de transfert des ions lithium est élevé (t_{Li^+} proche de 1), cela indique qu'une grande partie du courant électrique est transportée par les ions lithium. Cela implique que les ions lithium sont très mobiles dans l'électrolyte et participent facilement au transport d'ions. Par conséquent, le gradient de concentration des ions lithium devient plus prononcé, permettant une migration plus rapide des ions lithium vers les électrodes. En résulte une batterie capable d'atteindre des taux de charge et de décharge élevés, conduisant à un stockage d'énergie efficace et une livraison rapide de puissance.

En revanche, si le nombre de transfert des ions lithium est faible ($t_{Li^+} < 1$), cela suggère qu'une fraction plus petite du courant électrique est transportée par les ions lithium. Cela indique une mobilité réduite des ions lithium dans l'électrolyte, résultant en un gradient de concentration moins abrupt. En conséquence, la migration des ions lithium vers les électrodes devient plus lente, conduisant à des taux de charge et de décharge réduits.

Contrôler les nombres de transfert des ions est crucial pour optimiser le transport de masse dans l'électrolyte. En ajustant la composition de l'électrolyte, telle que l'utilisation de sels de lithium ou de solvants différents, les chercheurs peuvent personnaliser les nombres de transfert pour améliorer la mobilité ionique et améliorer les performances globales de la batterie (Zheng et al., 2018).

Jusqu'à présent, nous nous sommes concentrés sur l'étude du principe du transport de masse et sur les paramètres qui peuvent l'influencer. Avant d'aborder les nouvelles approches pour améliorer le transport de masse dans les batteries lithium-ion, examinons l'état actuel des batteries lithium-ion en termes de matériaux et de structure d'électrode.

1.4 Transport de masse à l'intérieur de l'électrolyte

l'électrolyte est un milieu conducteur qui permet le déplacement des ions entre les électrodes, permettant les réactions électrochimiques qui génèrent de l'énergie électrique. La Figure 1.4 illustre le rôle de l'électrolyte en tant que milieu pour le transport des ions lithium entre la cathode et l'anode, mettant en évidence son importance dans le processus de charge et de décharge.

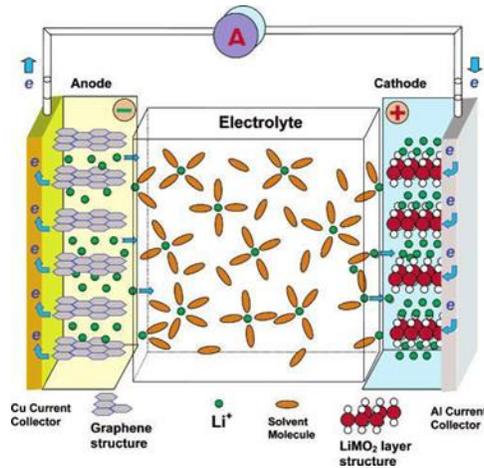


Figure 1.4. Le rôle de l'électrolyte en tant que milieu pour le transport des ions lithium entre la cathode et l'anode Réimprimé avec la permission de Ponnuchamy, V., Université Grenoble Alpes, 2015

La fonction principale de l'électrolyte est de faciliter le déplacement des ions entre les électrodes positive et négative. Pendant les réactions électrochimiques, les ions sont transférés d'une électrode à l'autre à travers l'électrolyte, permettant le flux de charge et la génération de courant électrique. L'efficacité du transport des ions à travers l'électrolyte est cruciale pour les performances du dispositif électrochimique. Le deuxième rôle de l'électrolyte est de garantir que la charge totale dans le système reste équilibrée. Alors que les ions se déplacent entre les électrodes, l'électrolyte maintient la neutralité électrochimique, empêchant l'accumulation de déséquilibres de charge qui pourraient interférer avec les performances du dispositif. Par exemple, lorsqu'une batterie au lithium-ion se décharge, les ions lithium se déplacent de l'électrode négative (anode) vers l'électrode positive (cathode) à travers l'électrolyte. Cette migration d'ions laisse une région avec un excès de charge négative (région anionique) à l'anode, tandis qu'une région avec un excès de charge positive (région cationique) se forme à la cathode (Feng et al, 2018). Les électrolytes peuvent être largement classés en trois principaux types en fonction de leur état physique : électrolytes liquides, électrolytes solides et électrolytes gel/polymères. Dans cette thèse, notre principal axe de recherche porte sur les électrolytes liquides. Par conséquent, la section suivante explorera les paramètres de transport de masse exclusivement au sein de cette catégorie, tout en résumant brièvement les nouvelles approches dans les électrolytes solides et gélifiés/polymériques.

1.4.1 Composants de l'électrolyte

Les électrolytes liquides sont un type courant d'électrolyte utilisé dans divers dispositifs électrochimiques, en particulier dans les batteries au lithium-ion (Li-ion) et d'autres systèmes de stockage d'énergie. Ils jouent un rôle essentiel en facilitant la mobilité des ions entre les électrodes positives et négatives pendant les processus de charge et de décharge. Les électrolytes liquides comprennent un sel de lithium binaire (par exemple, hexafluorophosphate de lithium, LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants organiques.

La principale fonction du sel de lithium est de se dissocier dans le solvant organique et de former des ions lithium (Li^+). Ces ions lithium servent de porteurs de charge à l'intérieur de l'électrolyte, permettant le passage du courant électrique entre les électrodes pendant le fonctionnement de la batterie. Lorsque la batterie est en charge, les ions lithium se déplacent de la cathode vers l'anode à travers l'électrolyte. Inversement, pendant la décharge, les ions lithium se déplacent de l'anode vers la cathode.

La concentration des ions lithium dans l'électrolyte affecte directement la capacité et la capacité de stockage d'énergie de la batterie au lithium-ion (Giffin et al, 2022). Une concentration plus élevée d'ions lithium entraîne une capacité de stockage de charge plus élevée pour la batterie. Par conséquent, la solubilité et l'efficacité de dissociation du sel de lithium choisi dans le solvant organique sont des facteurs cruciaux pour déterminer les performances globales de la batterie.

Outre son rôle de porteur de charge, le sel de lithium contribue également à améliorer la stabilité et la conductivité de l'électrolyte (Zhang, Chen, et al. (2019)). Il aide à améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte, permettant un transport efficace des ions à l'intérieur de la batterie. Le sel de lithium contribue également à maintenir l'intégrité de l'interface solide-électrolyte (SEI) sur les surfaces des électrodes, ce qui est crucial pour la stabilité à long terme et les performances cycliques de la batterie.

Il est important de noter que le sel de lithium peut également présenter des défis lors du fonctionnement de la batterie. Il peut être sensible à la dégradation à des températures élevées ou en présence d'humidité (Zhang, Jia, et al. (2020)). Par conséquent, le choix d'un sel de lithium stable et compatible est essentiel pour garantir la sécurité et la fiabilité des batteries au lithium-ion.

L'électrolyte liquide contient également un mélange de solvants carbonates organiques, tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC). Les solvants

organiques doivent avoir une forte solubilité pour le sel de lithium choisi, tel que LiPF_6 (Botte et al, 2001) ou LiTFSI (Parimalam et al, 2018), pour créer une solution d'électrolyte conductrice. Cela permet une dissociation efficace des ions lithium, permettant le transport des ions et le transfert de charge pendant le fonctionnement de la batterie.

De plus, les solvants organiques doivent avoir une constante diélectrique élevée pour augmenter la dissociation des sels de lithium et améliorer la mobilité des ions, conduisant à une conductivité ionique améliorée dans l'électrolyte (Tseng et al, 2020). Une constante diélectrique plus élevée contribue également à une tension de claquage diélectrique plus élevée, améliorant la sécurité de la batterie.

Une faible viscosité est également souhaitable car elle facilite le mouvement des ions à l'intérieur de l'électrolyte, réduisant la résistance interne et permettant un transport plus rapide des ions pendant les cycles de charge et de décharge (Hosseinioun et al, 2020).

Enfin, les solvants organiques utilisés dans les électrolytes de batteries au lithium-ion doivent être chimiquement stables pour éviter la décomposition ou la dégradation pendant le fonctionnement de la batterie. Des solvants stables contribuent à maintenir l'intégrité de l'électrolyte et à éviter la formation de sous-produits indésirables qui pourraient affecter les performances de la batterie.

1.4.2 Diffusion à l'intérieur de l'électrolyte à l'intérieur du pore

Les phénomènes de transport de la diffusion ionique à l'intérieur de l'électrolyte dans le pore de l'électrode sont cruciaux pour les performances des batteries au lithium-ion. À l'intérieur de la structure poreuse de l'électrode, l'électrolyte remplit les pores interconnectés, créant un réseau complexe à travers lequel les ions peuvent se déplacer (Ren et al, 2015). La diffusion des ions lithium dans l'électrolyte à l'intérieur du pore de l'électrode implique plusieurs processus et phénomènes importants.

Premièrement, la diffusion ionique est entraînée par des gradients de concentration. La concentration des ions lithium est généralement plus élevée près de la surface de l'électrode (Weiss et al, 2021) et diminue à mesure que l'on s'enfonce dans le pore. Ce gradient de concentration agit comme une force motrice pour la diffusion ionique, les ions lithium se déplaçant des régions de concentration plus élevée vers des régions de concentration plus faible.

Deuxièmement, la taille et la géométrie des pores de l'électrode jouent un rôle crucial dans la diffusion ionique (Kondrat et al, 2014). La taille des pores détermine l'espace disponible pour le mouvement ionique et influence les voies de diffusion. Les pores plus petits peuvent restreindre le mouvement ionique, entraînant des taux de diffusion plus lents, tandis que les pores plus grands offrent plus d'espace pour un mouvement libre des ions. De plus, la tortuosité de la structure poreuse, qui fait référence à l'enroulement et à la torsion du trajet de diffusion, affecte la distance effective que les ions doivent parcourir et peut influencer les taux de diffusion.

En outre, l'interaction entre l'électrolyte et la surface de l'électrode affecte également la diffusion ionique dans les pores (Forse et al, 2017). Les propriétés de la surface de l'électrode, telles que sa charge et sa composition, peuvent influencer la solvatation et l'interaction des ions avec le matériau de l'électrode. Cette interaction peut affecter la mobilité des ions et leur capacité à diffuser dans l'électrolyte.

La structure de l'électrode a également un impact profond sur le gradient de concentration de l'électrolyte à l'intérieur de l'électrode. Une structure d'électrode optimisée avec une grande surface spécifique et une porosité interconnectée facilite le transport efficace des ions lithium dans l'électrolyte, conduisant à un gradient de concentration plus doux et plus prévisible (Kim et al, 2021). À l'inverse, une structure d'électrode mal conçue avec des agglomérats ou des pores sans issue peut créer des distributions non uniformes d'ions et entraver la diffusion ionique, entraînant des variations localisées de concentration et une réduction des performances de la batterie.

De plus, la tortuosité de l'électrode joue un rôle crucial. Une tortuosité plus élevée entraîne des trajets de diffusion plus longs et plus tortueux, augmentant la résistance au transport ionique et générant des gradients de concentration plus raides à l'intérieur de l'électrode. Cependant, une tortuosité plus faible permet des trajets plus directs et non obstrués, conduisant à un transport ionique plus rapide et à des gradients de concentration plus doux (Nicholson et al, 1981). En comprenant et en contrôlant la tortuosité et la porosité, nous pouvons améliorer l'efficacité du transport de masse et les performances globales des batteries au lithium, entraînant ainsi des gradients de concentration plus petits facilités par la diffusion plus aisée des ions.

1.5 Amélioration du transport de masse à l'intérieur de l'électrolyte

1.5.1 Conductivité ionique et sélection de l'électrolyte

Comme nous l'avons discuté précédemment, la conductivité ionique et la sélection appropriée des électrolytes jouent un rôle central dans la détermination des performances et de la sécurité des batteries au lithium-ion. La conductivité ionique fait référence à la capacité de l'électrolyte à conduire les ions lithium, leur permettant de se déplacer librement entre les électrodes pendant les cycles de charge et de décharge. Le choix de l'électrolyte a un impact significatif sur la conductivité ionique globale de la batterie, qui à son tour affecte sa densité énergétique, sa puissance de sortie et sa durée de vie cyclique.

Ces dernières années, les chercheurs explorent activement la composition avancée de l'électrolyte, y compris le développement d'électrolytes à base de liquides ioniques et d'électrolytes hybrides combinant des composants liquides et à l'état solide. Ces efforts visent à améliorer à la fois la conductivité ionique et les caractéristiques de sécurité simultanément.

1.5.2 Composition de l'électrolyte liquide

La composition de l'électrolyte fait référence à la sélection et à la combinaison de différents composants, y compris des sels de lithium et des solvants, pour créer un électrolyte efficace pour les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries au lithium-ion. Le choix de la composition de l'électrolyte peut avoir un impact significatif sur l'amélioration du transport de masse dans ces dispositifs.

Des additifs et des solvants jouent un rôle crucial dans l'optimisation des performances des batteries au lithium-ion en améliorant les propriétés de l'électrolyte et en facilitant le transport de masse. Divers additifs et solvants ont été explorés pour améliorer la conductivité ionique, améliorer les interactions électrode-électrolyte et augmenter l'efficacité globale de la batterie.

1. Additifs :

- Sels de lithium : Les sels de lithium tels que LiPF_6 , LiBF_4 , LiTFSI et LiDFOB sont couramment utilisés dans l'électrolyte pour améliorer la conductivité ionique (Parimalam et al, 2018).

- Liquides ioniques : Les liquides ioniques sont des solvants uniques composés entièrement d'ions. En raison de leur faible pression de vapeur et de leurs larges fenêtres électrochimiques, ils ont montré des

promesses en tant qu'additifs pour améliorer la conductivité ionique dans les batteries au lithium-ion (Sugimoto et al, 2009). Cependant, les liquides ioniques ont souvent des nombres de transport d'ions lithium plus faibles par rapport aux électrolytes liquides traditionnels. Un nombre de transport plus faible peut entraîner une polarisation de concentration et une distribution inégale des ions dans la cellule, affectant les performances de la batterie.

- Additifs formateurs de film : Certains additifs sont utilisés pour former une interface solide-électrolyte protectrice (SEI) sur la surface de l'électrode pendant le cyclage de la batterie. La couche SEI empêche la décomposition supplémentaire de l'électrolyte et améliore la stabilité et la sécurité de la batterie.

- Médiateurs redox : Les médiateurs redox sont des additifs qui facilitent les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte. Ils améliorent la cinétique de la réaction, réduisent la surtension et renforcent les processus de transfert de charge, ce qui conduit à une meilleure capacité de charge et aux performances globales de la batterie.

2. Solvants :

- Carbonates : Le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de diéthyle (DEC) sont des solvants couramment utilisés dans les batteries au lithium-ion. Ils ont des interactions favorables avec les matériaux d'électrode et permettent un mouillage et une pénétration efficaces à l'intérieur de la structure poreuse de l'électrode, permettant une meilleure conduction ionique (Pflögl et al, 2014).

- Esters : Le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) sont des solvants à base d'esters utilisés pour améliorer la sécurité et la stabilité thermique de l'électrolyte (Ugata et al, 2023).

- Sulfolane : La sulfolane est un solvant à ébullition élevée avec une excellente stabilité et une faible inflammabilité, ce qui le rend adapté aux applications à haute température (Xing et al, 2012).

La sélection et la combinaison d'additifs et de solvants dépendent des exigences spécifiques de l'application, de la plage de température et des performances de batterie souhaitées. Les chercheurs explorent continuellement de nouveaux additifs et solvants pour atteindre une conductivité ionique

optimale, une stabilité thermique et une sécurité, tout en minimisant le risque de réactions secondaires et de dégradation dans les batteries au lithium-ion. Le développement d'additifs et de solvants avancés est essentiel pour repousser les limites de la technologie des batteries au lithium-ion et répondre aux besoins évolutifs de diverses industries telles que les véhicules électriques, l'électronique portable et le stockage en réseau.

1.5.3 Électrolytes à l'état solide pour un transport de masse amélioré

Les électrolytes solides ont un grand potentiel pour améliorer le transport des ions dans les batteries au lithium-ion grâce à leurs propriétés uniques et à leurs avantages par rapport aux électrolytes liquides. Ce sont des matériaux qui conduisent les ions lithium sans la présence de solvants liquides, ce qui améliore la performance et la sécurité des batteries. L'un des principaux avantages potentiels des électrolytes à l'état solide est leur conductivité ionique pouvant être plus élevée que celle des électrolytes liquides dans certaines conditions (Yang, J., Li, Y., et al. (2022)). Cette augmentation de la conductivité est le résultat de l'absence de molécules de solvant, qui entraveraient autrement le mouvement des ions à l'intérieur de l'électrolyte. Par conséquent, les électrolytes à l'état solide facilitent une diffusion plus rapide et plus efficace des ions lithium, conduisant à une amélioration des performances de la batterie.

Un autre avantage significatif des électrolytes à l'état solide est leur stabilité chimique et thermique améliorée par rapport aux électrolytes liquides (Fan et al, 2018). Les électrolytes à l'état solide sont moins sensibles à la dégradation chimique due à des réactions indésirables, ce qui contribue à une plus grande stabilité à long terme de la batterie. De plus, la stabilité thermique accrue des électrolytes à l'état solide élargit la plage de température de fonctionnement des batteries, les rendant plus adaptées aux applications à haute température.

Il existe plusieurs types d'électrolytes à l'état solide, chacun avec ses propres caractéristiques et avantages :

1. Électrolytes à l'état solide céramiques : Les électrolytes à l'état solide céramiques sont généralement constitués de matériaux céramiques conducteurs d'ions, tels que la garniture d'oxyde d'aluminium (LLZO) et la sulfure de lithium-phosphore (LPS). Ces électrolytes offrent une conductivité ionique élevée et une stabilité chimique, mais peuvent être sujets à des problèmes de traitement et de coût élevé (Reddy et al, 2020).

2. Les électrolytes en gel à l'état solide : Les électrolytes polymères à l'état solide sont composés de polymères qui transportent les ions lithium à travers leur matrice. Ces polymères présentent une flexibilité mécanique, une légèreté et une facilité de traitement, mais peuvent avoir une conductivité ionique plus faible par rapport aux céramiques (Wu et al, 2020).

3. Électrolytes hybrides : Les électrolytes hybrides combinent des composants céramiques et polymères pour tirer parti des avantages des deux types d'électrolytes. Ces électrolytes offrent une conductivité ionique améliorée tout en maintenant une certaine flexibilité mécanique (Shi et al, 2019).

1.5.4 Électrolytes gel/polymères pour une amélioration du transport de masse

Les électrolytes gel et polymères combinent des caractéristiques des électrolytes liquides et à l'état solide, offrant une alternative intermédiaire pour améliorer le transport de masse dans les batteries au lithium-ion. Ces électrolytes sont constitués d'un mélange de solvants liquides, de sels de lithium et de polymères qui forment un gel ou une matrice polymère, créant ainsi un support flexible pour les ions lithium.

1. Électrolytes gel : Les électrolytes gélifiés sont des électrolytes liquides incorporant un polymère gélifiant qui forme une structure en gel. Ce gel offre une certaine viscosité, améliorant la rétention d'électrolyte à l'intérieur de la cellule et réduisant le risque de fuite (Zhang, Xian, Zhou, Liu, et al. (2018)). Les électrolytes gel peuvent également offrir une meilleure stabilité interfaciale et une résistance accrue aux chocs mécaniques, contribuant ainsi à la sécurité et à la durabilité des batteries (Yang, Q., Deng, N., et al. (2021)). Les électrolytes gel peuvent être formulés avec différents polymères gélifiants tels que le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(éthylène oxyde) (PEO) et le poly(vinylidène-fluorure) (PVdF), en fonction des exigences de l'application spécifique (Huang et al, 2020).

2. Électrolytes polymères : Les électrolytes polymères sont composés de polymères conducteurs d'ions, tels que le poly(éthylène oxyde) (PEO), qui facilitent le transport des ions lithium à travers leur structure moléculaire (Ye et al, 2020). Les polymères offrent une flexibilité mécanique, peuvent être conformés à des formes spécifiques et sont souvent utilisés dans les batteries flexibles et miniaturisées (Tian et al, 2020). Cependant, la conductivité ionique des électrolytes polymères peut être limitée par rapport aux électrolytes liquides, ce qui peut affecter les performances de la batterie, en particulier à des taux de charge élevés (Zhu et al, 2021).

La combinaison d'électrolytes gel et polymères vise à exploiter les avantages des deux approches, offrant une meilleure flexibilité mécanique par rapport aux électrolytes à l'état solide tout en maintenant une certaine conductivité ionique. Cependant, des défis tels que la gestion de l'interface électrode-électrolyte et la réduction de la résistance interne doivent être surmontés pour maximiser les performances de ces électrolytes hybrides.

1.6 Structure de l'électrode et transport de masse

1.6.1 Introduction à la tortuosité

La tortuosité (τ) est une propriété géométrique qui peut être quantifiée à l'aide de différentes approches mathématiques, en fonction de la structure poreuse spécifique considérée. Dans le contexte de la diffusion dans des milieux poreux, tels que les matériaux d'électrode dans les batteries lithium-ion, le facteur de tortuosité est souvent utilisé pour décrire les trajets de diffusion sinueux.

L'une des équations largement utilisées pour représenter la tortuosité est :

$$\tau = \frac{l}{d} \quad (1.14)$$

Où : τ est la tortuosité, l est la longueur effective du trajet que l'ion ou la molécule parcourt à travers la structure poreuse, et d est la distance en ligne droite entre les deux points d'extrémité.

Une valeur de tortuosité supérieure à 1 indique que la longueur effective du trajet est plus longue que la distance en ligne droite, ce qui signifie que la structure poreuse entrave le trajet de diffusion. En revanche, une valeur de tortuosité de 1 indique que le trajet de diffusion est une ligne droite sans aucune obstruction.

Les trajets tortueux dans les batteries lithium-ion ont un impact significatif sur le transport des ions lithium et peuvent contribuer à une résistance au transport accrue. La Figure 1.5 illustre l'électrode avec une structure conventionnelle, montrant un chemin tortueux, et une structure optimisée avec une faible augmentation de la tortuosité, mettant en évidence les différences dans le chemin de diffusion des ions. Lorsque les ions lithium se déplacent à travers l'électrode poreuse et l'électrolyte, ils rencontrent des trajets de diffusion sinueux et tortueux en raison de la tortuosité des matériaux.

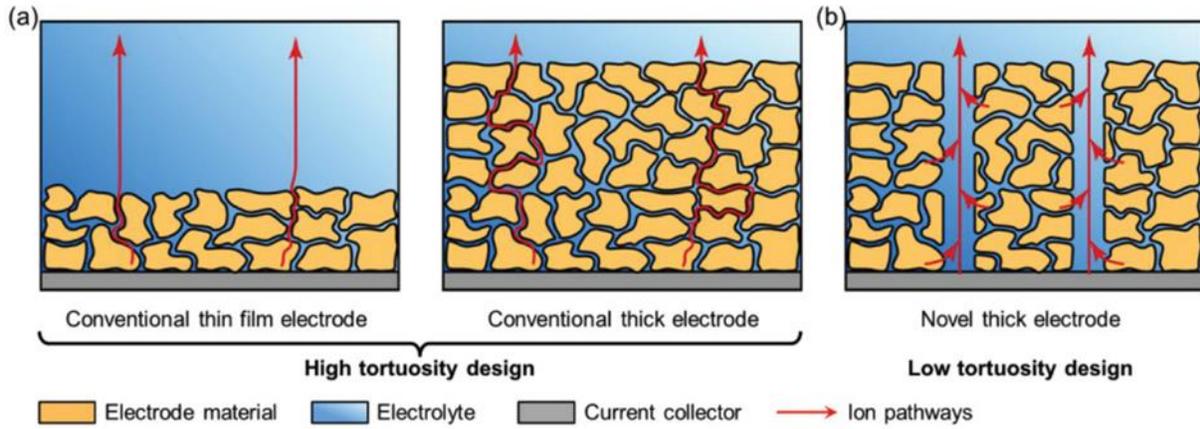


Figure 1.5. Électrode avec a) une structure conventionnelle montrant un chemin tortueux et b) une structure optimisée avec une faible augmentation de la tortuosité. Réimprimé avec la permission de Kuang, Y et al., *Advanced Energy Materials*, 9(33), p. 1901457, 2019, Wiley-VCH.

Ces trajets tortueux entraînent plusieurs effets qui entravent le transport des ions lithium. Le premier et le plus important est que les trajets tortueux entraînent une longueur de trajet effective plus longue que la distance en ligne droite entre les points de départ et d'arrivée de la diffusion. En conséquence, les ions lithium doivent parcourir une plus grande distance pour atteindre leur destination, ce qui augmente le temps de diffusion global et la résistance.

$$N_K = \pi r^2 \quad (1.15)$$

L'équation 1.16 définit le nombre de pores dans une certaine zone du milieu poreux. Ici, r représente le rayon des pores, et πr^2 calcule la surface de chaque pore, en supposant qu'ils sont de forme circulaire.

Deuxièmement, la nature sinueuse des trajets de diffusion crée des obstacles et des barrières pour les ions lithium. Ils doivent naviguer à travers des pores étroits et sinueux, ce qui peut ralentir leur mouvement et réduire leurs taux de diffusion. Cela est particulièrement important à mesure que l'épaisseur de l'électrode augmente (Varga et al, 2019).

De plus, les trajets tortueux diminuent effectivement la diffusivité des ions lithium au sein des matériaux. La diffusivité apparente, qui tient compte de l'impact de la tortuosité, devient plus petite que la diffusivité intrinsèque, représentant l'entrave causée par les trajets tortueux (Shi et al, 2019). Enfin, la résistance accrue au transport due aux trajets tortueux limite l'efficacité globale du transport de masse dans la batterie. Cela peut entraîner des taux de charge et de décharge plus lents et une performance réduite de la batterie (Weiss et al, 2021).

Pour surmonter les défis posés par les trajets tortueux et améliorer le transport des ions lithium, les chercheurs et les ingénieurs explorent diverses stratégies, telles que l'optimisation de la microstructure de l'électrode (Gastol et al, 2021), l'utilisation de matériaux nanostructurés (Armstrong et al, 2014), et la modification des compositions d'électrolytes. Ces approches visent à réduire la tortuosité et à créer des trajets de diffusion plus directs et dégagés pour les ions lithium, entraînant une amélioration du transport de masse et une performance accrue de la batterie. En comprenant et en abordant l'impact des trajets tortueux, les scientifiques peuvent faire progresser davantage la technologie des batteries au lithium-ion et accélérer l'adoption de solutions de stockage d'énergie efficaces et durables.

1.6.2 Mesure et caractérisation de la tortuosité

La mesure et la caractérisation de la tortuosité dans les électrodes de batteries au lithium-ion sont essentielles pour comprendre les phénomènes de transport de masse et optimiser la performance des batteries. Plusieurs techniques et méthodes ont été développées pour quantifier avec précision la tortuosité, chacune ayant ses avantages et ses limites. Les mesures de perméabilité aux gaz et les techniques de diffusion de gaz permettent d'évaluer la perméabilité et la diffusivité des gaz à travers l'électrode, ce qui est lié à la tortuosité. La porosimétrie par intrusion de mercure fournit des informations sur la structure poreuse de l'électrode, qui est liée à la tortuosité. La résonance magnétique nucléaire permet d'étudier la dynamique des ions lithium au sein de l'électrode, ce qui peut fournir des informations sur la tortuosité. Une combinaison de différentes méthodes est souvent utilisée pour obtenir une compréhension complète de la tortuosité de l'électrode. La mesure et la caractérisation précises de la tortuosité peuvent fournir des informations précieuses pour la conception de batteries au lithium-ion haute performance.

1.6.3 Porosité et son impact sur le transport de masse

La porosité est une mesure de la fraction volumique des espaces vides, des vides ou des pores à l'intérieur d'un matériau. Dans le contexte des batteries au lithium-ion, la porosité fait référence à la quantité d'espace vide ou de pores présents dans le matériau de l'électrode ou du séparateur. Ces pores servent de voies pour les ions lithium se déplaçant à l'intérieur de l'électrode pendant les cycles de charge et de décharge de la batterie. La porosité est généralement exprimée en pourcentage et est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{Pores}}{V_{total}} \times 100 \quad (1.16)$$

Où:

- ε (varepsilon) = Porosité (exprimée en pourcentage)
- V (pores) = Volume des pores ou vides dans le matériau
- V (total) = Volume total du matériau

"La valeur de porosité varie de 0 à presque 100 %, où 0 % indique un matériau complètement solide sans vides, et près de 100 % indique un matériau dont presque tout le volume est occupé par des pores. La porosité dans les matériaux d'électrode joue un rôle critique dans l'affectation de la diffusion et du transport ionique au sein des batteries au lithium-ion (Froboese et al, 2017).

Le réseau interconnecté de pores dans l'électrode contribue également à une réduction de la tortuosité, qui fait référence aux trajets allongés et tortueux que les ions doivent parcourir à l'intérieur d'un matériau poreux (Froboese et al, 2017). Une porosité plus élevée conduit généralement à une tortuosité réduite, car la présence de trajets plus directs pour la diffusion ionique permet une efficacité de transport de masse accrue. Une tortuosité réduite permet des taux de charge et de décharge plus rapides, améliorant la performance globale de la batterie.

De plus, la porosité de l'électrode influence la formation de la couche solide-électrolyte (SEI), une couche protectrice qui se forme à l'interface électrode-électrolyte lors des premiers cycles de la batterie (Horstmann et al, 2019). Une SEI bien formée et stable est essentielle pour prévenir une nouvelle

décomposition de l'électrolyte et améliorer la sécurité de la batterie. La porosité de l'électrode peut affecter la formation de la SEI et son épaisseur, ce qui, à son tour, influence les interactions électrode-électrolyte et la performance de la batterie.

La porosité du matériau d'électrode dans les batteries au lithium-ion influence également les interactions électrode-électrolyte, cruciales pour le transport de masse et la performance électrochimique globale (Horstmann et al, 2019). La présence de pores dans la structure de l'électrode crée une vaste zone interfaciale entre l'électrode solide et l'électrolyte environnant. Cette grande surface améliore les opportunités d'interactions électrode-électrolyte, facilitant la diffusion des ions lithium de l'électrolyte dans l'électrode pendant le processus de charge et retour dans l'électrolyte pendant la décharge.

De plus, la plus grande aire interfaciale électrode-électrolyte favorise des réactions électrochimiques plus rapides et réversibles, entraînant une amélioration de la performance de la batterie et une stabilité de cyclage accrue (Su et al, 2023). La disponibilité d'une plus grande aire interfaciale électrode-électrolyte augmente le nombre de sites de réaction actifs où se produisent l'intercalation et la désintercalation des ions lithium au cours des cycles de charge et de décharge.

La structure poreuse permet à l'électrolyte de s'infiltrer dans le matériau d'électrode, assurant une imprégnation uniforme et complète de l'électrode (Wu et al, 2004). Cela favorise une conduction ionique efficace dans toute l'électrode, réduisant la résistance ohmique et facilitant des taux de charge et de décharge plus rapides.

De plus, la présence de pores fournit des voies pour la dissipation de la chaleur, permettant une gestion thermique efficace, réduisant le risque de surchauffe et de dégradation thermique pendant le fonctionnement de la batterie (Bhutto et al, 2023).

Outre la diffusion des ions lithium, la structure poreuse facilite également le transport des molécules de solvant à l'intérieur de l'électrode. La capacité des molécules de solvant à diffuser dans l'électrode peut influencer la solvatation des ions lithium et leur taille effective, influençant leur mobilité et leur comportement de diffusion.

L'optimisation de la porosité est un aspect crucial de la conception et de l'ingénierie des électrodes dans les batteries au lithium-ion. Le contrôle précis de la porosité peut conduire à une capacité améliorée, une

capacité de taux accrue et une performance globale de la batterie, en en faisant un paramètre clé dans le développement de systèmes de stockage d'énergie efficaces et fiables.

1.7 Amélioration du transport de masse à l'intérieur de l'électrode

1.7.1 Matériaux d'électrode nanostructurés

Les matériaux d'électrode nanostructurés ont émergé comme une voie prometteuse pour améliorer le transport de masse dans les batteries au lithium-ion. En ingénierie des matériaux d'électrode à l'échelle nanométrique, les chercheurs peuvent obtenir des propriétés uniques et des performances améliorées, en en faisant des candidats idéaux pour des batteries haute performance.

L'un des avantages clés des matériaux d'électrode nanostructurés est leur rapport surface/volume élevé. Les nanoparticules possèdent une surface significativement plus grande par rapport à leurs homologues en vrac, permettant davantage de sites actifs pour l'intercalation et la désintercalation des ions lithium. Cette surface accrue facilite une diffusion ionique plus rapide, réduisant la résistance au transport et améliorant l'efficacité globale de la batterie.

De plus, les matériaux nanostructurés peuvent fournir des trajets de diffusion plus courts pour les ions lithium. Les dimensions réduites des nanoparticules créent des itinéraires plus directs pour la migration ionique, minimisant les trajets tortueux et améliorant le transport de masse. Cela augmente non seulement la capacité de taux de la batterie, mais contribue également à sa sortie haute puissance.

De plus, les matériaux d'électrode nanostructurés offrent une stabilité structurelle améliorée. La taille plus petite et la morphologie contrôlée des nanoparticules peuvent atténuer le stress mécanique pendant les cycles de charge et de décharge, évitant la dégradation de l'électrode et améliorant la stabilité du cycle.

Les oxydes de métaux de transition, tels que le phosphate de fer (LiFePO_4) et l'oxyde de cobalt (LiCoO_2), sont des exemples de matériaux d'électrode nanostructurés qui ont été largement étudiés. Leurs propriétés uniques à l'échelle nanométrique ont démontré des améliorations significatives en termes de capacité, de capacité de taux et de stabilité, en en faisant des candidats attrayants pour des batteries au lithium-ion avancées.

Bien que les matériaux d'électrode nanostructurés offrent de grandes promesses pour améliorer le transport de masse, des défis doivent être relevés. Cela inclut le coût de la synthèse, la mise à l'échelle et la garantie de la stabilité à long terme.

1.8 Matériaux d'électrode composites et hybrides

Les matériaux d'électrode composites et hybrides se sont révélés être des approches prometteuses pour améliorer les performances des batteries au lithium-ion en combinant de manière synergique les avantages de plusieurs composants. Ces matériaux sont composés d'une combinaison de matériaux actifs, d'additifs conducteurs et de liants, conçus pour optimiser diverses propriétés électrochimiques. Dans certains cas, des matériaux nanostructurés hybrides composés d'oxydes/hydroxydes de métaux de transition (Choi et al ,2015), de chalcogénures métalliques (Li et al ,2015), de carbures métalliques, de composés métallo-organiques et de matériaux poreux à base de polymères (Zhang, Marinescu, et al. (2017)) ont été utilisés comme électrodes pour concevoir des systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries.

Ces électrodes hybrides peuvent être fabriquées en réalisant un composite entre le matériau actif et des additifs fortement conducteurs tels que des nanotubes de carbone ou du graphène. Dans le cas du graphène, ce composite présente une excellente conductivité électrique et une grande surface, ce qui permet un stockage et un transport efficaces des ions lithium. Lorsque les ions lithium s'intercalent dans la structure du graphène pendant la charge, ils sont adsorbés entre les couches de carbone (Deng et al, 2021). Ce processus est réversible pendant la décharge, où les ions lithium sont libérés dans l'électrolyte. Le tableau 1 résume quelques progrès récents dans ce domaine.

Tableau 1.1. Résumé des matériaux hybrides Nanostructurés

| Materials | Discharge Capacity (mAh g⁻¹) | Current Density (mA h g⁻¹) | Retention %/Cycles | References |
|-----------------------------------|--|---|-------------------------------|----------------------------|
| NiS@C | 435 | 50 | 99.9/500 | Zhu et al, 2022 |
| F-CuS-CNT hybrid | 475 | 165 | 85/100 | Zhang, Chen, et al. (2019) |
| MWCNTs@N-doped-C@CoS ₂ | 1600 | 100 | 99/250 | Lin et al, 2022 |
| NG/C@Si/CNF hybrid | 1346.20 | 100 | 97/100 | Cong et al, 2022 |
| 2D Si@SiO _x @MpC | 1239 | 100 | 99.600 | Sun et al, 2023 |
| NG/SiO _x /NG hybrids | 545 | 200 | 99/450 | Liu et al, 2021 |
| TC-RGO-CNT hybrid | 1401 | 50 | 99%/150 | Abbasnezhad, 2020 |
| VSe ₂ @MWCNT hybrid | 319.6 | 50 | 99.7/200 | Jin et al, 2023 |
| C@porousSi/rGO composite | 825.7 | 40 | 90.4/100 | Deng et al, 2021 |

L'une des principales avantages des structures à l'échelle nanométrique dans les électrodes composites est la performance électrochimique améliorée qu'elles offrent. En combinant différents matériaux actifs avec des potentiels redox distincts, les électrodes composites permettent une fenêtre de tension plus large, conduisant à une densité d'énergie plus élevée et une meilleure rétention de capacité lors des cycles de charge-décharge (Shrivastav et al, 2019). De plus, l'incorporation d'additifs conducteurs, tels que des matériaux à base de carbone (par exemple, noir de carbone, graphène, nanotubes de carbone), améliore la conductivité électronique à l'intérieur de l'électrode. Cela favorise un transport électronique efficace, réduisant les pertes par résistance et améliorant la capacité de charge (Jin et al, 2023).

De plus, les électrodes composites améliorent la stabilité mécanique des batteries au lithium-ion (Abbasnezhad, 2020). L'utilisation de liants renforce l'adhésion entre les matériaux actifs et le collecteur de courant, empêchant la pulvérisation de l'électrode et maintenant l'intégrité structurelle lors de cycles prolongés. Cela contribue à une stabilité de cycle améliorée, permettant une durée de vie prolongée de la batterie.

Une autre avantage des matériaux d'électrode composites et hybrides est leur polyvalence et leur capacité d'adaptation. Les chercheurs peuvent optimiser la composition et le rapport des composants pour obtenir des propriétés électrochimiques souhaitées, telles qu'une capacité élevée, des taux de charge-décharge rapides ou une durée de vie prolongée (Shrivastav et al, 2019). Cette flexibilité permet la conception d'électrodes adaptées à des applications spécifiques, rendant ces matériaux adaptés à un large éventail de besoins de stockage d'énergie.

Les matériaux d'électrode composites et hybrides offrent également une meilleure compatibilité avec les cathodes à haute énergie (Wang et al, 2016). En atténuant les problèmes d'interface électrode-électrolyte et les réactions secondaires, ces matériaux facilitent la mise en œuvre de cathodes à haute énergie, telles que les oxydes stratifiés riches en nickel, dans des batteries lithium-ion pratiques. Cela élargit la gamme de matériaux de cathode pouvant être utilisés, améliorant davantage les performances et la densité d'énergie de la batterie.

L'efficacité économique est un autre avantage des matériaux d'électrode composites et hybrides. Ces matériaux peuvent être produits à l'aide de méthodes de synthèse évolutives et économiques, les rendant attractifs pour la fabrication à grande échelle de batteries. Cette rentabilité contribue à la viabilité commerciale des batteries au lithium-ion et accélère leur adoption dans diverses industries et applications.

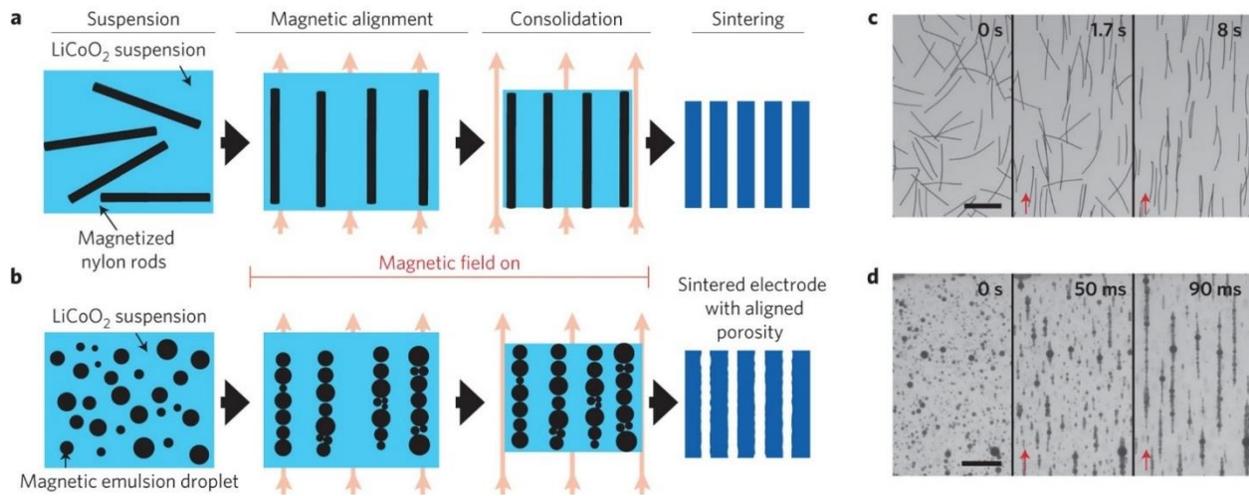


Figure 1.6. Intégration d'une électrode à faible tortuosité par la formation d'une structure de pores de taille micron à l'intérieur de la cathode par a) Retrait d'un gabarit de tige en nylon à l'intérieur de l'électrode pendant le processus de calcination b) réarrangement aligné. Réimprimé avec la permission de Sanders et al., Springer Nature.

L'ingénierie des électrodes par retrait de matériau sacrificiel est une stratégie utilisée pour améliorer le transport de masse dans les batteries lithium-ion. La Figure 1.6 illustre l'intégration d'une électrode à faible tortuosité grâce à la formation d'une structure de pores de taille micron à l'intérieur de la cathode, en utilisant le retrait d'un gabarit de tige en nylon pendant le processus de calcination. Dans cette approche, un matériau sacrificiel est incorporé dans l'électrode pendant sa fabrication. Le matériau sacrificiel agit comme un espace réservé, créant une structure poreuse spécifique à l'intérieur de l'électrode. Ensuite, lors d'une étape de post-traitement, le matériau sacrificiel est retiré, laissant derrière lui un réseau de pores bien défini et interconnecté dans l'électrode.

Les pores interconnectés créent des voies à l'intérieur de l'électrode, facilitant l'infiltration et la pénétration de l'électrolyte dans le matériau actif de l'électrode. Cette perméabilité améliorée permet un accès efficace des ions lithium aux sites actifs, réduisant la longueur du chemin de diffusion et améliorant le transport des ions. En adaptant l'architecture de l'électrode à l'aide de cette méthode, les chercheurs peuvent concevoir des batteries lithium-ion avec une capacité améliorée, une capacité de charge et de décharge et une stabilité cyclique (Sander et al, 2016).

Les gouttelettes d'émulsion magnétique sont une approche unique et prometteuse pour améliorer le transport de masse dans les batteries lithium-ion. Dans cette technique, une dispersion de nanoparticules magnétiques est incorporée dans le matériau de l'électrode pendant sa formulation pour créer des gouttelettes d'émulsion magnétique. Ces gouttelettes sont ensuite disposées de manière stratégique et contrôlée dans la structure de l'électrode pour obtenir des avantages spécifiques pour les performances de la batterie. L'arrangement contrôlé des gouttelettes d'émulsion magnétique dans l'électrode crée une distribution plus uniforme du matériau actif et des additifs. Cela conduit à une homogénéité d'électrode améliorée, assurant une utilisation efficace du matériau actif et réduisant les gradients de concentration localisés (Li et al, 2019).

Enrober directement les particules de matériau actif avec des nanoparticules magnétiques puis les réorganiser en présence d'un champ magnétique est en effet une approche nouvelle et prometteuse pour fabriquer des électrodes à faible tortuosité pour les batteries lithium-ion (Billaud et al, 2016). Cette technique tire parti des propriétés magnétiques des nanoparticules pour obtenir un arrangement contrôlé et stratégique du matériau actif à l'intérieur de la structure de l'électrode, conduisant à une amélioration du transport de masse et des performances globales de la batterie.

Enrober directement les particules de matériau actif avec des nanoparticules magnétiques puis les réorganiser en présence d'un champ magnétique est en effet une approche nouvelle et prometteuse pour fabriquer des électrodes à faible tortuosité pour les batteries lithium-ion. La Figure 1.7 illustre cette stratégie d'alignement magnétique, présentant des images SEM de particules de graphite fonctionnalisées à base de Fe₃O₄, un schéma montrant l'alignement de la suspension sous champ magnétique, et un schéma des flocons de graphite orientés qui facilitent le transport des ions Li⁺. Cette technique tire parti des propriétés magnétiques des nanoparticules pour obtenir un arrangement contrôlé et stratégique du matériau actif à l'intérieur de la structure de l'électrode, conduisant à une amélioration du transport de masse et des performances globales de la batterie.

Le processus de fabrication d'électrodes à faible tortuosité en utilisant des nanoparticules magnétiques implique plusieurs étapes clés. Tout d'abord, les particules de matériau actif, telles que le phosphate de fer au lithium (LFP) pour les cathodes ou le graphite pour les anodes, sont enrobées de nanoparticules magnétiques par fonctionnalisation pour assurer une forte adhérence. Ensuite, les particules enrobées sont mélangées avec d'autres composants d'électrode pour former une suspension. Pendant la

préparation de la suspension, un champ magnétique est appliqué pour aligner les nanoparticules magnétiques, qui, à leur tour, réorganisent les particules de matériau actif enrobées dans une structure plus organisée et alignée.

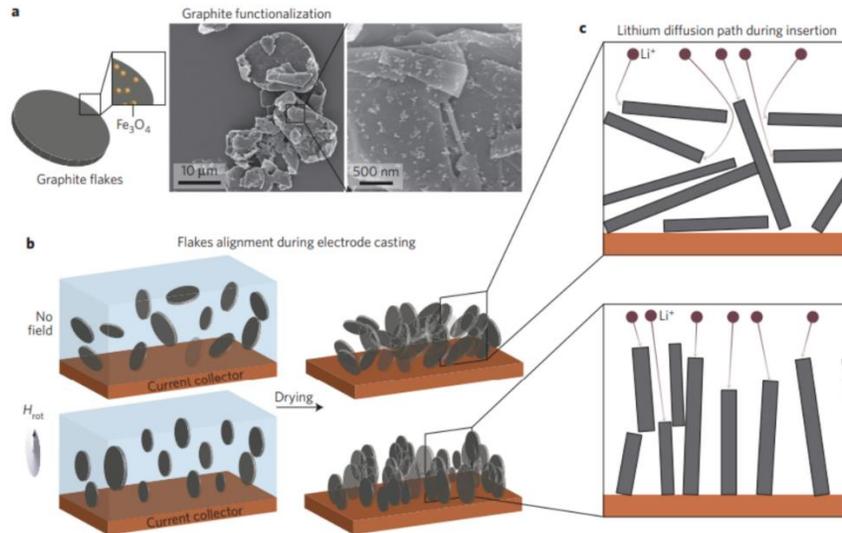


Figure 1.7. Schéma de la stratégie d'alignement magnétique pour des électrodes à faible tortuosité montrant a) des images SEM de particules de graphite fonctionnalisées à base de Fe₃O₄, b) un schéma montrant l'alignement de la suspension sous champ magnétique et c) un schéma de flocons de graphite orientés conduisant à un transport facilité des ions Li⁺ (Billaud et al, 2016). Réimprimé avec la permission de Billaud et al, Springer Nature.

Cet alignement est maintenu pendant le processus de fabrication de l'électrode, où le mélange est coulé sur un collecteur de courant et séché. Le résultat est une électrode à faible tortuosité avec un transport de masse. Cette approche innovante offre des perspectives pour atteindre une densité d'énergie plus élevée et des performances améliorées dans les batteries au lithium-ion, contribuant à l'avancement des solutions de stockage d'énergie durable.

Des revêtements de surface avec des matériaux conducteurs d'ions sont également utilisés pour améliorer le transport ionique à l'interface électrode-électrolyte. Ces revêtements contribuent à améliorer le comportement mouillabilité de l'électrolyte sur la surface de l'électrode, assurant un meilleur contact entre les deux et favorisant une conduction ionique efficace. Cela réduit la résistance ionique à l'interface et améliore le transport de masse entre l'électrolyte et l'électrode.

De plus, des techniques de modification de surface peuvent être utilisées pour adapter la formation de l'interface solide-électrolyte (SEI) formée à la surface de l'électrode (Verma et al, 2012). Le SEI est une couche de passivation qui se forme au cours des cycles initiaux de fonctionnement de la batterie. En modifiant soigneusement le SEI par la modification de surface, il est possible de contrôler son épaisseur et sa stabilité, optimisant les interactions électrode-électrolyte et améliorant les performances et la stabilité de la batterie.

La fonctionnalisation de la surface de l'électrode avec des groupes chimiques spécifiques ou des nanoparticules peut également influencer la diffusion et le transport des ions lithium (Lin et al, 2020). Ces fonctionnalisations de surface peuvent créer des environnements locaux qui favorisent la solvatation des ions lithium, améliorant leur mobilité et leur taux de diffusion. De plus, les modifications de surface peuvent atténuer les réactions secondaires et les processus chimiques indésirables à l'interface électrode-électrolyte, conduisant à une sécurité et une longévité accrues de la batterie.

De plus, les techniques de modification de surface peuvent être combinées avec des approches de nanostructuration pour créer des matériaux d'électrode hiérarchiques (Guo et al, 2007). Ces structures hiérarchiques possèdent à la fois des caractéristiques micro et nanométriques, offrant plusieurs échelles de longueur pour le transport d'ions et d'électrons. Cette architecture multi-échelles optimise davantage les voies de transport de masse, entraînant des performances améliorées de la batterie.

1.9 techniques Avancées de Diagnostic et de Caractérisation

1.9.1 analyse In Situ et Operando du Transport de Masse

Les techniques d'analyse *in situ* et *operando* jouent un rôle crucial pour obtenir des informations en temps réel sur les phénomènes de transport de masse se produisant dans les batteries au lithium-ion pendant les cycles de charge et de décharge. Ces méthodes de caractérisation avancées fournissent une compréhension plus approfondie des processus dynamiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte et au sein des matériaux d'électrode, éclairant les facteurs critiques influençant les performances et la stabilité de la batterie.

L'analyse *in situ* implique la surveillance du comportement et des propriétés des composants de la batterie dans des conditions de fonctionnement. Elle permet aux chercheurs d'observer les changements dans

l'électrode et l'électrolyte pendant le fonctionnement de la batterie, fournissant des informations précieuses sur le transport de masse, la diffusion ionique et la réaction électrochimique

L'analyse operando va un pas plus loin en combinant l'analyse in situ avec des mesures électrochimiques simultanées. Cela permet aux chercheurs de corrélérer les changements dans les propriétés physiques et chimiques de la batterie avec sa performance électrochimique. En étudiant le comportement de la batterie dans des conditions opérationnelles réalistes, l'analyse operando offre une compréhension plus complète des processus de transport de masse et de leur impact sur les performances de la batterie.

Voici quelques techniques courantes pour l'analyse in situ et operando :

1.9.1.1 Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une autre technique puissante utilisée pour l'analyse in situ et operando du transport de masse dans les batteries au lithium-ion (Balasubramanian et al, 2001). La XAS est particulièrement utile pour étudier la structure locale et l'environnement électronique d'éléments spécifiques, tels que le lithium, au sein des matériaux d'électrode et des électrolytes.

Dans le contexte des batteries au lithium-ion, la XAS peut fournir des informations précieuses sur l'état chimique et l'environnement de coordination des ions lithium lors des processus d'intercalation et de désintercalation pendant les cycles de charge et de décharge. En analysant les données de la XAS, les chercheurs peuvent suivre les changements dans l'état d'oxydation et le nombre de coordination des ions lithium, indicatifs de leur comportement électrochimique et de leurs interactions avec les matériaux environnants.

Les expériences de XAS peuvent être réalisées dans différentes conditions de fonctionnement, permettant aux chercheurs d'étudier l'impact de différentes températures, taux de charge/décharge et matériaux d'électrode sur les phénomènes de transport de masse dans les batteries au lithium-ion. De plus, la XAS peut être combinée à d'autres techniques, telles que la DRX et les mesures électrochimiques, pour obtenir une compréhension complète des changements structuraux et chimiques pendant le fonctionnement de la batterie.

Les avantages de l'utilisation de la XAS pour l'analyse in situ et operando comprennent sa grande sensibilité aux changements dans les environnements chimiques locaux, sa nature non destructive et sa capacité à sonder des éléments spécifiques d'intérêt. Cependant, un défi associé à la XAS est le besoin d'installations de rayonnement synchrotron pour les rayons X de haute énergie, ce qui peut limiter son utilisation et son accessibilité généralisées.

1.9.1.2 Diffusion des Neutrons

La diffusion des neutrons est une autre technique puissante utilisée pour l'analyse in situ et operando du transport de masse dans les batteries au lithium-ion. Les expériences de diffusion des neutrons consistent à diriger un faisceau de neutrons vers les matériaux de la batterie, puis à analyser les neutrons dispersés pour obtenir des informations sur les structures atomiques et moléculaires (Wang et al, 2022).

Les neutrons interagissent différemment avec différents éléments présents dans les matériaux de la batterie, permettant aux chercheurs d'étudier le comportement de diffusion des ions lithium et d'autres espèces au sein des électrodes et des électrolytes. En mesurant les motifs de diffusion, les chercheurs peuvent suivre le mouvement des ions lithium et d'autres ions lors de leur migration à travers les matériaux d'électrode et les électrolytes pendant le fonctionnement de la batterie.

L'un des avantages significatifs de la diffusion des neutrons est sa capacité à pénétrer la plupart des matériaux sans les endommager, en faisant une excellente technique non destructive pour étudier les matériaux de batterie. De plus, les neutrons sont particulièrement sensibles aux éléments légers tels que le lithium, l'hydrogène et l'oxygène, les rendant bien adaptés pour étudier la dynamique des ions lithium dans la batterie.

Les expériences de diffusion des neutrons peuvent être réalisées à différentes températures et dans différentes conditions électrochimiques pour simuler le fonctionnement réel de la batterie (Risse et al, 2019). Cela permet aux chercheurs de mieux comprendre les facteurs qui influent sur le transport de masse, tels que la température, l'état de charge et la structure des matériaux de la batterie.

Cependant, l'un des défis associés à la diffusion des neutrons est le besoin d'installations spécialisées, telles que des réacteurs de recherche ou des sources de neutrons par spallation, qui ne sont pas aussi

largement disponibles que d'autres techniques expérimentales. De plus, l'analyse des données pour les expériences de diffusion des neutrons peut être complexe et nécessite une expertise spécialisée.

Malgré ces défis, la diffusion des neutrons est un outil précieux pour comprendre le transport de masse dans les batteries au lithium-ion et a fourni des informations cruciales sur les mécanismes de diffusion et les propriétés de transport des ions lithium.

1.9.2 Méthodes électrochimiques d'évaluation du transport de masse

Les méthodes électrochimiques jouent un rôle crucial dans l'évaluation des processus de transport de masse au sein des batteries lithium-ion. Ces techniques permettent aux chercheurs d'explorer le comportement électrochimique de la batterie et d'obtenir des informations sur l'efficacité de la diffusion et du transport des ions. Certaines méthodes électrochimiques couramment utilisées pour l'évaluation du transport de masse sont les suivantes :

1.9.2.1 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une technique qui consiste à balayer le potentiel appliqué sur une certaine plage et à mesurer la réponse en courant résultante. Elle fournit des informations sur les réactions redox se produisant dans les matériaux de la batterie et peut aider à identifier d'éventuelles limitations cinétiques à la diffusion des ions.

Dans la voltampérométrie cyclique (CV), la forme et la position des courbes CV peuvent fournir des informations précieuses sur les processus de transport de masse dans les batteries lithium-ion. La CV implique le balayage du potentiel appliqué sur une certaine plage et la mesure de la réponse en courant résultante. Les courbes CV peuvent présenter diverses caractéristiques liées au comportement de diffusion et de transport des ions dans la batterie.

1. Séparation des pics : La séparation entre les pics anodique et cathodique dans les courbes CV peut fournir des indications sur la vitesse de diffusion des ions dans les matériaux de l'électrode. Une plus grande séparation des pics indique une diffusion plus lente des ions, tandis qu'une plus petite séparation suggère une diffusion plus rapide. En comparant les séparations des pics de différents matériaux d'électrode ou configurations de batterie, les chercheurs peuvent évaluer leurs capacités de transport de masse.

2. Forme des pics : La forme des pics CV peut également fournir des informations sur la cinétique de diffusion des ions. Des pics bien définis et nets suggèrent des processus de diffusion d'ions rapides et réversibles, tandis que des pics larges et asymétriques peuvent indiquer une diffusion lente et irréversible. En analysant la forme des pics CV, les chercheurs peuvent obtenir des informations sur l'efficacité du transport des ions dans la batterie.

3. Position des pics : La position des pics anodique et cathodique dans les courbes CV peut être liée au potentiel redox des matériaux de l'électrode. Les positions des pics peuvent changer en fonction de la vitesse de diffusion des ions et des réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Les changements de positions des pics peuvent être corrélés à des altérations des propriétés de transport de masse.

4. Courants de pic : Les courants de pic dans les courbes CV peuvent être directement liés à la quantité d'ions participant aux réactions redox. Des courants de pic plus importants indiquent une concentration d'ions plus élevée et un transport de masse plus efficace. En comparant les courants de pic dans différentes conditions expérimentales, les chercheurs peuvent évaluer l'impact de divers facteurs sur le transport de masse dans la batterie.

En analysant attentivement la forme, la position et d'autres caractéristiques des courbes CV, les chercheurs peuvent comparer les capacités de transport de masse de différents matériaux d'électrode, formulations d'électrolyte et conceptions de batterie.

1.9.3 Courbes de charge-décharge galvanostatique

Les mesures galvanostatiques dans les batteries lithium-ion fournissent des informations précieuses sur le transport de masse car elles impliquent directement le déplacement des porteurs de charge (ions lithium) pendant les processus de charge et de décharge. La technique galvanostatique consiste à appliquer un courant constant à la batterie et à mesurer la tension résultante au fil du temps. En analysant les courbes tension-temps pendant la charge et la décharge, les chercheurs peuvent extraire des informations importantes liées aux phénomènes de transport de masse.

Les courbes tension-temps obtenues pendant la charge et la décharge révèlent des plateaux distincts ou des régions où la tension reste relativement constante. Ces plateaux sont associés à des réactions

électrochimiques spécifiques et aux transitions des ions lithium à l'intérieur du matériau de l'électrode. La forme et la position de ces plateaux peuvent fournir des informations sur le type et l'étendue des limitations de transport de masse à l'intérieur de l'électrode.

Dans certains cas, lors de décharges à haut débit, la tension peut diminuer rapidement, indiquant une diffusion limitée des ions lithium à l'intérieur du matériau de l'électrode. Ce comportement limité par la diffusion est directement lié aux propriétés de transport de masse et peut être observé dans les courbes tension-temps.

Au fil de multiples cycles de charge-décharge, la capacité de la batterie peut changer en raison de divers mécanismes de dégradation, y compris les limitations de transport de masse. En surveillant la rétention de capacité, les chercheurs peuvent évaluer comment le transport de masse influence les performances à long terme et la stabilité de la batterie.

La différence de tension entre les processus de charge et de décharge, connue sous le nom d'hystérésis de tension, peut indiquer des effets de polarisation causés par des limitations de transport de masse. Une hystérésis de tension plus élevée suggère des résistances plus élevées à la diffusion des ions lithium, affectant l'efficacité globale de la batterie.

En testant la batterie à différentes intensités de courant (par exemple, C/10, C/5, 1C), ce qui correspond respectivement à des taux de décharge de dixième, de cinquième et de la capacité nominale de la batterie, les chercheurs peuvent évaluer la capacité de la batterie à différentes vitesses de courant, ce qui reflète ses propriétés de transport de masse, surtout dans des applications à haut débit comme les véhicules électriques

1.10 Perspectives futures et tendances émergentes

Le domaine de la recherche sur les batteries lithium-ion évolue constamment, avec des perspectives futures et des tendances émergentes visant à résoudre les limitations actuelles et à débloquer de nouvelles opportunités pour améliorer le transport de masse et les performances globales des batteries. À mesure que la technologie progresse, les chercheurs explorent des stratégies innovantes pour surmonter les défis existants et ouvrir la voie à des solutions de stockage d'énergie plus efficaces et durables. Plusieurs perspectives futures et tendances émergentes méritent d'être prises en compte :

1. Matériaux d'électrode avancés : Le développement de nouveaux matériaux d'électrode avec des nanostructures sur mesure, tels que des nanofils, des nanotubes et des composites nanostructurés, offre des voies de diffusion améliorées et une surface accrue. Ces matériaux avancés peuvent entraîner une mobilité accrue des ions lithium et une réduction de la tortuosité, améliorant le transport de masse à l'intérieur des électrodes.

2. Électrolytes à l'état solide : Les électrolytes à l'état solide suscitent un intérêt significatif en raison de leur potentiel de conductivité ionique plus élevée et d'une sécurité améliorée. En remplaçant les électrolytes liquides traditionnels par des alternatives à l'état solide, les chercheurs visent à réduire la résistance interfaciale électrolyte-électrode et à favoriser une diffusion rapide des ions lithium.

3. Techniques in situ et operando : Les techniques d'analyse in situ et operando permettent une surveillance en temps réel des performances de la batterie pendant les cycles de charge et de décharge. Ces méthodes fournissent des informations précieuses sur les changements dynamiques du transport de masse et aident à identifier les mécanismes de dégradation dans des conditions de fonctionnement réalistes.

4. Additifs et solvants : La sélection minutieuse d'additifs et de solvants dans l'électrolyte peut influencer la porosité et la tortuosité des matériaux d'électrode. Les chercheurs explorent de nouveaux additifs et solvants susceptibles d'améliorer le transport de masse et d'optimiser l'efficacité globale de la batterie.

5. Ingénierie de la porosité et de la tortuosité : L'ajustement de la porosité et de la tortuosité des matériaux d'électrode grâce à des techniques d'ingénierie avancées est une approche prometteuse pour optimiser le transport de masse. L'impression 3D et d'autres méthodes de fabrication offrent un contrôle précis sur la microstructure de l'électrode, permettant la conception de batteries haute performance.

6. Intelligence artificielle et analyse de données : L'intégration de l'intelligence artificielle (IA) et de l'analyse de données dans la recherche sur les batteries permet l'analyse efficace de jeux de données complexes issus d'études expérimentales et de simulations (Miao et al., 2023). L'IA peut aider à identifier des corrélations entre les propriétés des matériaux, les structures d'électrodes et le comportement de transport de masse, accélérant le développement des batteries.

7. Modélisation multi-échelle : Les techniques de modélisation multi-échelle fournissent une compréhension complète du transport de masse à différentes échelles de longueur et de temps. En combinant les données expérimentales avec des modèles computationnels, les chercheurs peuvent prédire le comportement du transport de masse dans différentes conditions de fonctionnement et orienter l'optimisation de l'électrode.

8. Batteries redox flow : En tant qu'alternative aux batteries lithium-ion traditionnelles, les batteries redox flow présentent des avantages en termes de scalabilité et de capacités énergétiques et de puissance découplées. Les efforts de recherche sont axés sur l'amélioration des propriétés de transport de masse dans les systèmes de batteries redox flow pour améliorer leur efficacité globale (Park et al, 2022).

9. Au-delà des batteries lithium-ion : Explorer de nouvelles chimies et matériaux au-delà des batteries lithium-ion, telles que les batteries lithium-soufre et lithium-air, ouvre des possibilités pour des densités d'énergie plus élevées et des solutions de stockage d'énergie à coût réduit. Aborder les défis du transport de masse dans ces technologies émergentes reste un domaine clé de la recherche.

Dans ce contexte, l'amélioration du transport de masse dans les batteries lithium-ion peut avoir un impact significatif sur les applications de stockage d'énergie, offrant une gamme d'avantages aux côtés de défis spécifiques et de perspectives futures prometteuses.

CHAPITRE 2

Expérimentation et méthodes pour la fabrication d'une anode à faible tortuosité

2.1 Introduction

La quête de technologies de stockage et de conversion d'énergie efficaces a stimulé d'importants progrès dans les matériaux d'électrodes et les méthodes de fabrication. Les électrodes jouent un rôle crucial dans diverses applications, notamment les batteries, les supercondensateurs, où leurs performances influent directement sur l'efficacité globale et la durée de vie du dispositif (Yadlapalli et al, 2022). Un facteur critique influençant la fonctionnalité des électrodes est la tortuosité de leur structure poreuse, qui affecte le transport de masse et la cinétique des réactions au sein de la matrice de l'électrode.

Une structure fortement tortueuse entraîne des pertes d'énergie accrues, des taux de charge/décharge réduits et une diminution des performances globales du dispositif. Ainsi, il existe un besoin impératif de développer des techniques innovantes de fabrication qui minimisent la tortuosité de la structure de l'électrode (Huang et al, 2019).

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une nouvelle approche dans la technique de la matrice magnétique visant à créer des électrodes épaisses à faible tortuosité. La méthode exploite le magnétisme pour manipuler l'orientation des composants de l'électrode, tels que les particules de graphite, avec l'aide de paillettes de graphène. L'utilisation d'un champ magnétique pendant la fabrication de l'électrode permet la réorientation contrôlée des particules, conduisant à la création d'une structure d'électrode avec des voies de transport améliorées pour les ions et les molécules. Cette technique innovante promet de révolutionner la conception et les performances des électrodes dans diverses applications électrochimiques.

Dans la deuxième partie, nous présentons une approche novatrice qui tire parti de matrices amovibles, en utilisant des nanofils de MgO (oxyde de magnésium) d'un diamètre de 12 nm. Cette approche se démarque des méthodes conventionnelles en créant de petits pores à l'intérieur de la structure de l'électrode, réduisant ainsi la perte de matériau actif par rapport aux techniques précédentes. Le principe fondamental de cette méthode est l'utilisation de matrices amovibles pour contrôler la formation des pores, permettant la création d'architectures d'électrodes minutieusement conçues avec des propriétés améliorées.

La conception d'électrodes basées sur des modèles implique le revêtement de nanofils ultra-minces de MgO, revêtus de nanoparticules magnétiques telles que l'oxyde de fer, et leur incorporation dans la matrice de l'électrode sous l'influence d'un champ magnétique. Ce processus induit par le champ magnétique conduit à la réorientation parallèle des nanofils à l'intérieur de la structure de l'électrode. Par conséquent, les pores formés entre les nanofils sont alignés de manière contrôlée, optimisant les voies de diffusion des ions et réduisant la tortuosité de l'électrode.

2.2 Matériaux

Nous avons utilisé le graphite comme matériau actif dans notre électrode (Alfa Aesar, taille des particules 4 à 6 μm). Le graphite est un choix privilégié en tant que matériau actif dans les batteries lithium-ion pour plusieurs raisons fondamentales. Sa haute conductivité électrique garantit le mouvement rapide des électrons pendant les cycles de charge et de décharge. L'avantage le plus significatif du graphite dans les batteries lithium-ion est sa capacité à intercaler (absorber et libérer) des ions lithium entre les couches du réseau hexagonal. Lorsqu'une batterie lithium-ion est chargée, des ions lithium sont insérés entre les couches de graphite, et lors de la décharge, ils sont libérés. Ce processus d'intercalation est hautement réversible et contribue à la capacité de stockage d'énergie de l'anode.

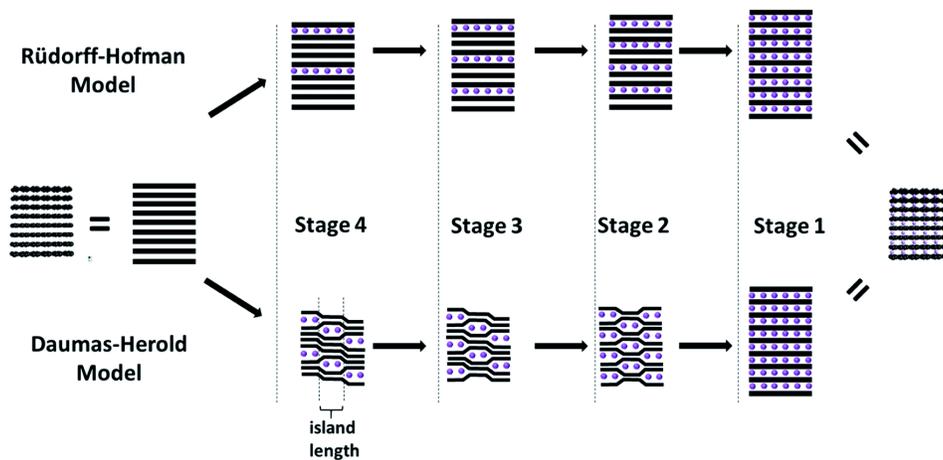


Figure 2.1. Illustration schématique du mécanisme d'intercalation des espèces secondaires (c'est-à-dire, l'intercalant ; sphères violettes) dans la structure en couches du graphite (illustrée par les lignes noires) selon le modèle de Rüdorff et Hofmann. Figure X: [Description of the image]. Réimprimé avec la permission de Asenbauer, J, Royal Society of Chemistry.

Les modèles de Daumas et de Hofmann sont des cadres théoriques utilisés pour décrire le processus de mise en scène et le comportement d'intercalation du lithium dans les matériaux à base de graphite dans

le contexte des batteries au lithium-ion (Figure 2.1) . Le modèle de Daumas, également connu sous le nom de modèle « couche-par-couche », est l'un des modèles d'arrangement qui décrivent le processus d'arrangement des ions lithium dans les électrodes de graphite pendant l'intercalation du lithium.

Le modèle de Hofmann, également connu sous le nom de modèle "Réaction à deux phases", est un autre cadre théorique utilisé pour expliquer le processus de mise en scène dans les électrodes de graphite pendant l'intercalation du lithium. Dans le modèle de Hofmann, les ions lithium pénètrent d'abord dans les couches de graphite par un processus électrochimique rapide, formant une phase désordonnée. Cette phase est caractérisée par des positions aléatoires des ions lithium.

le graphite est chimiquement très stable, garantissant la performance et la sécurité à long terme de la batterie. De plus, la capacité unique du graphite à intercaler des ions lithium entre ses couches en fait un matériau hôte idéal pour stocker et libérer du lithium pendant le fonctionnement de la batterie. Cette propriété contribue à une bonne stabilité cyclique, permettant aux batteries au lithium-ion d'être chargées et déchargées de manière répétée sans perte significative de capacité. Enfin, le graphite est à la fois abondant et économique, ce qui en fait un choix économiquement viable pour la production de masse de batteries au lithium-ion.

Il existe plusieurs matériaux alternatifs au graphite pouvant être utilisés comme matériaux actifs dans différents types de batteries, cependant chacun d'eux présente des inconvénients majeurs. Par exemple, le silicium a une capacité théorique plus élevée, ce qui signifie qu'il peut stocker plus d'énergie par unité de poids que le graphite. Cependant, le silicium subit des changements de volume significatifs pendant la charge et la décharge, ce qui peut entraîner une dégradation du matériau. Nous avons donc tenté de modifier les anodes à base de graphite pour améliorer la densité d'énergie de ces électrodes.

Les paillettes de graphène, caractérisées par une épaisseur de 1 à 3 nm et une taille de paillette substantielle de 12 microns, ont été utilisées comme matériau actif magnétique. Outre les réponses magnétiques, le graphène présente une haute conductivité électronique due à sa structure. Les électrons π délocalisés dans le graphène peuvent se déplacer librement dans l'ensemble du réseau hexagonal. Cette grande mobilité résulte en un transport d'électrons efficace.

Un transport d'électrons efficace garantit qu'une plus grande partie du matériau actif de l'électrode participe aux réactions électrochimiques. Dans les dispositifs de stockage d'énergie, tels que les batteries

au lithium-ion, le matériau actif stocke de l'énergie en subissant des réactions chimiques réversibles pendant les cycles de charge et de décharge. Lorsque les électrons peuvent se déplacer rapidement et avec une résistance minimale, une plus grande quantité de matériau actif est utilisée, conduisant à une densité d'énergie plus élevée. De plus, un transport de charge efficace diminue la résistance interne en améliorant la cinétique de transport des électrons à l'intérieur de l'électrode.

Dans le processus de formulation de l'électrode, nous avons introduit deux agents de liaison critiques pour assurer la cohésion et l'intégrité structurelle du matériau de l'électrode. La carboxyméthylcellulose (CMC), provenant de Gilan, a servi de l'un de ces agents de liaison. La CMC, connue pour sa haute viscosité et ses capacités de rétention d'eau, a facilité la dispersion uniforme des composants de l'électrode dans la suspension. Son rôle en tant que liant a permis aux particules de rester suspendues et réparties de manière homogène, minimisant ainsi le risque de décantation des particules et assurant une composition d'électrode constante.

En complément de la CMC, nous avons incorporé 25 mg de caoutchouc styrène-butadiène (SBR) de Gilan en tant que liant supplémentaire. Le SBR, caractérisé par ses propriétés élastiques et ses capacités adhésives, a contribué à la stabilité mécanique et à la résilience de l'électrode. Cette élasticité a joué un rôle crucial dans l'adaptation aux changements de volume qui se produisent à l'intérieur de l'électrode pendant l'insertion et l'extraction du lithium-ion, atténuant les fissures induites par le stress ou la dégradation structurelle.

2.3 Méthodes

2.3.1 Ingénierie Morphologique

La fabrication d'électrodes à faible tortuosité est un objectif clé pour améliorer les performances des batteries au lithium-ion et d'autres dispositifs électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes et techniques majeures que les chercheurs utilisent couramment.

L'ingénierie morphologique des électrodes est une catégorie spécifique au sein de la science des matériaux et de l'électrochimie qui se concentre sur la manipulation de la structure physique et de la morphologie des matériaux d'électrode pour optimiser leurs performances dans divers dispositifs électrochimiques, tels que les batteries au lithium-ion. L'objectif principal de l'ingénierie morphologique des électrodes est de

créer des structures d'électrode offrant un transport amélioré des ions, une réduction de la tortuosité et une amélioration globale des performances électrochimiques.

Les électrodes dans de nombreux dispositifs électrochimiques sont constituées de plusieurs couches ou revêtements. Les chercheurs peuvent se concentrer sur l'orientation de ces couches, en particulier dans le cas de matériaux anisotropes. L'orientation appropriée des couches peut affecter les performances globales du dispositif. Dans certains cas, les chercheurs peuvent manipuler l'orientation des particules de matériau actif à l'intérieur de l'électrode. Une orientation correcte peut améliorer les performances de l'électrode en fournissant des voies plus directes pour le déplacement des ions pendant les cycles de charge et de décharge. Dans ce contexte, la matrice magnétique est une technique prometteuse.

Fondamentalement, la technique de matrice magnétique capitalise sur la propriété intrinsèque des matériaux de répondre aux champs magnétiques. En utilisant des forces magnétiques, il devient possible de manipuler l'orientation des particules à l'intérieur de la matrice de l'électrode. Ce processus d'alignement a un impact profond sur l'architecture de la structure poreuse de l'électrode, influençant les voies à travers lesquelles les ions et les molécules se déplacent.

Typiquement, la procédure commence par le revêtement des composants de l'électrode, utilisant souvent des matériaux tels que des particules de graphite (pour l'anode) ou de l'oxyde de cobalt au lithium (pour la cathode) revêtues d'oxyde de fer. Ces particules revêtues possèdent une réactivité unique aux champs magnétiques. Pendant la fabrication, un champ magnétique est appliqué au matériau de l'électrode, induisant la réorientation des particules revêtues le long des lignes de champ.

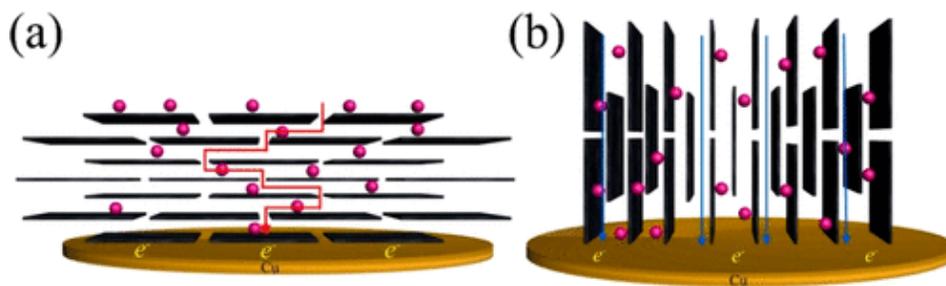


Figure 2.2. Schéma de l'alignement magnétique du graphite revêtu d'oxyde de fer a) sans champ magnétique b) sous champ magnétique. (Billaud et al, 2016). Réimprimé avec la permission de Billaud et al, Springer Nature.

Lorsque des particules possèdent des moments dipolaires magnétiques, elles subissent des forces et des couples lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique externe (Erb et al, 2016). Ces forces et couples amènent les particules à se réorienter de manière à minimiser leur énergie. Cette orientation vise à aligner les moments dipolaires magnétiques des particules avec la direction du champ magnétique, qui est l'état d'énergie le plus bas pour de tels systèmes (Figure 2.2).

Lorsqu'on évoque des applications telles que la matrice magnétique ou la fabrication de matériaux fonctionnels, l'alignement des particules parallèlement au champ magnétique peut être avantageux. Dans la matrice magnétique, les particules alignées peuvent former des motifs ou des structures spécifiques, permettant la création de matériaux aux propriétés souhaitées. Par exemple, dans le contexte de la création d'un trajet à faible tortuosité, l'alignement de ces particules parallèlement au champ magnétique peut entraîner un agencement plus efficace pour l'écoulement des fluides ou la conduction électrique (Chen et al, 2017).

Une des caractéristiques remarquables de cette technique est sa précision dans l'ingénierie des structures d'électrodes (Walsh et al, 2018). Le processus d'alignement peut être contrôlé et adapté aux besoins spécifiques, permettant la création d'architectures d'électrodes optimisées pour des applications particulières.

Les matériaux utilisés pour la matrice magnétique peuvent varier considérablement en fonction des exigences spécifiques et des objectifs du processus de matrice. Le choix du matériau dépendra de facteurs tels que la force du champ magnétique nécessaire, les propriétés d'alignement souhaitées et les applications prévues.

Les matériaux ferromagnétiques, tels que le fer, le nickel et le cobalt, présentent une magnétisation forte et permanente. Ils sont souvent utilisés en raison de leur capacité à maintenir un alignement magnétique même après le retrait du champ magnétique externe. Ces matériaux peuvent être conçus pour avoir des propriétés spécifiques, telles que la coercivité (résistance à la démagnétisation), ce qui peut être avantageux pour certaines applications.

L'oxyde de fer présente une réactivité magnétique due à sa structure électronique et atomique unique. Plus précisément, la présence d'électrons non appariés et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin contribuent à ses propriétés magnétiques.

L'oxyde de fer est composé d'atomes de fer (Fe) et d'oxygène (O) disposés dans une structure cristalline. L'une des formes les plus courantes d'oxyde de fer est la magnétite (Fe_3O_4), qui a une structure cristalline de spinelle. Dans cette structure, les ions fer sont répartis de manière à obtenir une combinaison d'ions fer (II) (Fe^{2+}) et d'ions fer (III) (Fe^{3+}). Les propriétés magnétiques de l'oxyde de fer, qui est un matériau ferrimagnétique, résultent des électrons non appariés dans les orbitales atomiques des ions fer. Les électrons non appariés possèdent un moment magnétique, ce qui signifie qu'ils génèrent eux-mêmes un petit champ magnétique. Dans un matériau comme l'oxyde de fer, où de nombreux ions fer sont présents avec des électrons non appariés, ces moments magnétiques individuels peuvent s'aligner lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique externe.

De plus, la structure cristalline de l'oxyde de fer permet un alignement coopératif de ces moments magnétiques atomiques. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, les spins des électrons non appariés ont tendance à s'aligner parallèlement au champ, renforçant la réponse magnétique globale du matériau. Cet alignement persiste même après le retrait du champ externe, créant une magnétisation permanente ou semi-permanente dans le matériau.

En 2018, Lin et al. ont rapporté une réactivité magnétique dans les paillettes de graphène (Lin et al, 2018). La rotation des particules de graphène en présence d'un champ magnétique est une conséquence de l'interaction entre le champ magnétique et les particules chargées (électrons et trous) à l'intérieur de la structure du graphène (Figure 2.3. Écran de film mince en graphène structuré. a) Deux étapes pour structurer le graphène aligné normalement et parallèlement au film polymère/graphène. b–d) Images de transmission réelle et simulée du panda en graphène structuré. (b) Deux orientations du graphène dans les régions claires et sombres du panda par rapport à la lumière incidente en transmission. e–g) Identique à (b–d), mais en mode réflexion (Lin et al, 2018) . Ce phénomène est régi par la force de Lorentz, qui est un concept fondamental en électromagnétisme.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan d'un matériau conducteur comme le graphène, les particules chargées subissent une force appelée force de Lorentz. Cette force est dirigée perpendiculairement à la fois à la vitesse de la particule chargée et à la direction du champ

magnétique. En conséquence, les particules chargées sont déviées de leur trajectoire d'origine et sont contraintes de se déplacer selon une trajectoire circulaire.

Dans le contexte du graphène, où les porteurs de charge sont des électrons et des trous, la force de Lorentz conduit à leur mouvement circulaire en raison de leur grande mobilité à l'intérieur du matériau. À mesure que la force du champ magnétique augmente, les trajectoires circulaires deviennent plus prononcées, et les particules effectuent efficacement une rotation autour de l'axe du champ magnétique (Lin et al, 2018). Cette rotation est un comportement caractéristique des matériaux avec des porteurs de charge de grande mobilité comme le graphène lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Lin et al. ont rapporté que lorsqu'il est soumis à un champ magnétique de 0,15 T, la force de Lorentz amène le graphène à tourner parallèlement au champ magnétique. Ils présentent un exemple de structuration en deux étapes de feuilles de graphène alignées dans deux directions à l'aide d'une immobilisation assistée par UV.

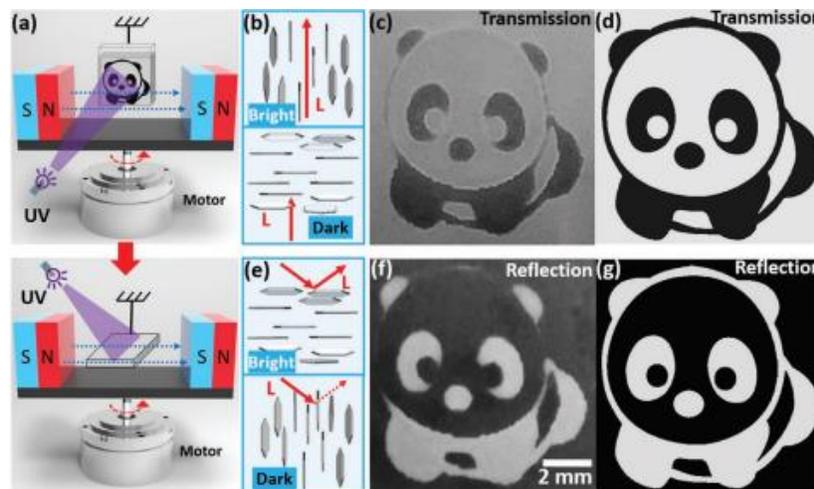


Figure 2.3. Écran de film mince en graphène structuré. a) Deux étapes pour structurer le graphène aligné normalement et parallèlement au film polymère/graphène. b–d) Images de transmission réelle et simulée du panda en graphène structuré. (b) Deux orientations du graphène dans les régions claires et sombres du panda par rapport à la lumière incidente en transmission. e–g) Identique à (b–d), mais en mode réflexion (Lin et al, 2018). Réimprimé avec la permission de Lin et al, Advanced Energy materials.

L'affichage en réflexion diffuse a été réalisé en positionnant le film de graphène en forme de panda sur un fond sombre éclairé par une lumière blanche. En mode réflexion, les zones de luminosité (et d'obscurité) correspondent aux feuilles de graphène orientées parallèlement (ou perpendiculairement) à la surface du film. Ce contraste distinct entre la luminosité et l'obscurité résulte des propriétés optiques spécifiques

liées à l'orientation du graphène, tant en termes de transmission que de réflexion. Ce contraste sert de preuve à la rotation des paillettes lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique.

L'innovation de cette méthode par rapport au travail précédent de Billaud réside dans le fait que le graphène améliore les performances des batteries de deux manières : A) Il contribue activement à améliorer le transport de masse en contrôlant l'orientation des particules de graphite. B) Le graphène améliore le transport électronique à l'intérieur de l'électrode, entraînant une réduction notable de la résistance interne des batteries utilisant ces électrodes (Billaud et al 2016).

En d'autres termes, l'innovation réside dans la manière dont le graphène est utilisé pour optimiser à la fois le mouvement des ions à l'intérieur du matériau de l'électrode (transport de masse) et le mouvement des électrons (transport de charge). Cette amélioration combinée conduit à des batteries plus efficaces et performantes par rapport au travail précédent réalisé par Billaud.

Bien que le graphène présente de nombreux avantages en tant que matériau d'électrode dans les batteries au lithium-ion, il présente également des inconvénients et des défis. La production de graphène peut être coûteuse, limitant son utilisation généralisée dans des applications commerciales. Trouver des méthodes de fabrication rentables est crucial pour une adoption plus large. De plus, la stabilité des matériaux à base de graphène peut être préoccupante, en particulier en présence d'impuretés ou à des températures élevées. Assurer une stabilité à long terme est un défi clé.

2.3.2 Fabrication des électrodes

L'efficacité et les performances des batteries au lithium-ion dépendent largement de la qualité de leurs électrodes, qui servent d'interfaces critiques pour les réactions électrochimiques. Au fil du temps, les chercheurs et les ingénieurs ont exploré différentes approches de préparation des électrodes pour améliorer l'efficacité globale, la densité d'énergie et la durée de vie de ces batteries.

Deux méthodes importantes de préparation des électrodes ont émergé : la couche revêtue classique sur un collecteur de courant et l'électrode autoportante innovante (Maiyalagan et al, 2012). Chacune de ces méthodes présente des avantages et des défis distincts, répondant à des conceptions spécifiques de batteries et à des exigences de performance. Dans cette exploration, nous nous plongeons dans les subtilités de ces deux techniques de préparation d'électrodes, mettant en évidence leurs principes sous-

jacents, leurs processus de fabrication et l'impact qu'elles ont sur les performances globales des batteries au lithium-ion.

La méthode classique de la couche revêtue implique le dépôt de matériaux actifs d'électrode sur un collecteur de courant, souvent un feuillet métallique, pour former une structure composite. Cette méthode a été la pierre angulaire de la technologie des batteries au lithium-ion depuis ses débuts, offrant une approche robuste et évolutive de la fabrication d'électrodes. Elle permet un contrôle précis de la composition, de l'épaisseur et de la porosité de l'électrode, qui influent directement sur des facteurs tels que la capacité, la stabilité cyclique et la distribution de puissance. Cependant, des défis liés au contact entre les matériaux actifs et le collecteur de courant, ainsi que des problèmes liés à l'expansion et à la contraction de volume lors du cyclage, ont conduit les chercheurs à explorer des approches alternatives.

D'autre part, la méthode d'électrode autoportante représente un écart par rapport à l'approche traditionnelle (Maiyalagan et al, 2012). Dans cette technique innovante, les matériaux actifs d'électrode sont directement assemblés en structures tridimensionnelles sans nécessiter de collecteur de courant distinct. Cette approche vise à atténuer les problèmes liés à la résistance interfaciale et au stress mécanique, permettant la création d'électrodes avec des densités d'énergie et de puissance améliorées. En éliminant le collecteur de courant et en simplifiant l'architecture de l'électrode, la méthode autoportante ouvre la voie à des conceptions et des matériaux novateurs qui étaient auparavant irréalisables.

Dans cette thèse, notre focus se concentre sur la fabrication d'électrodes grâce à l'utilisation de techniques d'électrodes autoportantes. Cette approche offre trois avantages significatifs. Tout d'abord, l'inclusion d'un collecteur de courant à l'intérieur de la structure de l'électrode pourrait potentiellement influencer la force magnétique, réduisant ainsi l'impact du champ magnétique nécessaire pour les processus de matrice visant à créer des électrodes épaisses à faible tortuosité. De plus, la présence du collecteur de courant pourrait obstruer la ligne de faisceau dans l'analyse de fluorescence des rayons X (XRF), limitant le balayage complet de l'ensemble de l'électrode.

Deuxièmement, en utilisant des électrodes autoportantes, nous contournons les problèmes potentiels posés par un collecteur de courant, qui pourraient autrement entraver l'évaluation précise de la composition et des caractéristiques de l'électrode par des techniques analytiques telles que la XRF. En

éliminant cette interférence, nous assurons une compréhension plus précise et approfondie de la composition et des propriétés de l'électrode.

Troisièmement, et surtout, l'adoption d'électrodes autoportantes offre un avantage distinct en termes de densité d'énergie. En évitant l'incorporation d'un collecteur de courant, l'électrode résultante possède une masse plus élevée, contribuant directement à une densité d'énergie augmentée. Cette amélioration est attribuée à une teneur accrue en matériau actif à l'intérieur de l'électrode, rendue possible par l'absence du collecteur de courant.

Préparation de la suspension de graphite/graphène : La formulation des encres d'électrode a commencé par la préparation d'une suspension de graphène. 50 mg de graphène ont été suspendus dans 100 ml d'eau nanopure par sonication pendant 15 minutes (corne ultrasonique d'immersion, 100 W en impulsions, amplitude de 60 % en cycle de travail de 50 %), suivie d'une agitation vigoureuse (800 tr/min) à l'aide d'une barre d'agitation magnétique.

Poursuivant la procédure, la prochaine étape a impliqué l'introduction délibérée de 850 mg de particules de graphite de haute qualité (matériau de qualité batterie) dans la suspension imprégnée de graphène. Pour assurer une distribution homogène et une amalgamation complète des particules de graphite avec les flocons de graphène, la séquence d'actions a été reproduite. Par conséquent, la suspension a subi un cycle répété de sonication et d'agitation. Ce processus itératif était crucial pour assurer l'intégration approfondie des composants de graphite et de graphène au sein de la suspension, posant les bases pour les étapes ultérieures du processus de fabrication de l'électrode.

La suspension a été passée à travers un filtre avec une taille de pore de 20 μm pour éliminer les particules de graphite surdimensionnées. Le filtrat a été recueilli et autorisé à s'évaporer jusqu'à séchage à l'air. Les échantillons en poudre ont été stockés dans un récipient en verre. Un petit échantillon (10 mg) a été suspendu dans un mélange d'éthanol-eau avec un rapport pondéral de 1:3 pour vérifier optiquement la réorientation des flocons de graphène sous l'influence d'un aimant permanent faible.

Préparation du coulis : Le processus de fabrication de l'anode dans notre étude impliquait la création d'électrodes à performance améliorée grâce à un assemblage précis des matériaux. Une bouillie a été formulée en mélangeant 850 mg de graphite, 75 mg de graphène et 25 mg de noir de carbone dans une solution eau-éthanol contenant des liants, de la carboxyméthylcellulose (CMC) et du caoutchouc styrène-

butadiène (SBR). La bouillie a été mélangée en utilisant une agitation magnétique, assurant une dispersion uniforme. Notamment, la solution a été agitée jusqu'à devenir transparente.

Fabrication d'électrodes autoportantes : Pour fabriquer des électrodes autoportantes, nous avons d'abord enduit une feuille de cuivre d'une fine couche de polyfluorure de vinylidène (PVDF) en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant. Une fois la couche de PVDF sèche, nous avons appliqué la bouillie de matériau actif par-dessus. Étant donné que la bouillie était à base d'eau, la nature hydrophobe du film de PVDF a facilité le détachement de l'électrode du substrat en cuivre. Cette approche a permis de produire des électrodes autoportantes de manière fiable, la couche de PVDF jouant le rôle de barrière réduisant l'adhésion pendant le processus de séchage de la bouillie.

Une technique d'alignement magnétique a été employée, positionnant une feuille de cuivre à 2 cm au-dessus d'un disque magnétique générant un champ de 0,6 T. Cette disposition, comme illustré dans la Figure 2.4. Schéma du dispositif de matrice magnétique pour la fabrication d'électrodes à base de graphène aligné, guidait l'orientation des matériaux dans la bouillie. La bouillie a ensuite été placée dans un moule cylindrique au-dessus de la feuille de cuivre et laissée sécher naturellement. À titre de comparaison, des électrodes ont également été créées sans alignement magnétique.

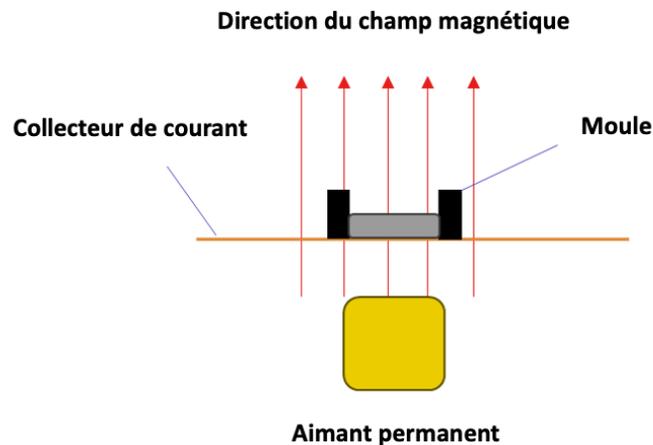


Figure 2.4. Schéma du dispositif de matrice magnétique pour la fabrication d'électrodes à base de graphène aligné

Les électrodes résultantes, composées de 85% de graphite, 7,5% de graphène, 2,5% de carbone SuperP et 5% de liants en poids, ont présenté une épaisseur variant de 200 à 220 μm , avec une charge massique de 9 à 12 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces électrodes seront utilisées dans le Chapitre 3 pour étudier la méthode novatrice visant à améliorer le transport de masse en manipulant l'orientation des particules de graphite avec l'assistance de la rotation du graphène sous l'influence d'un champ magnétique.

2.4 Gabarit amovible

Le transport directionnel est un concept crucial avec d'importantes implications dans divers domaines, notamment les piles à combustible, la filtration, ou les batteries au lithium-ion. Les structures avec des pores anisotropes alignés de manière préférentielle dans la direction de transport permettent un transport massif efficace, contribuant à un échange d'énergie rapide et à une résistance interne réduite (Keller et al, 2011). Cependant, la conception actuelle des batteries au lithium-ion ne tire pas parti de ces avantages. La pile électroactive dans les batteries au lithium-ion se compose d'un mince film poreux d'électrodes positives et négatives. Ces films sont conçus pour permettre le déplacement des ions lithium au cours des cycles de charge et de décharge de la batterie. Ces films d'électrodes, chacun d'une épaisseur d'environ 50 à 100 micromètres, sont ensuite superposés.

2.4.1 Introduction

La densité d'énergie d'une batterie, par rapport à un couplage spécifique de cathode et d'anode, peut être améliorée en maximisant la concentration de particules actives dans les matériaux d'électrode et en augmentant l'épaisseur des électrodes (Li et al, 2015). L'augmentation de l'épaisseur de l'électrode augmente non seulement la densité d'énergie de la batterie, mais diminue également significativement le coût du produit final. Selon un modèle particulier, une approche simple consistant à augmenter l'épaisseur de la cathode dans les batteries utilisant de l'oxyde de manganèse au lithium, de 60 à 100 micromètres, entraînerait une réduction notable de 18 % du coût du pack batterie (Nelson et al, 2019). Cette réduction des coûts est attribuée à une efficacité accrue du stockage d'énergie obtenue par ce changement d'épaisseur. Cependant, les avancées visant à créer des électrodes plus épaisses avec une plus grande capacité par unité de surface ont été significativement limitées par des défis liés aux problèmes de transport et aux considérations de fabrication.

Dans les scénarios où les électrodes deviennent épaisses et densément compactes, le déplacement des ions à travers le réseau de pores remplis d'électrolyte liquide devient un facteur limitant pour le taux global

de transport ionique (Johns et al, 2009). Pendant le processus de fabrication des électrodes, l'application de pressions de calandrage élevées (environ 1 tonne par pouce linéaire) pour atteindre une densité d'énergie plus élevée entraîne une porosité anisotrope (Ebner et al, 2014). Cela signifie que les pores à l'intérieur de l'électrode sont répartis de manière inégale, avec des canaux favorisant l'alignement dans le plan de l'électrode. Malheureusement, cet alignement est perpendiculaire à la direction préférée pour le transport ionique primaire, ce qui pose un défi pour atteindre un mouvement optimal des ions.

Comme discuté précédemment, la tortuosité est une mesure utilisée pour décrire la complexité des voies à l'intérieur d'un matériau. La recherche s'est penchée sur la manière dont les caractéristiques des particules telles que la forme, la taille, la densité d'emballage, et les techniques de fabrication influent sur la tortuosité des électrodes de batterie, ce qui affecte à son tour leur capacité de taux (Ebner et al, 2014). Les études révèlent généralement que, pour des électrodes avec environ 30 à 40 % de porosité et des formes de particules uniformes, la tortuosité se situe généralement dans la plage de 3 à 5 en raison de la structure de l'électrode. Cela implique qu'une électrode doit avoir environ un tiers à un cinquième de l'épaisseur d'une électrode avec une tortuosité unitaire (trajectoires droites et simples) pour atteindre le même niveau de conductivité ionique. En d'autres termes, les électrodes avec des voies plus complexes (tortuosité plus élevée) nécessitent une épaisseur plus importante pour maintenir une efficacité de mouvement des ions similaire à celle des électrodes avec des voies plus simples.

Pour atténuer la résistance ionique dans les électrodes plus épaisses, une stratégie consiste à manipuler l'alignement de particules fortement anisotropes (Bae et al, 2013). Cet alignement peut être obtenu grâce à l'utilisation de particules magnétiques comme modèles. Par exemple, une étude de Billaud et de ses collègues a démontré cela en préparant une anode de 200 μm d'épaisseur (Billaud et al, 2016). Ils ont enrobé des paillettes de graphite avec des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer. Sous l'influence d'un champ magnétique externe, les particules de graphite se sont orientées avec leurs plans de base perpendiculaires au collecteur de courant. Cette configuration a facilité le transport ionique à travers l'électrode en créant un chemin plus direct pour les ions.

Sanders et ses collègues ont démontré une approche comparable en utilisant des nanorods de Nylon magnétiques ou des gouttelettes magnétiques (Sanders et al, 2016). Cette méthodologie a conduit à la création de cathodes LiCoO_2 de 300 μm d'épaisseur présentant une faible tortuosité, indiquant des voies de transport ionique favorables.

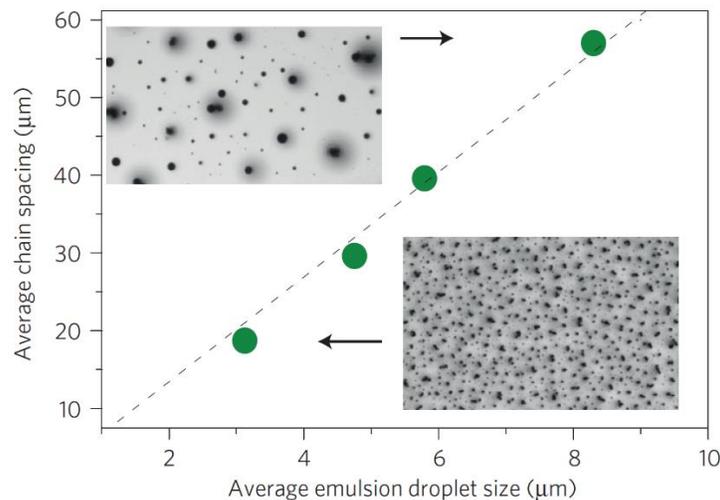


Figure 2.5 La distance moyenne entre les chaînes en fonction du rayon moyen des gouttelettes d'émulsion du gabarit (Sanders et al, 2016). Réimprimé avec la permission de Sanders et al, Springer Nature.

Cependant, cette méthode nécessite une calcination à haute température de 800 °C pour éliminer le matériau du gabarit, ce qui constitue un inconvénient significatif à l'échelle industrielle. De plus, des résidus du gabarit en forme de tiges de nylon persistent dans la matrice de l'électrode après la calcination en tant que masse inactive, compromettant potentiellement le gain global de capacité.

De plus, bien que la méthodologie réussisse à obtenir des pores alignés, elle entraîne simultanément la génération de pores d'un diamètre d'environ 20 microns. Ce résultat élève involontairement la proportion d'espace non occupé ou "mort" à l'intérieur de la structure de l'électrode. Le volume vacant excessif entrave l'utilisation effective globale des matériaux actifs de l'électrode, influençant négativement les performances de stockage d'énergie de la batterie.

Dans cette étude, inspirés par les travaux de Sanders, nous avons utilisé des nanofils de MgO (Sanders et al, 2016). Ce sont des nanostructures cylindriques d'un diamètre (la largeur mesurée selon n'importe quelle ligne droite passant par le centre du cylindre) de 12 nm et d'une longueur d'environ 100 micromètres. En comparaison avec l'étude menée par Sanders et al., la présente recherche montre une avancée significative dans la fabrication de pores alignés pour les applications d'électrodes. Un avantage

notable de ce travail réside dans l'utilisation de nanofils d'oxyde de magnésium revêtus d'oxyde (Fe@MgO) de fer comme gabarits pour former des pores alignés à faible tortuosité.

Une caractéristique innovante de cette méthode est l'élimination facile du gabarit à l'aide de l'hydroxyde de potassium à température ambiante, contrairement à l'approche précédente utilisant des tiges de nylon. Les pores résultants obtenus par cette méthode présentent un diamètre réduit d'environ 12 nm, une amélioration substantielle par rapport aux pores de 20 microns obtenus avec le revêtement de tiges de nylon. Cette taille de pore affinée équivaut à une augmentation importante du matériau actif disponible dans la structure de l'électrode. Par conséquent, les électrodes produites dans cette étude présentent des promesses pour des performances améliorées dans diverses applications, démontrant le potentiel pour un stockage d'énergie plus efficace, la catalyse, et au-delà. Ce travail établit ainsi une contribution notable dans le domaine de la fabrication de pores alignés pour les technologies d'électrodes avancées, avec le potentiel de stimuler l'innovation et l'efficacité dans divers domaines.

2.4.2 Expérimentation

Synthèse du gabarit : La fabrication du gabarit commence par la synthèse de nanofils d'oxyde de magnésium par une méthode hydrothermale. L'environnement hydrothermal favorise une nucléation homogène, conduisant à la formation de nanoparticules uniformes et bien définies. Cela est particulièrement avantageux pour des applications où des propriétés constantes sont cruciales. Le processus de synthèse a commencé en préparant une solution de précurseur de sel de magnésium en utilisant du nitrate de magnésium dissous dans de l'eau désionisée. Une solution de soude (NaOH) à une molarité a ensuite été ajoutée pour ajuster le pH de la solution à 10, jouant un rôle crucial dans la croissance des nanofils. La solution ajustée en pH a été transférée dans un autoclave doublé de Teflon, scellé pour créer un environnement contrôlé pour la réaction hydrothermale. La réaction hydrothermale a commencé en chauffant le récipient de réaction à une température prédéterminée, généralement fixée à 150°C, et en maintenant cette température pendant une durée précise de 5 heures. Pendant cette période contrôlée, la réaction hydrothermale a facilité la croissance des nanofils d'oxyde de magnésium. Après la réaction, le récipient a été retiré de la source de chaleur et laissé refroidir naturellement à température ambiante. Par la suite, le produit contenant les nanofils synthétisés a été soigneusement collecté du récipient de réaction, marquant une étape cruciale du processus.

Isolation des nanofils : Afin d'isoler les nanofils du mélange réactionnel, le produit collecté a subi un processus méticuleux de filtration. Les nanofils filtrés ont ensuite été soumis à une série d'étapes de lavage approfondies, comprenant plusieurs rinçages à l'eau désionisée. Cette procédure de lavage approfondie visait à éliminer tout réactif résiduel, sous-produit ou impureté indésirable qui aurait pu apparaître pendant la réaction hydrothermale. Ces étapes de lavage ont joué un rôle essentiel dans l'amélioration de la pureté et de la qualité des nanofils résultants.

Séchage des nanofils : À la suite des étapes de lavage, les nanofils lavés ont été stratégiquement placés dans un four de séchage fonctionnant à une température de 80 degrés Celsius. Cette température de séchage soigneusement choisie a permis aux nanofils de se dessécher sur une période de 12 heures. Le but de ce processus de séchage méticuleux était de prévenir l'agglomération potentielle des nanofils et d'assurer leur stabilité à long terme, améliorant ainsi la qualité globale du nanomatériau synthétisé.

Functionalisation des nanofils : Afin de conférer aux nanofils d'oxyde de magnésium une réactivité magnétique, une étape stratégique de fonctionnalisation a été introduite en utilisant des nanoparticules d'oxyde de fer(II,III) (Sigma Aldrich) de taille 25 nm. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont bien connues pour leurs propriétés magnétiques, ce qui en fait des candidats idéaux pour conférer une activité magnétique aux nanomatériaux. Le processus de fonctionnalisation impliquait la dispersion des nanoparticules d'oxyde de fer dans l'eau comme solvant, suivie de l'immersion des nanofils d'oxyde de magnésium synthétisés. La dispersion a été méticuleusement agitée pour assurer un revêtement uniforme des nanofils avec les nanoparticules d'oxyde de fer. Après le revêtement, les nanofils ont été soumis à un séchage contrôlé pour faciliter l'adhérence des nanoparticules à la surface des nanofils.

Cette fonctionnalisation stratégique confère aux nanofils d'oxyde de magnésium une réactivité magnétique, leur permettant d'interagir avec des champs magnétiques externes. Cette dimension supplémentaire d'activité magnétique améliore la polyvalence des nanofils synthétisés, ouvrant la voie à des applications innovantes en tant que gabarit à incorporer à l'intérieur de l'électrode.

Fabrication des électrodes structurales : Les nanofils d'oxyde de magnésium synthétisés, désormais dotés d'une réactivité magnétique grâce à la fonctionnalisation avec des nanoparticules d'oxyde de fer, ont été utilisés pour créer une série de trois pâtes distinctes. Ces pâtes ont servi de base pour la fabrication d'électrodes avec des compositions variables. L'incorporation des nanofils fonctionnalisés $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgO}$ au

sein des pâtes a introduit une nouvelle dimension de contrôle sur les caractéristiques de l'électrode résultante.

Le processus de formulation de la pâte consistait à disperser soigneusement du carbone de graphite dans un solvant, suivi de l'ajout progressif de pourcentages variables (5 %, 10 % et 15 %) de nanofils fonctionnalisés $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgO}$. La dispersion uniforme des nanofils au sein de la pâte a été réalisée par une agitation vigoureuse, garantissant que les nanofils étaient uniformément répartis parmi les particules de carbone de graphite. Ce processus méticuleux a assuré l'homogénéité de la pâte et l'uniformité de la composition de l'électrode.

La fabrication de ces trois pâtes distinctes avec des ratios différents de nanofils fonctionnalisés $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgO}$ démontre la polyvalence des nanofils synthétisés pour ajuster les propriétés magnétiques et la composition des matériaux d'électrode résultants. Ces pâtes sur mesure servent de base pour étudier l'impact des concentrations variables de nanofils $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgO}$ sur les performances et l'efficacité de l'électrode.

Dans le but de créer des électrodes uniformes et autoportantes, une nouvelle approche de revêtement a été conçue pour exploiter les attributs d'une membrane de polyvinylidène fluoré super hydrophobe (PVDF) (Durapore, 0,1 micron de pores). Pendant le processus de revêtement, la pâte à base d'eau a été méticuleusement étalée sur la membrane de PVDF à l'aide de la technique de la lame de docteur. La lame de docteur a facilité la distribution uniforme de la pâte, aboutissant à une électrode d'épaisseur et de dispersion de nanofils uniformes. Cette approche a permis la formation d'une couche bien structurée et étroitement adhérente de nanofils fonctionnalisés $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgO}$ sur la membrane de PVDF.

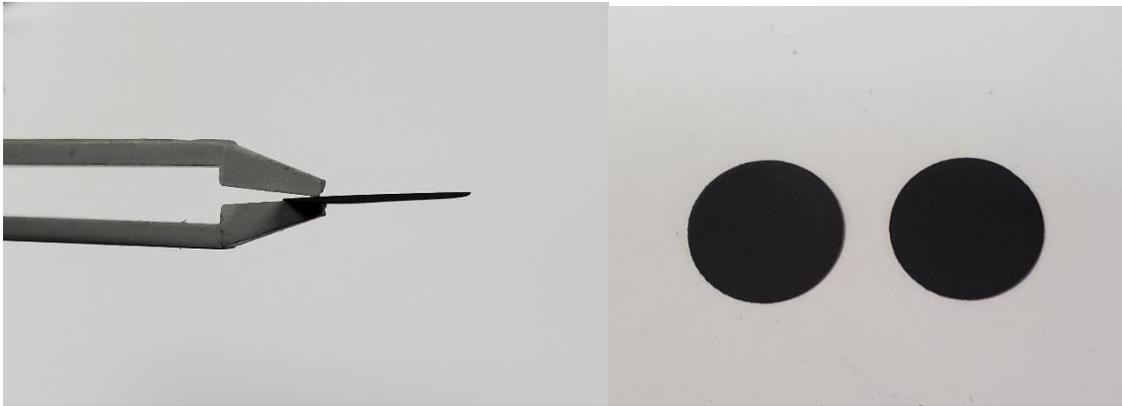


Figure 2.6. Électrodes autoportantes d'épaisseur uniforme, obtenues en revêtant la pâte sur une membrane.

Des électrodes magnétiquement alignées ont été fabriquées en plaçant la membrane revêtue à 2 cm au-dessus d'un disque magnétique de 2 pouces de diamètre (Mcmaster-Carr) qui génère un champ magnétique de 0,6 T à la surface, puis en la laissant sécher à température ambiante. L'électrode sèche pouvait être détachée sans effort de la membrane en raison de l'adhérence réduite entre la couche d'électrode et le substrat hydrophobe.

Ce processus stratégique de détachement a abouti à une électrode autoportante caractérisée par une épaisseur uniforme et une distribution de nanofils, offrant une facilité de manipulation accrue et des applications potentielles dans divers domaines. L'épaisseur uniforme garantit des réactions électrochimiques constantes sur toute l'électrode, favorisant une distribution d'énergie uniforme pendant les cycles de charge et de décharge.

Le point culminant du processus de fabrication de l'électrode a impliqué l'élimination du gabarit d'oxyde de magnésium (MgO), une étape cruciale qui a conduit à la formation de pores alignés de manière directionnelle à l'intérieur de l'électrode autoportante. La dissolution du gabarit MgO a été réalisée par un processus chimique ciblé utilisant une solution de 5 M de KOH.

Le processus a débuté en immergeant l'électrode enduite de MgO dans une solution de KOH soigneusement préparée. La composition et la concentration contrôlées de la solution étaient essentielles pour assurer la dissolution sélective du gabarit MgO tout en préservant l'intégrité du réseau de nanofils de l'électrode.

À mesure que le gabarit se dissolvait, il créait des vides dans la structure de l'électrode, suivant l'alignement des nanofils formés initialement. Cette formation de pores induite par le retrait du gabarit a considérablement réduit la tortuosité dans la structure de l'électrode, améliorant l'efficacité de l'écoulement des fluides et contribuant à la performance globale de l'électrode.

Le résultat était une électrode autoportante caractérisée par un réseau bien défini de pores alignés de manière directionnelle, une conséquence directe de la combinaison innovante du retrait du gabarit et de l'alignement initial des nanofils. Cette structure d'électrode méticuleusement conçue présente un immense potentiel pour diverses applications, notamment le stockage d'énergie, la catalyse et la filtration.

2.5 Caractérisation par porosimétrie d'intrusion de mercure

2.5.1 Introduction

La porosimétrie d'intrusion de mercure (MIP) est une technique utilisée pour analyser la structure et la distribution des pores au sein de matériaux poreux (Radloff et al, 2021). Cette méthode offre des informations précieuses sur la porosité, le volume de pores et la distribution de taille des pores d'un matériau, en en faisant un outil essentiel pour caractériser un large éventail de matériaux, des poudres aux céramiques et aux métaux poreux.

Le principe de la MIP repose sur la loi de Pascal, qui stipule que la pression appliquée à un fluide confiné est transmise sans diminution à travers le fluide. Dans le contexte de la MIP, le mercure est le fluide confiné. L'échantillon est soumis à une pression croissante, provoquant l'intrusion du mercure dans les pores du matériau. La quantité de mercure intrus à diverses pressions est mesurée précisément, permettant la détermination du volume de pores et de la distribution de taille des pores.

La MIP est particulièrement adaptée aux matériaux avec des pores allant de quelques nanomètres à des centaines de micromètres. Elle fournit des informations sur les micropores, les mésopores et les macropores, éclairant l'architecture globale des pores. En analysant les courbes d'intrusion et d'extrusion, les chercheurs peuvent obtenir des informations sur la connectivité, l'uniformité et la distribution des pores dans le matériau (Yang, J., Li, Y., et al. (2022)).

La forme de la courbe d'intrusion obtenue par la MIP peut indiquer la connectivité des pores au sein de l'électrode. Dans le cas des électrodes avec une faible tortuosité, la raideur ou les plateaux de la courbe

d'intrusion peuvent révéler à quel point les pores sont bien connectés dans la direction alignée. Cette information est cruciale pour comprendre à quel point les fluides ou les ions peuvent se déplacer à travers la structure de l'électrode. De plus, la MIP peut quantifier les caractéristiques d'anisotropie des pores en comparant les distributions de taille des pores et la connectivité le long de la direction alignée par rapport aux directions perpendiculaires. Cela aide à évaluer la perméabilité directionnelle et les propriétés de transport de l'électrode.

Comprendre la structure des pores dans les électrodes avec des pores alignés de manière directionnelle est crucial pour optimiser leur performance. Les données de la MIP peuvent guider la conception et l'ingénierie des électrodes pour améliorer des propriétés telles que l'écoulement des fluides, le transport d'ions et la surface spécifique, tous influencés par la structure des pores (Radloff et al, 2021).

2.5.2 Instrumentation et configuration

L'instrument de porosimétrie d'intrusion de mercure (MIP) se compose de trois composants majeurs qui travaillent ensemble pour analyser la structure des pores des matériaux poreux :

1. **Chambre à haute pression** : La chambre accueille l'échantillon en cours d'analyse. La chambre est conçue pour résister à des pressions élevées, et à mesure que la pression est appliquée, le mercure est forcé de pénétrer dans les pores de l'échantillon.
2. **Système de pression** : Le système de pression est responsable d'appliquer une pression croissante sur le mercure à l'intérieur de la chambre haute pression. Ce système est équipé de mécanismes pour contrôler les incréments de pression et assurer la précision pendant le processus d'intrusion. À mesure que la pression augmente progressivement, le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon, permettant la mesure du volume des pores.
3. **Bain de mercure** : Le bain de mercure sert de source de mercure pour le processus d'intrusion, comme illustré dans la Figure 2.7. Il se compose d'un réservoir de mercure qui fournit au système de pression le volume de mercure nécessaire. Ce bain assure un approvisionnement continu et stable de mercure tout au long du processus de mesure, permettant une intrusion constante et précise dans les pores de l'échantillon.

L'interaction entre ces composants est soigneusement orchestrée pour fournir des données significatives qui donnent des informations sur l'architecture complexe des pores du matériau sous investigation. La préparation de l'échantillon est une phase cruciale dans la porosimétrie d'intrusion de mercure (MIP), assurant une caractérisation précise et éclairante de la structure des pores des matériaux poreux. Le processus implique plusieurs étapes cruciales. Tout d'abord, les échantillons doivent être nettoyés pour éliminer les contaminants susceptibles d'affecter les mesures. Le séchage complet est également une étape essentielle pour éviter toute interférence liée à l'humidité pendant le processus d'intrusion. Ensuite, l'échantillon est taillé pour s'adapter à la chambre haute pression.

Lorsque le mercure est introduit dans le pénétrömètre, il exerce une pression sur l'échantillon. Cette pression est une combinaison de la pression appliquée extérieurement (par l'équipement) et de la pression supplémentaire résultant du poids de la colonne de mercure touchant l'échantillon. La pression totale utilisée pour remplir le pénétrömètre est généralement d'environ 4 kilopascals (kPa). À des pressions très basses, le mercure n'entre pas dans les pores car la pression n'est pas suffisante pour surmonter la tension superficielle qui empêche le mercure d'entrer dans de petites ouvertures. À mesure que nous augmentons progressivement la pression, nous atteignons un point où la pression est assez forte pour surmonter la tension superficielle. À cette pression seuil, le mercure commence à pénétrer dans les pores plus grands qui sont plus facilement accessibles. À mesure que la pression continue d'augmenter, le mercure pénètre dans de plus en plus de pores, les remplissant progressivement. Initialement, les plus gros pores sont remplis car ils offrent moins de résistance à l'intrusion du mercure.

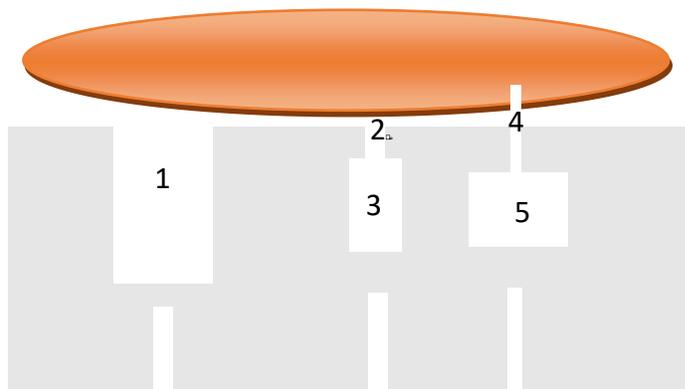


Figure 2.7 . Ordre de remplissage des pores en fonction du diamètre sous l'effet de la pression appliquée

Le volume de mercure ayant pénétré dans les pores augmente avec une pression plus élevée. Ce volume d'intrusion correspond au volume cumulatif des pores qui ont été remplis à chaque étape de pression.

À mesure que la pression augmente, le mercure commence à pénétrer dans des pores plus petits et plus étroits. Cela se produit car la pression appliquée peut désormais surmonter les forces capillaires même dans ces pores plus petits.

À la pression maximale, le volume d'intrusion maximal est atteint. Ce volume représente le volume total des pores accessibles à l'intrusion de mercure dans les limites des capacités de mesure.

La relation entre les pores remplis par une pression spécifique suit l'équation de Washburn (Washburn et al, 1921) :

$$r = \frac{2\gamma\cos(\theta)}{P} \quad (2.2)$$

où r est le rayon du pore, γ est la tension superficielle du mercure, θ est l'angle de contact, et p représente la pression appliquée. L'équation de Washburn établit un lien crucial entre la pression nécessaire pour faire pénétrer le mercure dans un pore et le diamètre correspondant du pore, permettant aux chercheurs de déduire la distribution des tailles de pores dans le matériau.

Comme nous pouvons le voir, le comportement du mercure dans ces pores est significativement influencé par sa tension superficielle γ . Cette propriété dépend non seulement de la température et de la composition du matériau, mais aussi de la courbure de la surface, particulièrement visible dans des régions fortement courbées telles que les pores. Typiquement situées entre $0,41 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et $0,52 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ à température ambiante, les valeurs de tension superficielle jouent un rôle crucial dans le comportement du mercure. Lorsque des valeurs spécifiques ne sont pas disponibles, une approximation largement acceptée de $0,48 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ est souvent utilisée.

Intégrale à l'analyse est l'angle de contact θ du mercure sur la surface du matériau. Cet angle révèle dans quelle mesure le mercure mouille ou se propage sur la surface. Dans le contexte des matériaux poreux, les angles de contact dépassent généralement 90° . L'angle de contact peut être mesuré à l'aide d'instruments spécialisés, et dans les cas où des mesures directes sont inaccessibles, un angle standard de 130° est souvent supposé.

Les données acquises sont généralement représentées graphiquement avec le diamètre du pore sur l'axe des x et le volume spécifique intrus sur l'axe des y, reflétant la distribution des tailles de pores (Figure 2.7). Pour accommoder la large gamme de tailles de pores, une échelle logarithmique est couramment utilisée pour l'axe des x. Cette représentation graphique prend en compte non seulement les pores à l'intérieur de l'échantillon solide, mais aussi les espaces entre ses particules.

Un défi dans l'interprétation des données provient des courbes d'extrusion, qui décrivent le comportement du mercure lors de son retrait des pores. Cependant, ces courbes ne peuvent pas calculer directement la distribution de la taille des pores en raison de la rétention du mercure dans les pores post-extrusion. Ce phénomène est particulièrement pertinent pour les "pores en forme de bouteille d'encre", qui ont des ouvertures étroites. Pour y remédier, le concept de rapport de rétention est introduit, fournissant des informations qualitatives sur ces pores spécialisés.

Le sommet de l'analyse implique le calcul de valeurs caractéristiques clés à partir de la distribution de la taille des pores et de la porosité totale de l'échantillon, qui seront discutées dans la prochaine section.

$$V_{cumulative} = \frac{Q}{A} \quad (2.3)$$

Où V représente le volume cumulé des pores, Q est le volume intrusé de mercure à une étape de pression spécifique, et A est la section transversale de l'échantillon.

Pour un matériau avec un volume solide V (Solide), le volume du pore est égal à :

$$V_{pore} = V_{intruded} - V_{solid} \quad (2.4)$$

Puisque le volume de mercure intrusé à l'intérieur du pore est corrélé à la quantité de pression appliquée, nous pouvons écrire :

$$V_{total} = \int V_{pore}(P) dP \quad (2.5)$$

Nous pouvons mesurer la porosité totale en divisant le volume total des pores par le volume de l'échantillon, exprimé en pourcentage.

$$Porosity(\%) = \frac{V_{sample}}{V_{total}} \times 100 \quad (2.6)$$

Bien que la MIP elle-même ne mesure pas directement la tortuosité, les informations obtenues à partir des expériences de MIP peuvent être utilisées pour estimer la tortuosité de la structure poreuse de l'électrode. La pression d'intrusion à laquelle le mercure commence à infiltrer les pores est liée aux pores les plus grands et les plus interconnectés dans l'électrode. Si le matériau de l'électrode a une proportion élevée de pores plus grands et interconnectés, cela pourrait potentiellement conduire à une tortuosité plus faible en raison de trajets plus directs pour le transport des ions.

De plus, on pourrait observer une amélioration des performances de la capacité de l'électrode dans des électrodes modifiées, même si la porosité reste constante. Dans ce scénario, en supposant que le volume des pores reste inchangé, l'amélioration des performances pourrait être attribuée à une réduction de la tortuosité.

2.6 Diffraction des rayons X

2.6.1 Introduction

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique puissante utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle implique d'exposer un échantillon à un faisceau de rayons X et d'analyser le motif de diffraction résultant. Ce motif est produit lorsque les rayons X interagissent avec l'arrangement régulier des atomes dans le réseau cristallin du matériau.

Dans un réseau cristallin, les atomes sont disposés selon un motif répétitif, créant des plans d'atomes espacés régulièrement. Ces plans agissent comme des obstacles pour les ondes de rayons X incidents (Fultz et al, 2001). Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé vers un réseau cristallin, les rayons X interagissent avec les électrons dans les atomes. Cette interaction entraîne la diffusion des rayons X dans différentes directions.

Les rayons X dispersés provenant de différents plans peuvent interagir les uns avec les autres d'une manière appelée interférence constructive. Lorsque la différence de chemin entre les ondes dispersées est un multiple entier de la longueur d'onde des rayons X, les ondes se renforcent mutuellement, entraînant une intensité de signal accrue.

Les rayons X qui subissent une interférence constructive forment des pics de diffraction distincts à des angles spécifiques de diffusion, représentés par les positions de deux theta (2θ). Chaque pic correspond à un ensemble spécifique de plans à l'intérieur du réseau cristallin. L'angle de diffraction fournit des informations sur l'espacement entre ces plans.

La loi de Bragg est une équation fondamentale qui relie la longueur d'onde des rayons X, l'angle de diffraction (2θ) et l'espacement entre les plans cristallins. Elle est donnée par :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.7)$$

où "n" est l'ordre de diffraction, " λ " est la longueur d'onde des rayons X, "d" est l'espacement entre les plans et " θ " est l'angle de diffraction. Les indices de Miller, également connus sous le nom de notation des indices de Miller, sont un système utilisé en cristallographie pour décrire l'orientation et l'espacement des

plans cristallins à l'intérieur d'un réseau cristallin. Ce système de notation a été introduit par le minéralogiste britannique William Hallowes Miller au XIXe siècle (Hoffman et al, 2020). Les indices de Miller représentent un ensemble de trois nombres entiers (h, k, l) qui indiquent les interceptions d'un plan cristallin avec les trois axes d'un système de coordonnées. Ces interceptions sont mesurées en termes des paramètres de réseau du cristal. Les indices de Miller (hkl) offrent une manière concise et systématique de décrire l'orientation des plans cristallins à l'intérieur d'un réseau (Figure 2.8).

Cette notation permet aux chercheurs de communiquer l'arrangement exact des atomes le long d'un plan spécifique et de comprendre les caractéristiques structurales du cristal. Par exemple, les atomes qui sont intégrés dans les plans (001) et (002) sont disposés de manière parallèle.

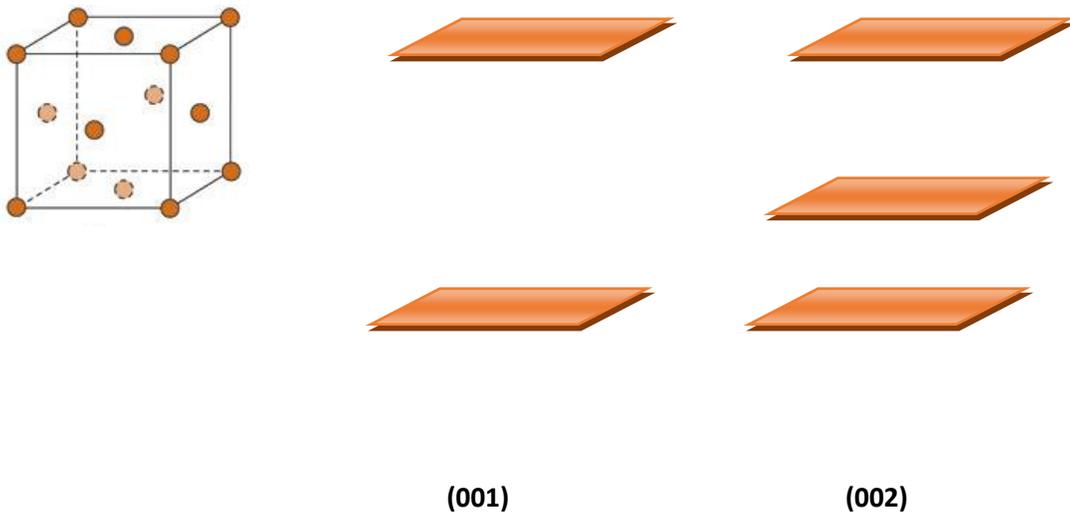


Figure 2.8. Schéma des indices de Miller pour les directions et les plans cristallins

L'intensité des pics de diffraction des rayons X est principalement influencée par l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin, l'angle de diffraction, la longueur d'onde des rayons X et la symétrie cristalline. Les indices de Miller fournissent des informations sur l'orientation et l'espacement des plans cristallins mais ne sont pas directement corrélés à l'intensité des pics. Cette intensité est liée au nombre d'ondes diffractées constructives qui se dispersent à partir de l'atome. Ainsi, un changement d'orientation modifie l'intensité du pic.

Le motif de diffraction des rayons X résultant est un graphique qui représente l'intensité des rayons X dispersés en fonction des angles de diffusion. Ces angles sont représentés par le terme "deux thêta" (2θ), qui correspond à deux fois l'angle entre le faisceau de rayons X incidents et le détecteur.

La position des pics dans le motif de diffraction des rayons X est cruciale. Chaque pic correspond à un angle de diffraction spécifique, et cet angle est directement lié à l'espacement entre les plans cristallins ou les atomes dans l'échantillon. Lorsque les rayons X frappent le réseau cristallin à un certain angle, ils subissent une interférence constructive. Cela signifie que les ondes dispersées sont en phase et s'amplifient mutuellement, entraînant un signal détectable.

La hauteur ou l'intensité des pics dans le motif de diffraction des rayons X indique la quantité de diffusion qui s'est produite à ces angles particuliers. Cette intensité n'est pas aléatoire; elle contient des informations précieuses. Les pics avec des intensités plus élevées suggèrent qu'il y a plus d'atomes ou de molécules avec cet espacement particulier entre les plans cristallins dans l'échantillon. En d'autres termes, un pic fort indique une concentration plus élevée d'une structure cristalline ou d'une phase spécifique.

Dans notre recherche, nous utilisons la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales de nos matériaux d'électrode. Plus précisément, nous nous concentrons sur la corrélation entre l'intensité du pic 002 et l'abondance des plans basaux du graphite qui sont parallèles au collecteur de courant. Lorsque tous ces plans sont alignés parallèlement au collecteur de courant, nous nous attendons à observer un pic net et intense à une position autour de 26 degrés pour le pic 002. En revanche, si l'orientation des plans est perpendiculaire, seule une petite fraction des plans contribue à la diffraction, ce qui se traduit par un pic plus faible et plus large. De plus, en modélisant l'intensité des pics obtenus à partir des données de DRX synchrotron, nous pouvons estimer l'angle d'inclinaison des plans par rapport au collecteur de courant. Cette analyse fournit des informations précieuses sur l'alignement et l'orientation de la structure cristalline à l'intérieur du matériau d'électrode, qui sont cruciales pour optimiser ses performances électrochimiques.

2.6.2 La diffraction des rayons X en deux dimensions

La diffraction des rayons X en deux dimensions (2D XRD) capture un motif de diffraction bidimensionnel d'un échantillon. Contrairement à la diffraction X traditionnelle, qui fournit des informations sur l'intensité de la diffraction en fonction de l'angle, la 2D XRD cartographie l'intensité de la diffraction en fonction à la

fois de l'angle et de la position sur un détecteur. Cette dimension supplémentaire fournit des informations plus détaillées sur les propriétés cristallographiques de l'échantillon.

Le processus commence par un faisceau de rayons X hautement focalisé généré par une source, souvent un synchrotron. Ce faisceau est dirigé vers l'échantillon étudié. Lorsque les rayons X interagissent avec les atomes de l'échantillon, ils subissent une diffusion.

Lorsque les rayons X se dispersent sur les atomes de l'échantillon, ils subissent une interférence constructive et destructive, ce qui donne un motif de diffraction. Ce motif est déterminé par l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin de l'échantillon. Les rayons X diffractés sont capturés par un détecteur positionné en face de l'échantillon. Ce détecteur enregistre l'intensité des rayons X diffractés à différents angles.

Le motif de diffraction en 2D résultant, comme montré dans la Figure 2.9, contient des informations sur les propriétés cristallographiques de l'échantillon, notamment la texture, l'orientation et la contrainte. Si l'échantillon présente une orientation préférentielle, c'est-à-dire si ses cristallites sont alignés dans une certaine direction, cela se reflétera dans le motif de diffraction. Les régions de haute intensité dans le motif correspondent aux orientations où les pics de diffraction sont les plus intenses, indiquant la présence de plans cristallins alignés dans ces directions

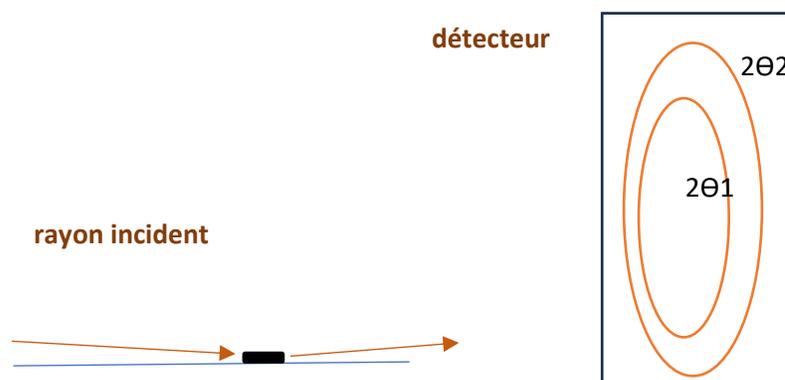


Figure 2.9. schéma de diffraction des rayons X en 2D

L'un des principaux avantages de la 2D XRD est sa capacité à analyser la texture, l'orientation et la contrainte au sein d'un matériau. La texture fait référence à l'orientation préférée des cristallites dans un échantillon, ce qui peut affecter significativement ses propriétés. Pour détecter l'orientation préférée à partir d'un motif de diffraction en 2D, les chercheurs recherchent généralement des modèles de distribution d'intensité qui s'écartent de l'aléatoire ou de l'isotropie. En d'autres termes, au lieu de voir une intensité uniforme dans toutes les directions, ils observent des régions d'intensité plus élevée ou plus faible indiquant un alignement préférentiel des cristallites.

De manière quantitative, le degré d'orientation préférée peut être analysé à l'aide de méthodes telles que l'analyse de figures de pôles ou l'analyse de texture. Ces techniques impliquent de quantifier la distribution des intensités de diffraction dans des directions ou des plans spécifiques et de les comparer à une distribution de référence ou idéalisée attendue pour un échantillon orienté de manière aléatoire.

2.6.3 Analyse cristallographique avancée de l'orientation préférée dans les matériaux utilisant GSAS

GSAS (General Structure Analysis System) est un logiciel polyvalent largement utilisé dans le domaine de la cristallographie pour analyser et affiner les données structurales obtenues à partir d'expériences de diffraction des rayons X ou des neutrons. Il offre une suite complète d'outils pour le traitement des données, la visualisation et la modélisation, ce qui en fait un outil essentiel pour les chercheurs étudiant les structures atomiques et moléculaires des matériaux.

Une des caractéristiques clés de GSAS est sa capacité à effectuer un affinage de Rietveld, une méthode puissante utilisée pour analyser les données de diffraction et affiner les modèles cristallographiques pour représenter avec précision la structure d'un matériau. L'affinage de Rietveld implique l'ajustement du modèle théorique de diffraction observé avec un modèle qui décrit la structure cristalline, les positions atomiques et d'autres paramètres pertinents. Le processus d'affinage ajuste de manière itérative ces paramètres pour minimiser la différence entre les intensités de diffraction observées et calculées, aboutissant à un modèle affiné qui représente au mieux les données expérimentales.

Voici comment se déroule le processus d'analyse de l'orientation préférée à l'aide de GSAS et de l'affinage de Rietveld :

1. Collecte des données : Les données expérimentales de diffraction sont d'abord collectées à l'aide de techniques de diffraction des rayons X ou des neutrons. Ces données consistent généralement en des intensités de diffraction observées en fonction de l'angle de diffraction.
2. Configuration du modèle : Un modèle est défini dans GSAS pour représenter la structure cristallographique de l'échantillon. Ce modèle inclut des paramètres tels que les positions atomiques, les paramètres de maille et les formes de pic.
3. Inclusion des paramètres d'orientation préférée : Des paramètres supplémentaires sont inclus dans le modèle pour représenter les effets d'orientation préférée ou de texture. Ces paramètres décrivent la distribution des orientations des cristallites dans l'échantillon. Les représentations courantes de l'orientation préférée incluent la fonction de March-Dollase ou les harmoniques sphériques.
4. Affinage : Les paramètres du modèle, y compris ceux liés à l'orientation préférée, sont affinés par rapport aux données de diffraction expérimentales pour minimiser la différence entre les intensités observées et calculées. Le processus d'affinage ajuste les paramètres pour optimiser l'ajustement entre le modèle et les données expérimentales.
5. Analyse de l'orientation préférée : Après l'affinage, la qualité de l'ajustement est évaluée, et les paramètres d'orientation préférée sont analysés. Les paramètres affinés fournissent des informations sur le degré et la direction de l'orientation préférée dans l'échantillon. Cette analyse peut impliquer une inspection visuelle des graphiques de texture ou des mesures quantitatives telles que l'indice de texture ou les graphiques de distribution d'orientation.
6. Interprétation : Les résultats de l'analyse de l'orientation préférée sont interprétés pour comprendre les propriétés cristallographiques de l'échantillon. Cela peut inclure l'identification des axes d'orientation préférés, la quantification du degré de texture et l'évaluation de l'impact de l'orientation préférée sur les propriétés des matériaux.

2.7 Fluorescence des rayons X

2.7.1 Introduction

La fluorescence des rayons X, ou XRF, est une technique analytique non destructive utilisée pour déterminer la composition élémentaire des matériaux. Elle est couramment utilisée dans divers domaines tels que la géologie, l'archéologie, les sciences de l'environnement, la science des matériaux et le contrôle de la qualité industrielle.

Dans l'analyse XRF, un échantillon est exposé à des rayons X de haute énergie, ce qui amène les atomes de l'échantillon à s'exciter temporairement et à passer à des niveaux d'énergie plus élevés. Lorsque ces atomes excités retournent à leurs niveaux d'énergie normaux, ils émettent un rayonnement de fluorescence des rayons X qui est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon (Karathanasis et al, 1996). Dans ce cas, les scientifiques peuvent identifier les éléments présents dans l'échantillon et quantifier leurs concentrations.

Dans notre projet de recherche, nous avons exploité les capacités de pointe de l'analyse par fluorescence des rayons X (XRF) réalisée à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Les synchrotrons commencent avec une source de particules chargées, le plus souvent des électrons. Ces électrons sont généralement générés à l'aide d'une cathode ou d'un canon à particules. Les électrons sont choisis en raison de leur masse relativement faible, ce qui les rend plus faciles à accélérer à des vitesses élevées. Les électrons générés sont accélérés à l'aide de champs électromagnétiques. Cette accélération se produit dans un accélérateur linéaire (linac) ou un injecteur. Le linac utilise une série de champs électriques pour accélérer les électrons en ligne droite. Les électrons gagnent de l'énergie cinétique, augmentant leur vitesse lors de leur passage à travers le linac.

Une fois que les électrons sont accélérés à un certain niveau d'énergie, ils sont injectés dans un accélérateur circulaire, qui est une chambre à vide en forme d'anneau entourée d'aimants puissants. Les champs magnétiques dans l'accélérateur circulaire courbent le chemin des électrons, les obligeant à se déplacer en orbite circulaire.

À mesure que les électrons accélérés parcourent leur trajectoire circulaire, ils émettent un rayonnement synchrotron en raison de l'accélération provoquée par les champs magnétiques. Ce rayonnement synchrotron est un spectre large allant de l'infrarouge aux rayons X. L'intensité et l'énergie de ce

rayonnement dépendent de l'énergie des électrons et de la force des champs magnétiques (Armstrong et al, 2014).

Le rayonnement synchrotron émis est dirigé vers des lignes de faisceau, qui sont des instruments spécialisés qui guident et manipulent le rayonnement pour diverses expériences. Ces lignes de faisceau peuvent inclure des dispositifs de filtrage, de mise au point et d'analyse du rayonnement pour répondre à différents besoins de recherche.

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique analytique qui commence lorsque des photons de rayons X de haute énergie frappent des atomes à l'intérieur d'un échantillon. Ces interactions peuvent entraîner l'excitation d'électrons de la couche interne, les amenant temporairement à passer à des niveaux d'énergie plus élevés. Cet état excité est intrinsèquement instable, poussant l'électron à revenir à son niveau d'énergie inférieur. Pendant cette transition, un électron de la couche externe peut remplir la lacune de la couche interne, libérant un excès d'énergie sous forme d'un photon de rayons X caractéristique.

Les émissions de rayons X caractéristiques sont des caractéristiques distinctives des éléments présents dans un échantillon. Chaque élément possède des ensembles uniques de niveaux d'énergie associés à ses configurations électroniques. Lorsque les électrons passent d'un niveau d'énergie à un autre, ils émettent des rayons X avec des énergies spécifiques uniques à cet élément. Les deux principaux types de rayons X caractéristiques sont les lignes $K\alpha$ et $L\alpha$.

La ligne $K\alpha$ se produit lorsqu'un électron d'un niveau d'énergie supérieur comble une vacance dans la couche K (la couche électronique la plus proche du noyau), tandis que la ligne $L\alpha$ se produit lorsqu'un électron d'un niveau d'énergie supérieur comble une vacance dans la couche L (la deuxième couche électronique). Ces transitions produisent des rayons X dont les énergies sont caractéristiques de l'élément, facilitant son identification grâce à des techniques telles que la fluorescence X (XRF) ou la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). (Mino et al, 2018).

La ligne $K\alpha$ résulte de la transition d'un électron de la couche externe pour remplir la lacune de la couche K interne ($n=1$ à $n=2$). De même, la ligne $L\alpha$ correspond à la transition d'un électron de la couche externe pour remplir une lacune dans la couche L ($n=2$ à $n=3$). De plus, il existe des lignes $K\beta$ et $L\beta$ associées aux transitions vers les couches K et L, respectivement.

Ces rayons X émis sont enregistrés par des détecteurs, générant des spectres de rayons X représentant l'intensité par rapport à l'énergie. La ligne $K\alpha$ est généralement la ligne d'émission de rayons X la plus intense. Cela signifie qu'elle produit un nombre plus élevé de photons par rapport aux autres lignes de rayons X, ce qui la rend plus facile à détecter et à mesurer avec précision. Une intensité plus élevée permet d'obtenir de meilleurs rapports signal/bruit, améliorant la fiabilité des mesures. Par conséquent, la ligne $K\alpha$ est principalement utilisée pour la détection et la quantification des éléments. En comparant ces spectres avec des données de référence pour les éléments connus, les scientifiques peuvent déchiffrer les éléments présents dans l'échantillon et évaluer leurs concentrations.

L'avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron dans cette étude réside dans sa haute intensité et sa précision par rapport aux rayons X produits par les tubes à rayons X traditionnels (Mino et al, 2018). Cette intensité plus élevée permet des mesures plus sensibles et précises, en particulier pour les éléments traces et les échantillons avec de faibles concentrations. Le faisceau de rayons X synchrotron intense et collimaté peut réduire considérablement le bruit de fond dans les mesures, améliorant les limites de détection et la précision. La combinaison d'une intensité élevée, d'une énergie réglable et d'une résolution spatiale dans la fluorescence des rayons X basée sur le synchrotron permet une cartographie et une imagerie élémentaires détaillées des échantillons. Cela est particulièrement utile pour étudier la distribution des éléments au sein des matériaux ou de l'électrolyte dans les batteries lithium-ion.

2.7.2 Conception de la cellule électrochimique

L'objectif de notre expérience est de mesurer la concentration des ions hexafluorure d'arsenic (AsF_6^-) présents dans les pores d'un matériau d'électrode dans des électrodes avec différentes architectures. La cellule expérimentale est conçue pour permettre aux rayons X de la traverser sans absorption ou diffusion significative. Cette transparence est cruciale pour la réalisation d'expériences aux rayons X nécessitant une interaction avec l'échantillon. De plus, la cellule est imperméable à l'eau (H_2O) et à l'oxygène (O_2), qui sont préjudiciables aux batteries Li-ion.

La conception de la cellule est basée sur la cellule de raccordement Swagelok typique (Figure 2.10). Dans ce cas, la cellule est fabriquée sur mesure en polyétheréthercétone (PEEK). Le PEEK est un polymère haute performance connu pour son excellente résistance chimique, sa stabilité thermique, sa compatibilité chimique avec l'échantillon et l'environnement, et sa transparence aux rayons X (Díez-Pascual et al, 2012).

Dans notre cellule, une tranchée de 5 mm de large a été incorporée au centre. Cette tranchée avait une paroi latérale assez mince pour permettre au faisceau de traverser l'échantillon.

Deux ensembles distincts d'électrodes ont été examinés. Le premier ensemble comprenait des électrodes classiques caractérisées par des particules réparties de manière aléatoire. En revanche, le deuxième ensemble impliquait des électrodes avec des pores directionnels qui sont apparus suite à l'élimination de nanofils de MgO.

Pour finaliser l'assemblage de la cellule, divers composants ont été intégrés, notamment un séparateur en fibre de verre, une anode en métal de lithium (Li), une solution de 1M d'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF_6) dans un mélange 1:1 de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) en tant qu'électrolyte, une entretoise en acier inoxydable et un ressort.

2.7.3 Défi du suivi des ions Li^+ dans l'échantillon

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique utilisée pour analyser la composition élémentaire d'un matériau en mesurant les rayons X caractéristiques émis lorsque le matériau est exposé à des rayons X. Cependant, certains éléments présentent des propriétés rendant leur détection difficile avec la XRF, notamment les ions lithium (Li^+). Pour les éléments ayant un numéro atomique inférieur à 11 (comme le lithium avec $Z=3$), les rayons X caractéristiques qu'ils émettent pendant la XRF ont tendance à avoir une énergie plus faible, appelés "rayons X mous". Ces rayons X mous sont plus difficiles à détecter et peuvent être facilement absorbés par d'autres matériaux, rendant leur observation moins directe.

Afin de remédier à cette limitation, les chercheurs utilisent souvent une stratégie alternative. Au lieu d'observer directement les ions lithium, le déplacement des anions de l'électrolyte contenant des éléments plus lourds est suivi. La concentration des ions Li^+ peut être déterminée en utilisant une méthode qui tire parti du principe de la neutralité de charge en phase solution. Ainsi, si la concentration d'anions est connue et stœchiométriquement équivalente aux cations, la concentration des ions Li^+ peut être déduite avec un haut niveau de précision.

Dans ce contexte, le sel LiAsF_6 est utilisé pour accéder au pic $K\alpha$ à plus haute énergie de l'arsenic (As) (10,54 keV) dans l'analyse de fluorescence des rayons X (XRF). L'inclusion de l'arsenic (As) améliore significativement le rapport signal/bruit des mesures. Les composés contenant de l'arsenic, comme AsF_6^- ,

présentent des propriétés de transport comparables à celles des anions bien établis tels que PF_6^- dans ces solvants (Dawkins et al, 2020). Cette similitude de comportement permet la substitution de composés à base d'arsenic sans affecter significativement le mouvement des ions dans l'électrolyte. Cette flexibilité élargit les options de conception de l'électrolyte, offrant une alternative potentielle tout en maintenant un transport efficace des ions, ce qui est crucial pour diverses applications électrochimiques.

En incorporant des éléments avec des nombres atomiques plus élevés, comme l'arsenic, qui émet des rayons X à des niveaux d'énergie plus élevés, les signaux de fluorescence des rayons X résultants deviennent plus prononcés et distinguables du bruit de fond. Cette clarté accrue du signal permet une analyse élémentaire plus précise et fiable, en particulier dans les cas où la détection directe d'éléments avec des nombres atomiques plus faibles, tels que le lithium, pourrait être difficile.

2.7.4 Mesures XRF operando

Après l'installation de la cellule de fluorescence des rayons X (XRF) en orientation perpendiculaire au faisceau incident de rayons X, des balayages verticaux à l'aide de la XRF ont été effectués (Figure 2.10). Ces balayages s'étendaient du collecteur de courant au séparateur, avec des intervalles de 10 μm entre chaque point de balayage. L'ensemble du processus de balayage, effectué à tension de circuit ouvert (OCV), a pris un temps cumulatif de 150 secondes. Cette méthodologie visait à recueillir des données élémentaires détaillées à travers les régions spécifiées de l'échantillon.

Les émissions $K\alpha$ du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du fer (Fe) ont été étroitement surveillées afin de discerner des composants distincts dans la configuration expérimentale (Figure 2.10). Ces émissions ont été utilisées pour identifier le collecteur de courant en acier, l'électrolyte et le matériau d'électrode en graphite, respectivement.

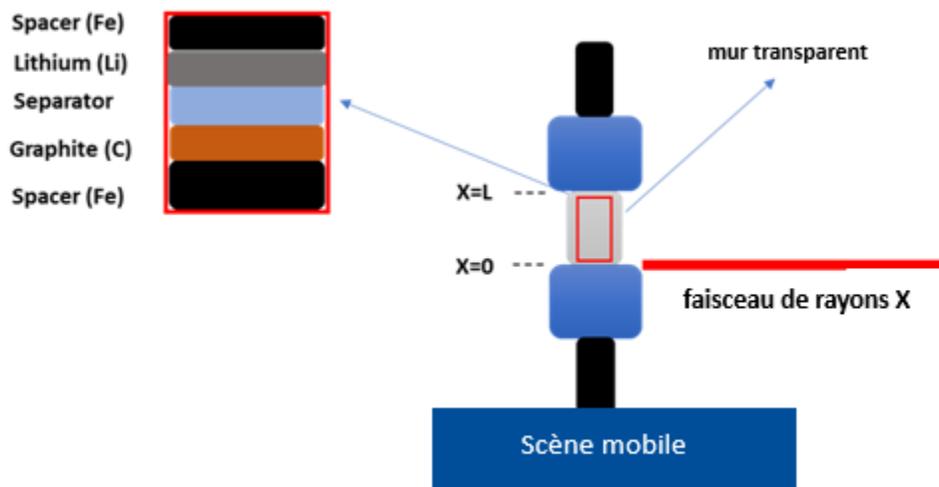


Figure 2.10. Schéma de conception personnalisée d'un raccord Swagelok pour des mesures de fluorescence des rayons X à l'ESRF.

Un déclin distinct de l'intensité d'émission du chrome (Cr), accompagné d'une augmentation marquée de l'émission d'arsenic (As), indiquait que le faisceau de rayons X avait traversé du collecteur de courant à l'électrode. Simultanément, une réduction du signal de fer (Fe) indiquait la position du séparateur dans la configuration. Une fois ces composants identifiés, l'étape suivante consistait à (dé)charger la cellule tout en acquérant des balayages verticaux XRF pour capturer des données élémentaires à travers l'échantillon.

La formation initiale du gradient en fonction du temps a été mesurée en appliquant un courant de 0,2C à la cellule. De cette manière, un gradient de concentration commence à apparaître dans l'électrolyte. Après l'achèvement du cycle de charge, la cellule a été autorisée à se reposer pendant 60 minutes, puis est passée à 1C (courant nécessaire pour (dé)charger complètement l'électrode de manière galvanostatique en 1 heure).

Pendant chaque cycle de charge, nous avons suivi systématiquement la variation de la concentration d'arsenic à différents emplacements dans l'échantillon. Cette approche nous a permis de comprendre comment la concentration d'arsenic changeait au fur et à mesure que le processus de charge progressait. En établissant une corrélation entre le signal d'arsenic obtenu par fluorescence des rayons X et la

concentration d'ions lithium appariés dans l'électrolyte LiAsF_6 , nous pouvons efficacement permettre une surveillance indirecte du comportement du lithium dans nos échantillons.

En examinant le signal à la fois avant l'application du courant à tension de circuit ouvert (OCV) et pendant les différents courants appliqués, nous pouvons extraire des informations précieuses sur l'évolution dynamique du gradient de concentration de lithium dans notre échantillon.

Lorsque nous mesurons le signal d'arsenic à l'OCV, nous capturons une représentation de base de l'état initial de la distribution du lithium dans l'électrode. Cette base sert de point de référence, nous permettant de comprendre la configuration initiale des ions lithium avant que tout courant ne soit initié. Essentiellement, elle établit les bases sur lesquelles des changements ultérieurs se produiront. À mesure que nous augmentons progressivement le courant appliqué à notre échantillon, nous induisons essentiellement le processus de charge. C'est pendant cette transition que le gradient de concentration des ions lithium commence à évoluer. En comparant le signal d'arsenic mesuré à l'OCV avec le signal obtenu pendant l'augmentation graduelle du courant, nous pouvons observer la vitesse à laquelle le gradient de concentration se développe.

De plus, la polyvalence de notre technique s'étend au-delà du suivi de l'évolution du gradient de concentration de lithium. Nous pouvons utiliser cette approche pour évaluer le succès des modifications visant à réduire la tortuosité de l'électrode, un facteur critique influençant la diffusion des ions et les performances globales de la batterie.

2.8 Assemblage de la cellule

La transition de la préparation des électrodes aux tests pratiques de batterie est facilitée par le processus méticuleux de l'assemblage de la pile bouton avec les électrodes préparées. Cette étape essentielle implique l'arrangement précis des électrodes de cathode et d'anode, souvent revêtues sur des collecteurs de courant, à l'intérieur d'un boîtier en forme de pièce de monnaie. L'insertion prudente d'un séparateur, qui empêche le contact des électrodes tout en permettant le flux d'ions, est suivie de l'introduction d'une solution d'électrolyte établissant la voie ionique cruciale pour les réactions électrochimiques

2.8.1 Assemblage de la pile bouton

Le scellement hermétique du boîtier de la pile bouton protège contre les fuites, assurant un environnement de test contrôlé. Chaque pile bouton assemblée est généralement étiquetée pour une identification facile et une corrélation des paramètres expérimentaux. Ce processus d'assemblage rassemble non seulement physiquement les éléments d'une batterie, mais sert également de pont essentiel entre la fabrication d'électrodes à l'échelle du laboratoire et l'évaluation électrochimique ultérieure.

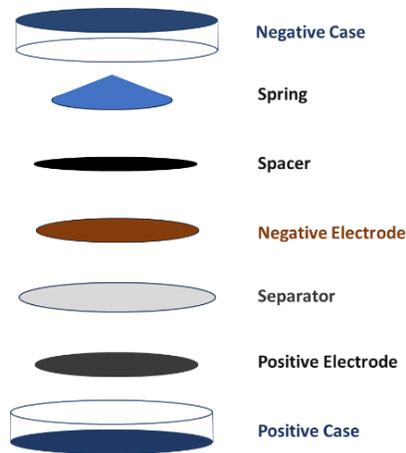


Figure 2.11. Diagramme schématisé de la configuration d'une pile bouton CR2032

L'alignement précis et l'insertion correcte des composants garantissent la fiabilité et la reproductibilité des résultats des tests, permettant aux chercheurs d'explorer le comportement électrochimique des électrodes préparées. Les tests réalisés sur les piles bouton assemblées fournissent des informations critiques sur la capacité, la stabilité cyclique, les profils de tension et les performances globales des électrodes. Grâce à cette connexion transparente entre la préparation des électrodes, l'assemblage et les tests, les chercheurs acquièrent une compréhension approfondie du potentiel et des limitations de leurs matériaux d'électrode pour une large gamme d'applications de stockage d'énergie. Avec les connaissances fondamentales sur la tortuosité acquises dans le Chapitre 1 et la description détaillée de nos matériaux et méthodes pour réduire la tortuosité présentée dans le chapitre actuel, nous sommes maintenant prêts à explorer notre première application pratique de ces idées. Le Chapitre 3 se concentrera sur mon approche

innovante pour réduire la tortuosité par la rotation magnétique du graphène. Cette méthode vise à améliorer à la fois la conductivité des matériaux et la conductivité ionique en diminuant la tortuosité des électrodes, ouvrant ainsi la voie à une meilleure performance dans les batteries lithium-ion. Cette amélioration du transport de masse ouvre des perspectives d'application pour ces électrodes dans les technologies de batteries à charge rapide.

CHAPITRE 3

Anodes à haute densité d'énergie obtenues par alignement de graphite/graphène sous champ magnétique faible

Dans la quête du développement de systèmes de stockage d'énergie à haute performance, l'un des défis persistants est la conception d'électrodes épaisses avec un volume substantiel de matériau actif. Les électrodes épaisses promettent une densité d'énergie plus élevée et une durée de vie prolongée, en faisant ainsi un composant crucial dans l'avancement des batteries et des supercondensateurs (Zhu et al, 2020). Cependant, à mesure que l'épaisseur de l'électrode augmente, cela conduit inévitablement à une augmentation de la résistance ionique au sein de la matrice de l'électrode, ce qui peut diminuer les performances globales.

Dans ce chapitre, nous explorons une approche novatrice visant à atténuer les effets indésirables de l'augmentation de la résistance ionique dans les électrodes épaisses. Notre stratégie tourne autour de la réorientation des flocons de graphène au sein de la structure de l'électrode, modifiant stratégiquement l'orientation des particules de graphite dans l'anode. Cette approche innovante est conçue pour minimiser la tortuosité au sein de la matrice de l'électrode, améliorant ainsi les voies de transport ionique et optimisant finalement les performances de l'électrode.

Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé un ensemble complet de techniques analytiques et de simulations, y compris le système d'analyse de structure générale (GSAS) pour déterminer l'angle de rotation des particules de graphite, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie de la surface, la porosimétrie par intrusion de mercure pour évaluer les variations du volume des vides. Au-delà de la caractérisation des matériaux d'électrode, nous avons également effectué des évaluations électrochimiques rigoureuses pour déterminer la capacité de charge et la durabilité des électrodes nouvellement conçues.

Dans les sections suivantes de ce chapitre, nous présenterons et discuterons des résultats obtenus à partir de ces expériences et simulations, éclairant ainsi l'efficacité de notre stratégie de réorientation.

3.1 Analyse de diffraction des rayons X

Une analyse de diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée pour obtenir des informations sur la structure cristallographique des échantillons et vérifier l'absence d'impuretés dans l'échantillon.

Sur Figure 3.1, nous observons des pics distincts fournissant des informations essentielles sur les échantillons. La caractéristique la plus notable est le pic net et bien défini à $2\theta \approx 26^\circ$, correspondant au plan de diffraction (002) du graphite cristallin. Ce pic indique la structure fortement ordonnée et stratifiée du graphite, en accord avec son arrangement hexagonal bien connu (Billaud et al, 2016). La présence de ce pic souligne la qualité et l'intégrité du matériau de graphite utilisé comme précurseur dans notre étude.

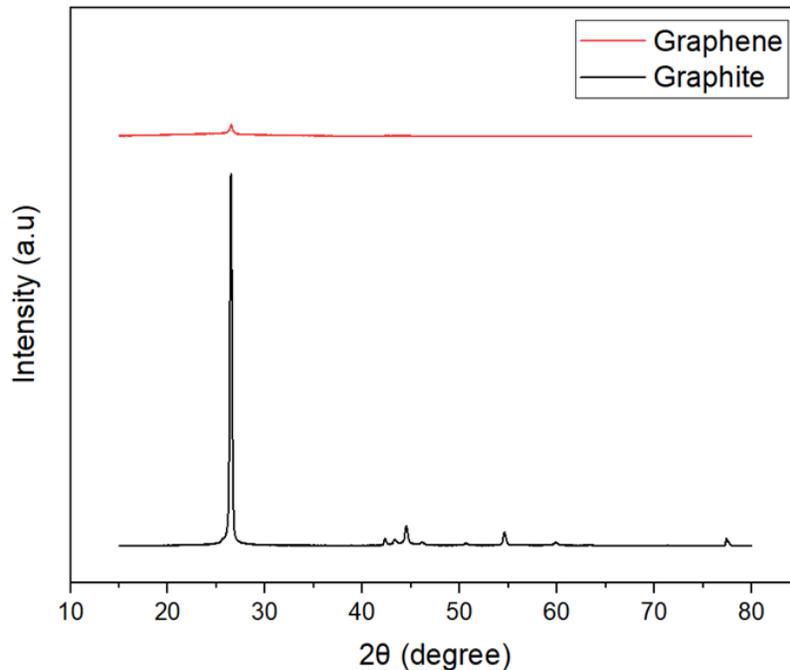


Figure 3.1. Diffractogramme typique de poudre du graphite et des poudres de graphène telles qu'utilisées (diffractomètre de laboratoire, Cu- $K\alpha$).

Dans le cas du graphène, on observe un pic plus petit mais discernable à 26 degrés. Ce pic peut être attribué au plan de diffraction (002) des couches de graphène. Son apparition signifie la transformation réussie du graphite en graphène et l'exfoliation complète de la structure du graphite. L'élargissement de ce pic par rapport au pic net du graphite suggère un certain degré de désordre ou une réduction de l'ordre

empilé dans les couches de graphène, en accord avec le comportement attendu dans le graphène en raison de sa structure en quelques couches. Le graphite est composé de couches d'atomes de carbone disposés de manière hexagonale (Charlier et al, 1992). Lorsque le graphite est exfolié en graphène, les feuilles individuelles de graphène sont souvent plus petites en dimensions latérales par rapport aux couches de graphite d'origine. En conséquence, les pics de diffraction des rayons X deviennent plus larges en raison d'une taille de cristallite réduite le long d'une ou de plusieurs dimensions.

Comme discuté précédemment dans le chapitre 2, il a été noté que le graphène en quelques couches a tendance à s'aligner parallèlement à un champ magnétique externe appliqué. Cette observation sert de prémisse fondamentale pour les travaux expérimentaux et analytiques ultérieurs menés dans cette étude. Nous avons réalisé une vérification approfondie pour confirmer que nos flocons de graphène réagissent effectivement au champ magnétique comme précédemment discuté.

Le comportement de réorientation des nanofeuillets de graphène en présence d'un champ magnétique a été étudié dans cette recherche. Une suspension diluée de nanofeuillets de graphène a été préparée dans un mélange éthanol-eau à parts égales pour assurer une dispersion efficace (Figure 3.2). La suspension a été placée dans une boîte de Pétri, et un aimant avec une intensité de champ magnétique de 0,15 Gauss a été positionné en dessous.

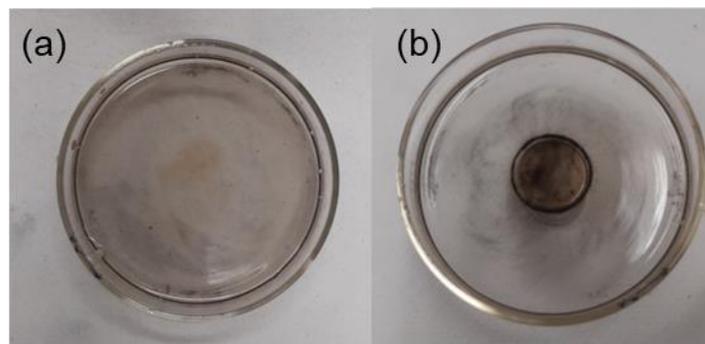


Figure 3.2. Photographies d'une suspension diluée de graphène a) sans champ magnétique et b) avec champ magnétique.

Étonnamment, les nanofeuillets de graphène ont précipité uniquement dans la région directement au-dessus du champ magnétique. Ce phénomène est attribué à la susceptibilité magnétique limitée des nanofeuillets de graphène, qui les a principalement attirés vers la région la plus proche du centre magnétique. Les nanofeuillets de graphène positionnés plus loin du centre magnétique n'ont présenté aucun mouvement significatif ni précipitation.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour évaluer l'alignement des flocons au sein des électrodes. En DRX, l'intensité des pics de diffraction est directement liée au nombre de centres de diffusion (atomes ou molécules) dans le réseau cristallin et à leur arrangement. Une intensité de pic plus élevée indique un plus grand nombre de centres de diffusion le long de ces plans spécifiques. De cette manière, l'intensité des pics (002) et (004) nous fournit des informations précieuses sur l'orientation des flocons (Billaud et al, 2016).

Le silicium a été utilisé comme étalon interne pour notre analyse de diffraction des rayons X (DRX). Nous avons évalué les intensités relatives des pics (002) et (004) dans le graphite (C) en les référant par rapport au pic (111) du silicium (Si). Pour ce faire, le silicium a été soit mélangé avec l'échantillon d'intérêt, soit déposé sous forme de film mince sur un substrat, servant ainsi de référence interne. Cette approche a permis la normalisation de tous les diffractogrammes par rapport à l'intensité du pic de référence interne, facilitant la comparabilité des variations d'intensité des pics dans l'ensemble des données.

Il semble que l'électrode de référence, lorsqu'elle est séchée sans exposition à un champ magnétique, présente un diffractogramme caractérisé par un pic (002) bien défini et net, comme illustré dans la Figure 3.3. Ce pic net indique un haut degré d'alignement cristallin au sein du matériau de l'électrode, suggérant que les flocons de graphite ou les structures cristallines sont orientés principalement dans le plan et parallèles les uns aux autres.

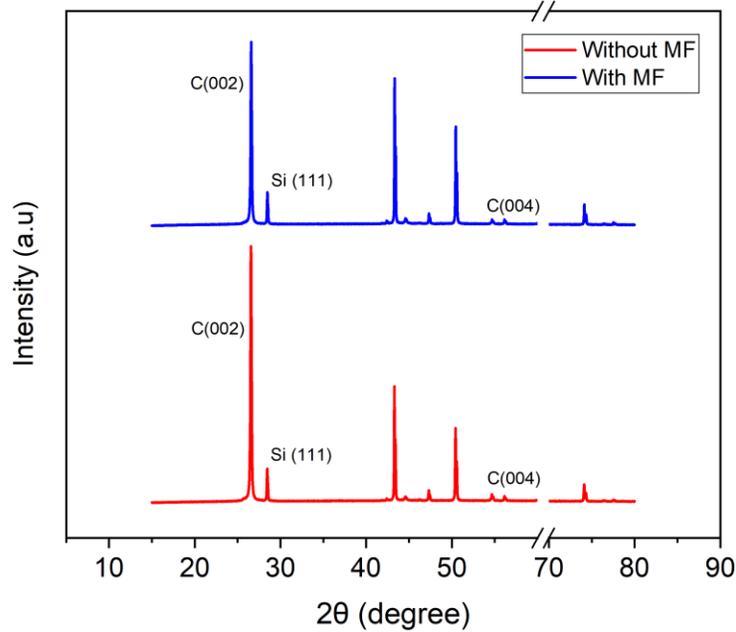


Figure 3.3 Diffraction des rayons X de type Bragg-Brentano des électrodes coulées avec et sans champ magnétique.

En revanche, les électrodes ayant subi un traitement avec exposition à un champ magnétique ont présenté une intensité notablement réduite du pic de Bragg (002) dans leurs motifs de DRX. Cette diminution de l'intensité du pic suggère que les flocons de graphite au sein de ces électrodes étaient efficacement alignés dans la direction hors du plan, indiquant qu'ils étaient orientés verticalement ou perpendiculairement à la surface de l'électrode. Cette orientation distinctive résulte de l'influence du champ magnétique pendant le traitement, entraînant un agencement cristallographique unique au sein du matériau de l'électrode.

Afin de quantifier l'orientation préférée des particules de graphite, nous avons utilisé la diffraction des rayons X en incidence rasante. Pour quantifier l'orientation, les chercheurs effectuent généralement des balayages azimutaux, où ils font tourner l'échantillon tout en mesurant l'intensité du pic (002) à chaque angle. En analysant ces données, ils peuvent déterminer la distribution d'orientation des particules dans la couche revêtue.

La préférence d'orientation, ou texture, des flocons de graphite dans les électrodes a été évaluée à l'aide de plusieurs techniques de diffraction, y compris des normes d'intensité interne, une analyse de la figure de pôles et une modélisation de Rietveld.

La diffraction des rayons X en incidence rasante a été utilisée pour quantifier l'orientation préférentielle des particules de graphite. Les profils d'intensité azimuthaux le long du cercle de poudre graphite 002 indiquent que l'alignement magnétique oriente la particule par rapport au collecteur de courant (Figure 3.4).

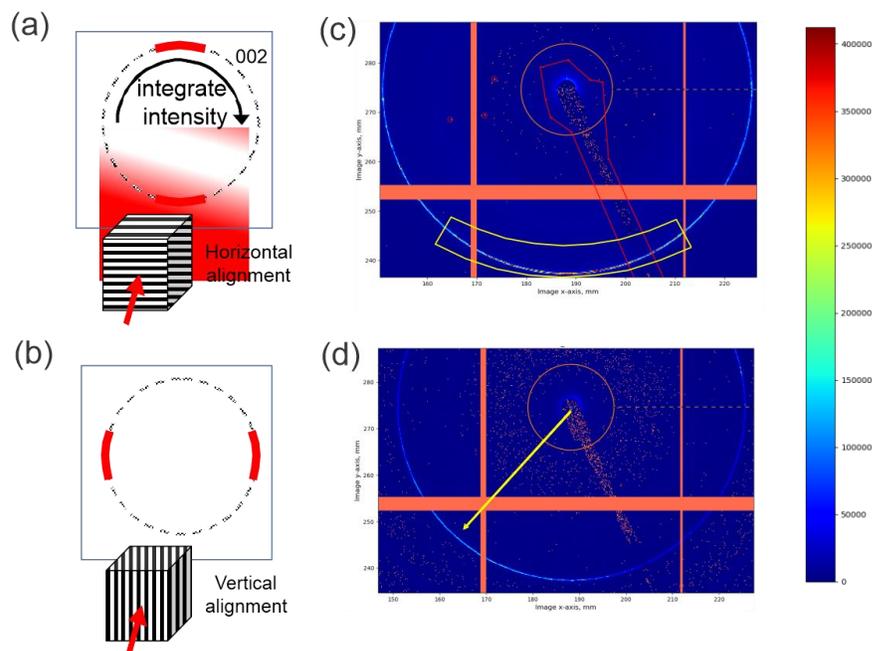


Figure 3.4. Schéma du motif de diffraction attendu pour a) l'alignement horizontal et b) l'alignement vertical des particules, profil 2D de c) électrodes conventionnelles et d) électrodes orientées avec 1% d'élimination dans l'histogramme.

Étonnamment, nos résultats révèlent que même sans influence magnétique, les particules de graphite présentent une orientation non aléatoire. Plus précisément, le plan basal des feuilles de graphite s'oriente naturellement parallèlement au feuillet de cuivre, qui sert de collecteur de courant pour les électrodes. Comme nous l'avons décrit dans le Chapitre 1, l'orientation du plan basal dans le graphite pourrait contribuer à l'orientation des particules (Sanders et al., 2016)

En conséquence, cette observation intrigante suggère que la morphologie inhérente des particules de graphite, prenant souvent une forme de disque ou d'écaïlle, joue un rôle significatif dans la détermination de leur orientation préférée. Ce phénomène est conforme aux caractéristiques couramment observées dans les particules de morphologie de disque ou d'écaïlle.

En revanche, le revêtement produit en présence du champ magnétique présente des feuilles de graphite inclinées par rapport au plan basal. Cet effet d'alignement, induit par la force magnétique, entraîne un changement remarquable dans l'orientation de la couche revêtue, alignant plus étroitement les plans basaux des feuilles de graphite avec le substrat.

Pour approfondir notre compréhension de l'alignement des particules de graphite au sein des électrodes que nous avons fabriquées sous l'influence d'un champ magnétique, nous avons réalisé une simulation approfondie à l'aide du GSAS (General Structure Analysis System). Cette technique est décrite en détail dans le chapitre 2.3.

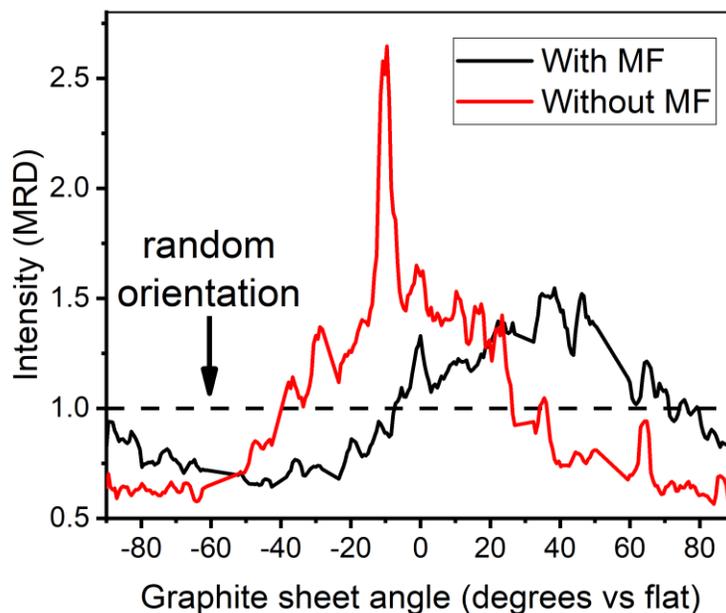


Figure 3.5 Simulation GSAS de l'orientation des particules avec et sans champ magnétique.

À travers cette simulation, nous avons cherché à évaluer quantitativement l'étendue de l'alignement manifesté par les particules de graphite au sein de la matrice de l'électrode (Malifarge et al, 2017). La simulation des profils d'intensité azimutale le long de la bague de poudre du graphite (002) indique que le revêtement fabriqué en l'absence d'un champ magnétique appliqué n'est pas orienté de manière aléatoire (Figure 3.5). Le plan basal des feuilles de graphite se trouve de manière préférentielle à plat, à zéro degré (parallèle) au feuillet de cuivre. Ce phénomène est conforme à ce que Billeud et al (Billeud et al, 2016) ont rapporté sur l'orientation des particules de graphite dans les électrodes conventionnelles.

En revanche, le revêtement produit en présence du champ magnétique présente des feuilles de graphite orientées avec une inclinaison moyenne de 31° par rapport au substrat, et une large distribution de valeurs d'inclinaison ($\pm 14^\circ$). L'analyse complémentaire des réflexions de graphite dans le plan a montré que les feuilles de graphite étaient en désordre rotationnel autour de l'axe c, comme prévu.

3.2 Caractérisation morphologique de l'électrode

Dans notre quête d'une compréhension approfondie des caractéristiques structurales de l'électrode et des modifications concomitantes du volume des vides, nous avons adopté une approche analytique à deux volets. Tout d'abord, nous avons utilisé l'analyse de la microscopie électronique à balayage (MEB),

Sur la Figure 3.6, nous proposons une représentation visuelle de la morphologie de surface de l'électrode, mettant en lumière les changements structuraux induits par la présence ou l'absence d'un champ magnétique pendant la fabrication. En l'absence d'un champ magnétique (Figure 3.6), nous observons un film cohérent et densément emballé composé de flocons de graphite/graphène. Cette disposition résulte en une couverture de surface relativement uniforme et continue. La nature étroitement emballée de ces flocons crée une structure d'électrode compacte, ce qui peut avoir des implications pour le transport de masse et les voies de diffusion ionique à l'intérieur du matériau. Cette configuration est caractéristique des électrodes fabriquées sans guidage magnétique.

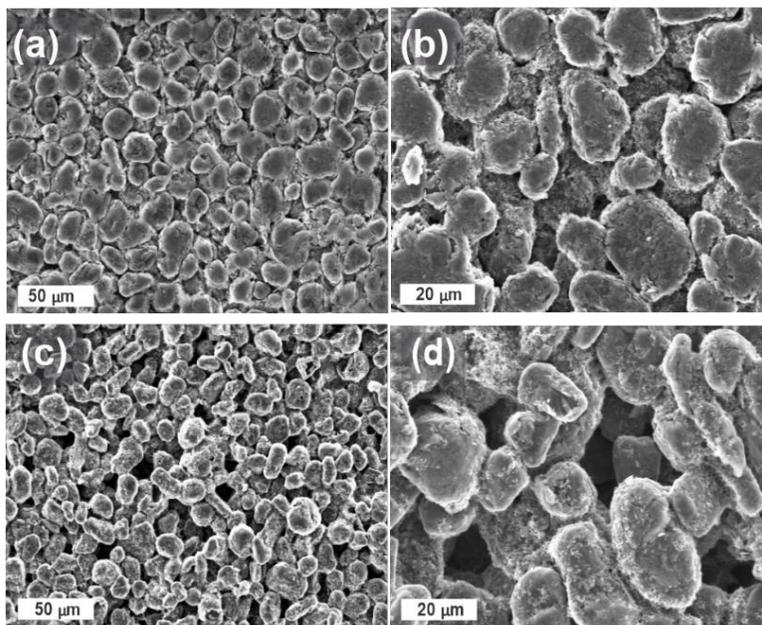


Figure 3.6 Morphologie et volume des vides interparticulaires. Image MEB des électrodes séchées en l'absence a, b) et en présence c, d) du champ magnétique.

Inversement, lorsque l'on introduit un champ magnétique dans le processus de fabrication, une transformation distincte se produit dans la morphologie de surface de l'électrode (Figure 3.6). Nous observons notamment l'émergence de canaux bien définis, présentant des largeurs comprises entre 10 et 15 μm . Ces canaux, visibles à la surface de l'électrode, sont une conséquence directe de l'influence du champ magnétique. La présence de ces canaux signifie une structure plus ouverte et interconnectée au sein de l'électrode.

L'introduction de ces canaux, ou espaces vides, dans la structure de l'électrode peut avoir des implications profondes sur ses performances électrochimiques. Ils peuvent servir de conduits pour une infiltration améliorée de l'électrolyte et le transport d'ions, conduisant potentiellement à une amélioration de la cinétique charge-décharge et de l'efficacité électrochimique globale. De plus, la présence de ces canaux peut faciliter une distribution plus homogène des matériaux électroactifs, tels que les ions lithium dans une électrode de batterie, contribuant à des performances plus constantes et stables sur plusieurs cycles de charge-décharge.

Il est essentiel de faire la distinction entre l'impact de l'orientation modifiée des particules sur le transport de masse et les changements dans le volume des vides pour évaluer précisément l'efficacité de notre méthodologie. Cette évaluation sera cruciale pour confirmer si notre approche parvient à améliorer le transport de masse en raccourcissant le chemin de diffusion des ions lithium, offrant ainsi une solution potentielle qui ne compromet pas la masse totale de l'électrode et améliore ainsi sa densité d'énergie.

3.3 Évaluation du Volume Interparticulaire d'Électrodes par MIP

Améliorer le transport de masse en augmentant la porosité de l'électrode comporte un compromis. À mesure que la porosité augmente, la densité d'énergie totale de l'électrode diminue, étant donné que moins de matériau actif est utilisé dans l'électrode (Dai et al, 2015). Ce compromis devient un facteur critique dans la conception de systèmes de stockage d'énergie à haute performance, où à la fois le transport de masse et la densité d'énergie sont primordiaux.

Si notre méthode de modification de l'orientation des particules améliore le transport de masse en raccourcissant le chemin de diffusion des ions lithium, plutôt qu'en augmentant uniquement le volume des vides, nous pourrions être en mesure d'améliorer le transport de masse sans compromettre la masse totale de l'électrode.

Dans notre étude, nous avons utilisé la porosimétrie par intrusion de mercure pour évaluer le volume des vides lorsque un champ magnétique était appliqué pendant le processus de fabrication de l'électrode (section 2.5). Pour établir une base de comparaison, nous avons également fabriqué une électrode standard de même épaisseur sans l'application d'un champ magnétique. Cette approche comparative nous permet de discerner l'impact spécifique du champ magnétique sur la porosité de l'électrode et offre des informations précieuses sur le rôle des champs magnétiques dans la conception des électrodes et l'amélioration du transport de masse.

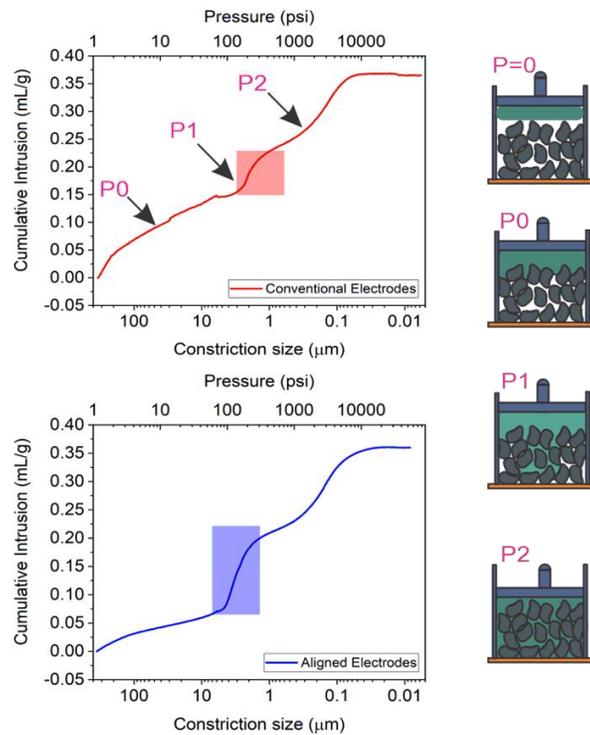
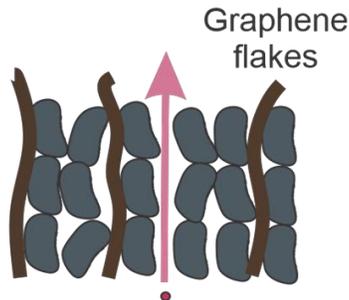
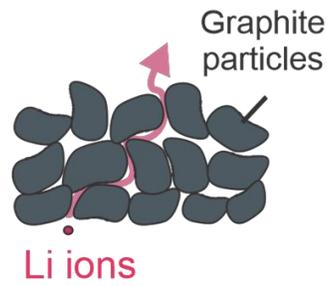


Figure 3.7 Schéma. Transport ionique dans les électrodes conventionnelles et les électrodes structurées par la réorientation des flocons de graphène dans le champ magnétique, Évaluation du volume des vides dans la masse de l'électrode pour gélectrodes conventionne rouge) et électrodes alignées (bleu). Schéma de l'intrusion du mercure à travers le pore en fonction de la pression.

Dans notre analyse, nous avons déterminé que la taille caractéristique de la constriction permettant l'accès à la masse de l'électrode est d'environ $5 \mu\text{m}$, d'après l'équation de Washburn (2.2), une découverte conforme aux images SEM. À mesure que nous augmentons la pression à des valeurs plus élevées (P1, Figure 3.7), ce volume continuait à se remplir. ont précédemment noté que, pour les poudres en vrac, le plus grand diamètre de pore significatif est généralement 2 à 4 fois plus petit que la taille des particules (Zhang, Y., Li, Y., et al, 2018). Par conséquent, pour une analyse quantitative du volume interparticulaire en vrac, nous avons pris en compte le volume intrus de mercure dans des tailles de constriction allant d'environ $5 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ (surligné sur la Figure 3.7).

Cette analyse révèle une différence substantielle entre les électrodes préparées en présence et en l'absence du champ magnétique. Dans l'échantillon magnétiquement aligné, environ 52 % du volume de l'électrode en vrac peut être accessible à travers des constriction plus grandes que $\sim 1 \mu\text{m}$, tandis que la

valeur comparable pour l'échantillon sans alignement magnétique est seulement de 23 %. Il est à noter que même la portion restante de la courbe cumulative du volume par rapport à la courbe du diamètre de pore se déplace vers des diamètres de pore plus grands, indiquant que le volume principalement associé aux espaces étroits entre les particules et intra-particulaires, ainsi qu'à la rugosité de surface des particules, est également accessible à travers des constriction plus grandes dans l'échantillon magnétiquement aligné.

3.4 Analyse Electrochimique d'une Electrode

Avec une compréhension approfondie des différences structurelles et morphologiques entre les électrodes fabriquées avec et sans l'application d'un champ magnétique, notre attention se tourne maintenant vers les implications pratiques de ces distinctions dans un contexte de batterie. Pour évaluer l'impact réel, nous avons assemblé des piles bouton en utilisant ces deux types d'électrodes distincts. Grâce à une évaluation systématique, nous visons à quantifier et à comparer la résistance ionique et les caractéristiques de transport de masse au sein de ces piles bouton, éclairant la manière dont les variations structurelles observées influent sur les performances électrochimiques globales.

À un faible taux de décharge de 0,05C (comme illustré dans la Figure 3.8), les deux ensembles d'électrodes présentent des capacités presque identiques, accompagnées de phénomènes de mise en place discernables pendant le processus d'insertion du lithium dans le graphite, une observation conforme à des études antérieures (Dawkins et al, 2020). À ce faible taux de décharge, le système électrochimique fonctionne avec un gradient de concentration presque négligeable à l'intérieur de la structure poreuse de l'électrode, approchant un état d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, la variation subtile de l'orientation des particules entre les deux types d'électrodes exerce une influence minimale sur la production de charge spécifique.

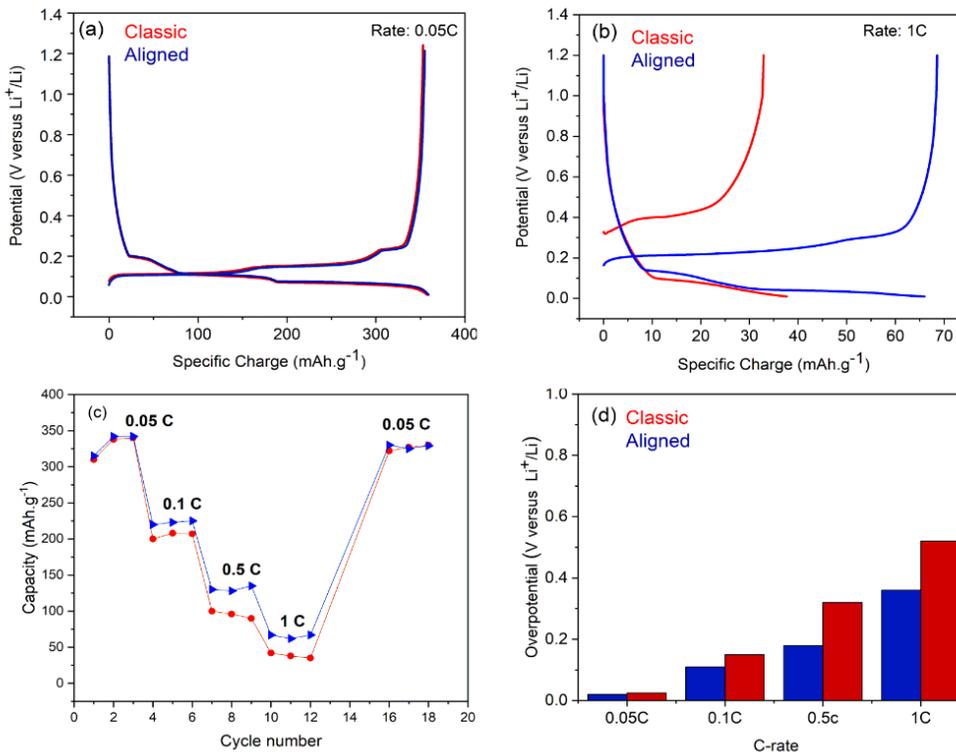


Figure 3.8 Évaluation électrochimique des électrodes classiques et magnétiquement alignées. Potentiel par rapport à la charge à a) 0,05 C et b) 1C (notez le changement de l'axe des x). c) Capacité de décharge par rapport aux cycles. d) La surtension des électrodes classiques à différentes vitesses de charge

Inversement, à mesure que le taux de décharge augmente à 1C (Taux de charge en une heure), une divergence substantielle de la capacité de charge spécifique émerge entre les électrodes présentant des orientations de particules distinctes. L'examen plus approfondi de leurs capacités respectives à 1C montre clairement que l'alignement des particules de graphite se traduit par une augmentation considérable de la capacité, passant de 40 mAh/g pour les électrodes classiques à 70 mAh/g pour les électrodes à structure modifiée (Figure 3.8b).

Pour évaluer la résistance rencontrée par chaque électrode, nous avons examiné le potentiel nécessaire pour initier le processus de délithium à différents taux C. Cette résistance englobe une combinaison de résistances électroniques et ioniques, ainsi que la résistance au transfert de charge, dans des conditions de gradients de concentration en ions Li négligeables.

Lorsque nous diminuons la concentration de lithium dans l'électrolyte de 1 M à 0,5 M, la capacité des électrodes diminue à 9 mAh/g et 21 mAh/g pour les électrodes alignées, ce qui représente une différence de plus de 100 % par rapport à lorsque la concentration de lithium dans l'électrolyte était de 1 M (Figure 3.9).

À l'étape suivante, nous avons initié une évaluation approfondie de chacun de ces facteurs pour comprendre les sources contribuant à cette surtension observée.

Pour examiner l'importance relative du transport ionique sur la cinétique de l'électrode épaisse de 200 μm , nous avons assemblé une batterie avec une concentration réduite en sel d'électrolyte (0,5 M contre 1 M).

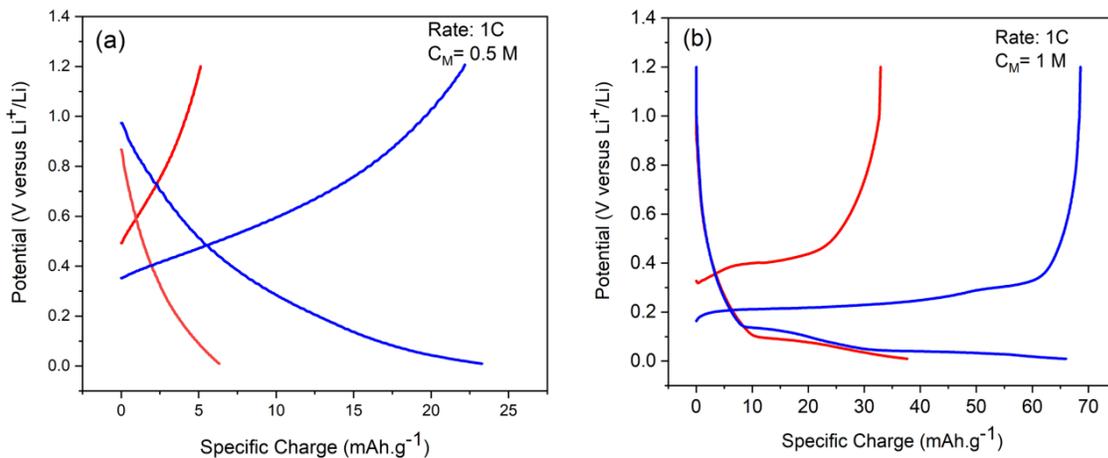


Figure 3.9 Performances électrochimiques des électrodes classiques (rouges) et alignées (bleues) dans a) 0,5 M et b) 1 M de LiPF_6 dans EC:DMC.

Lorsque la résistance ionique régit la cinétique de transport dans l'électrode, la réduction de la concentration en électrolyte entraîne de meilleures performances pour l'électrode modifiée, car elle utilise efficacement les ions lithium disponibles.

De cette manière, la concentration du sel de lithium (LiPF_6) dans l'électrolyte affecte directement la conductivité ionique de l'électrolyte. Lorsque la concentration est réduite de 1 molaire à 0,5 molaire, la conductivité ionique de l'électrolyte diminue. Une conductivité ionique plus faible peut entraîner un transport plus lent des ions lithium, entraînant une capacité réduite et des performances moindres dans les deux électrodes.

La modification visant à réduire la tortuosité dans l'électrode peut améliorer l'accessibilité de l'électrode aux ions. Une tortuosité plus faible signifie que les ions peuvent diffuser plus facilement à travers la structure poreuse de l'électrode. Cette modification aurait un impact plus significatif lorsque la conductivité ionique de l'électrolyte est plus faible (Forouzan et al, 2017).

De plus, à des concentrations d'électrolyte plus faibles, le phénomène de polarisation de concentration devient plus prononcé. La polarisation de concentration se produit lorsque la concentration en ions lithium près de l'interface électrode-électrolyte diminue pendant la décharge, créant un gradient de concentration. Ce gradient peut limiter le taux de transport d'ions vers l'électrode, réduisant la capacité de l'électrode normale de manière plus significative que l'électrode modifiée, qui présente une tortuosité améliorée.

3.5 Évaluation de la Durabilité d'une Électrode de Batterie Lithium-Ion en Cyclage

L'orientation délibérée du graphite en tant que matériau d'anode visait à optimiser le transport d'électrons et d'ions à l'intérieur de la structure de l'électrode. Les électrodes ont été rigoureusement testées à travers 500 cycles de charge-décharge pour évaluer leur durabilité et la stabilité de leurs performances (Figure 3.10).

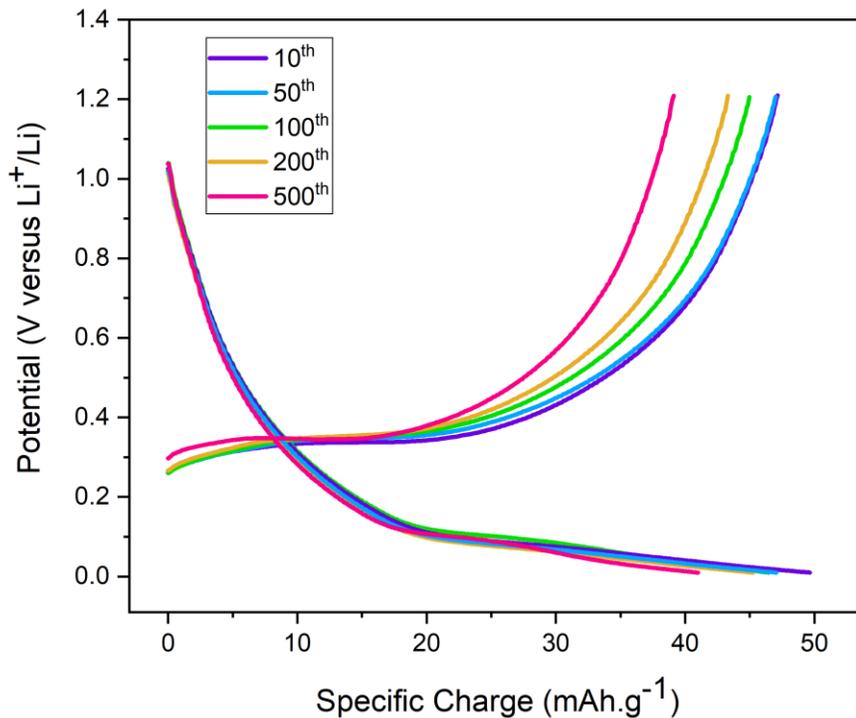


Figure 3.10 Durabilité de l'électrode alignée pendant 500 cycles à 1C.

De manière remarquable, les graphiques de charge-décharge ont révélé une simple diminution de capacité de seulement 10 % sur les cycles étendus, confirmant la robustesse et la longévité de l'électrode alignée. Ces résultats représentent un écart notable par rapport aux résultats rapportés par Billaud et al. (Billaud et al, 2016), l'étude portait sur la réorientation de particules de graphite revêtues d'oxyde de fer. Dans leur investigation, les électrodes revêtues d'oxyde de fer ont présenté une chute significative de 80 % de capacité au cours des 10 premiers cycles, signalant une instabilité initiale des performances électrochimiques. Bien qu'une récupération graduelle de 50 % ait été observée après 20 cycles, le contraste marqué avec notre méthode d'électrode alignée met en évidence la stabilité robuste de notre approche. Remarquablement, nos électrodes ont présenté une simple diminution de capacité de 10 % sur la même période de cyclage, surpassant les mesures de performance rapportées par Billaud et al (Billaud et al, 2016).

Les chutes de capacité initiales prononcées dans la méthode de Billaud et al. peuvent être attribuées aux défis liés à la stabilité et à la réactivité du revêtement d'oxyde de fer au cours des cycles initiaux. L'utilisation de graphène pur pour altérer l'orientation des particules de graphite représente une divergence notable de l'approche de revêtement à l'oxyde de fer. Cette distinction pourrait contribuer à la stabilité accrue observée dans notre méthode d'électrode alignée. L'absence de matériaux de revêtement supplémentaires, tels que l'oxyde de fer, pourrait entraîner une structure d'électrode plus homogène et stable.

En résumé, l'électrode alignée présente une capacité 1,9 fois supérieure par rapport aux électrodes classiques à un taux de décharge de 1C, tout en maintenant une rétention de capacité de 80 % après 500 cycles dans des demi-cellules. L'alignement des composants de l'électrode peut conduire à une interface électrode-électrolyte plus uniforme et stable. Une interface bien établie contribue à maintenir un échange ionique efficace et réduit les réactions secondaires qui peuvent dégrader l'électrode et l'électrolyte. Cette stabilité contribue à une durabilité améliorée sur plusieurs cycles de charge-décharge.

En conclusion, l'impact de la rotation magnétique du graphène en présence d'un champ magnétique améliore considérablement la capacité des électrodes, même celles d'une épaisseur de 200 microns, promettant une haute densité de puissance pour ces matériaux. Cependant, des défis tels que l'agglomération peuvent avoir un impact sévère sur la performance, notamment en ajoutant de la masse sous forme de matériau non actif. Pour résoudre ce problème, nous avons exploré une approche innovante consistant à retirer la structure du moule après la fabrication de l'électrode. En utilisant des nanofils de MgO comme structure sacrificielle, nous pouvons créer des pores de 10 nm à l'intérieur de l'électrode, améliorant ainsi la performance et la densité énergétique de la batterie. Cette méthode non seulement aborde les inconvénients du graphène, mais ouvre également de nouvelles avenues pour l'optimisation de la conception des électrodes dans les systèmes de stockage d'énergie avancés

CHAPITRE 4

Nanopores alignés pour des performances de batterie améliorées

Ce chapitre introduit une stratégie novatrice de fabrication d'électrodes centrée sur les nanopores alignés. Afin d'optimiser le transport de masse des ions lithium, l'idée clé est de modifier la structure de l'électrode à l'aide d'une structure sacrificielle, créant ainsi des chemins plus directs pour les ions. Ce travail vise à développer une méthode plus abordable permettant d'améliorer le transport de masse du lithium dans les batteries, comparable ou supérieure à la technique de réorientation du graphène par champ magnétique.

Le chapitre offre une exploration approfondie du processus de fabrication des nanopores alignés, mettant en évidence son potentiel pour améliorer l'efficacité globale de l'électrode en éliminant les chemins tortueux. En incorporant des nanopores alignés dans l'architecture de l'électrode, l'objectif est d'atteindre un transport de masse amélioré grâce à une méthode plus simple et plus économique que celle basée sur le champ magnétique.

Pour réaliser cela, nous avons mis en œuvre une structure sacrificielle d'oxyde métallique recouvert de nanoparticules magnétiques afin de contrôler l'orientation des nanopores lors de leur formation. L'élimination ultérieure de la structure permet d'obtenir des nanopores alignés de manière précise.

Cette approche présente plusieurs avantages par rapport aux techniques traditionnelles de fabrication de nanopores. Elle est plus simple à mettre en œuvre et plus économique. De plus, elle permet de créer des nanopores avec un meilleur contrôle de leur orientation et une plus grande précision.

Les nanopores alignés ont le potentiel d'améliorer considérablement les performances des batteries. Ils peuvent contribuer à réduire la résistance interne des batteries, augmenter leur puissance de sortie et prolonger leur durée de vie. Ce travail constitue une avancée importante dans le développement de batteries plus performantes.

Une nouvelle technique d'évaluation de la tortuosité des électrodes est introduite, reposant sur l'utilisation de la fluorescence des rayons X (XRF) pour analyser le gradient de concentration à l'intérieur de chaque électrode. Reconnaisant le rôle critique de la tortuosité dans l'évaluation des performances de l'électrode, cette méthode permet une analyse approfondie. Elle éclaire l'impact des modifications de la structure physique sur le transport de masse et l'électrochimie des batteries

L'objectif est de trouver des solutions plus économiques et plus faciles à mettre en œuvre pour améliorer le transport de masse dans les électrodes, notamment par la fabrication d'électrodes à faible tortuosité à l'aide d'un gabarit sacrificiel. Cette méthode permet de fabriquer des électrodes plus épaisses avec une densité de puissance plus élevée.

4.1 Synthèse et caractérisation de nanofils de MgO

Notre enquête a débuté par la minutieuse synthèse de nanofils de MgO à travers la méthode de précipitation, impliquant la réaction de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Hadi et al, 2015). La composition chimique de la poudre synthétisée a été évaluée par Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (Figure 4.1).



Figure 4.1 Composition chimique des nanofils de MgO synthétisés par Spectromètre à Dispersion d'Énergie

Les spectres obtenus ont révélé des pics proéminents correspondant au magnésium et à l'oxygène, confirmant la composition élémentaire du MgO. Une petite quantité de cuivre a été détectée à l'intérieur de l'échantillon, ce qui pourrait être lié aux particules résiduelles du collecteur de courant pendant la délamination.

Le rapport d'intensité entre le pic d'oxygène et celui de magnésium dans l'analyse EDS est de 1:2, ce qui suggère la présence potentielle de composants supplémentaires dans les nanofils de MgO synthésés. Ce phénomène pourrait être attribué à divers facteurs introduits pendant le processus de synthèse, tels que les résidus de $(\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$, qui ont augmenté la stœchiométrie de l'oxygène par rapport au magnésium (Singh et al, 2021).

Afin de dévoiler la morphologie complexe des nanofils de MgO synthésés, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée, comme illustré dans la Figure 4.2-a.

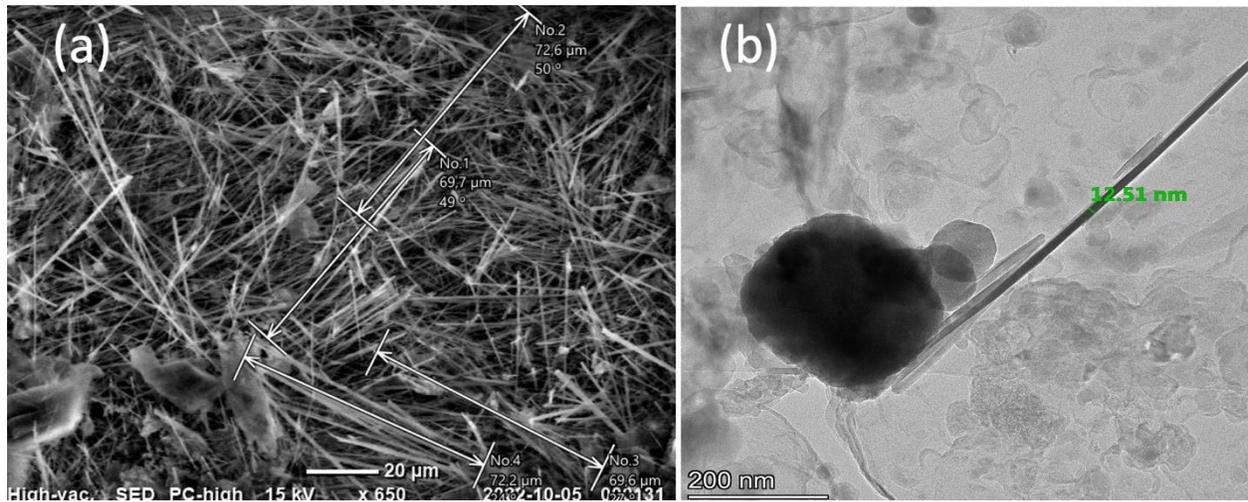


Figure 4.2 a) Évaluation de la taille et de la largeur des nanofils de MgO synthésés par Microscopie électronique à balayage (MEB) et b) Image MET des nanofibres de MgO revêtues de nanoparticules d'oxyde de fer.

Les images capturées mettent clairement en évidence la formation de nanofils, avec la taille moyenne d'environ 70 microns, obtenue à partir de la mesure de 20 nanofils par le logiciel intégré au microscope électronique à balayage (SEM). Dans la figure 4.2.b, nous évaluons le diamètre des nanofils par MET. Les nanofils synthétisés avaient un diamètre de 12 nm et étaient revêtus de nanoparticules d'oxyde de fer. On observe également que ces nanoparticules sont connectées au nanofil par physisorption. Il s'agit d'une interaction physique faible qui se produit entre les deux matériaux due aux forces de van der Waals. Fait intéressant, malgré la nature faible de la physisorption, l'analyse MET montre que les nanoparticules restent attachées aux nanofils même après un processus de lavage.

4.2 Fabrication du structure sacrificielle à l'intérieur de l'électrode

Jusqu'à cette étape, nous avons réussi à synthétiser avec succès des nanofils de MgO revêtus d'oxyde de fer qui réagissent au champ magnétique. Dans la deuxième étape, nous devons incorporer ces fibres alignées au collecteur de courant à l'intérieur de l'électrode.

La Figure 4.3(a) dévoile des images de MET montrant des nanofils de MgO agglomérés ornés de nanoparticules d'oxyde de fer. Le revêtement délibéré est évident dans la juxtaposition de particules magnétiques le long des surfaces des nanofils. De manière significative, l'adhérence persistante de ces nanoparticules, observable après plusieurs cycles de lavage, souligne la durabilité du revêtement, une caractéristique essentielle pour assurer la longévité de la réactivité magnétique.

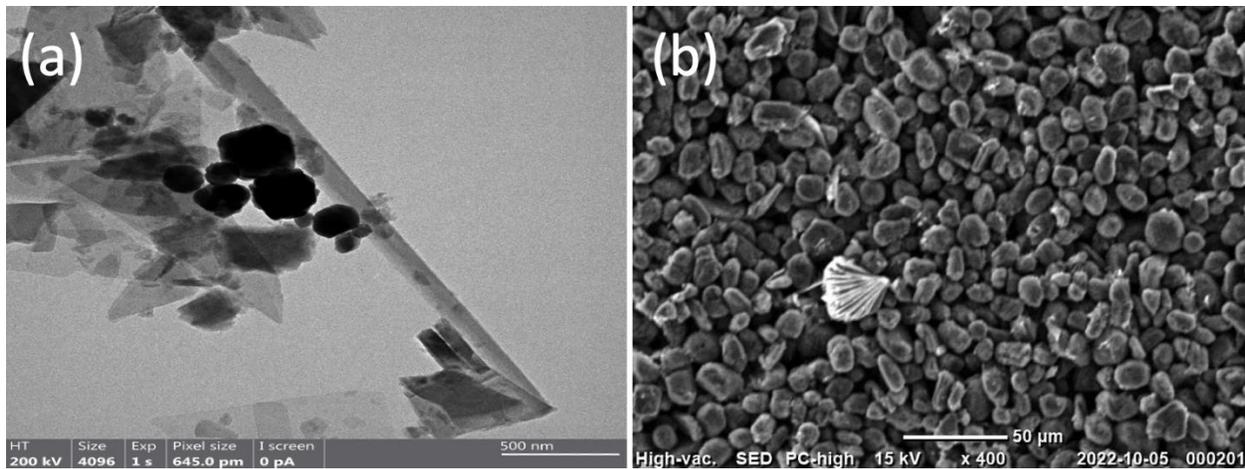


Figure 4.3 (a) Les images de microscopie électronique à transmission (MET) révèlent des nanofils de MgO agglomérés recouverts de nanoparticules d'oxyde de fer. Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'agrégation de nanofibres de MgO incorporées dans l'électrode de batterie au lithium-ion

Les nanofils ont ensuite été incorporés dans la pâte et l'électrode a été coulée à l'aide d'une racle. La figure 4.3.b montre la morphologie de l'électrode séchée sous champ magnétique vertical. La figure montre une image MEB révélatrice de l'agrégation des nanofils à l'intérieur de l'électrode de batterie au lithium-ion. L'influence du champ magnétique pendant la fabrication de l'électrode est évidente dans l'alignement perpendiculaire des nanofils à la surface de l'électrode. L'influence du champ magnétique pendant la fabrication de l'électrode devient apparente dans l'alignement perpendiculaire du nanofils à la surface de l'électrode.

Il est important de noter que ce nanofil agit comme une plaque tournante centrale, ancrant de nombreux nanofils agglomérés, résultant en des structures avec un diamètre de 5 microns. Cette orientation contrôlée à l'intérieur de l'électrode jette les bases pour l'amélioration ultérieure de la dynamique de transport de masse.

4.3 Fabrication de nanopores à l'intérieur de l'électrode

Après avoir réussi à incorporer la structure sacrificielle dans l'électrode perpendiculairement au collecteur de courant, nous l'avons retirée en la dissolvant dans un solvant, suivant le processus de retrait du gabarit décrit dans le chapitre 2. La Figure 4.4 compare la morphologie des électrodes conventionnelles avec celle de l'électrode modifiée avec des nanofils alignés perpendiculairement après le retrait du gabarit. Les deux

électrodes présentent une morphologie similaire. Une électrode anodique conventionnelle dans une batterie lithium-ion est constituée de particules de graphite dense d'une taille d'environ 8 microns, sans pores. Cependant, dans l'électrode modifiée avec des nanofils alignés perpendiculairement, on observe l'apparition de quelques pores d'une taille d'environ 5 microns. Nous attribuons cela à la séparation des agrégats de nanofils, comme le montre la Figure 4.3. Toutefois, en raison des limites de résolution du MEB utilisé dans ce projet, nous n'avons pas pu observer la formation de pores de taille inférieure à 5 microns

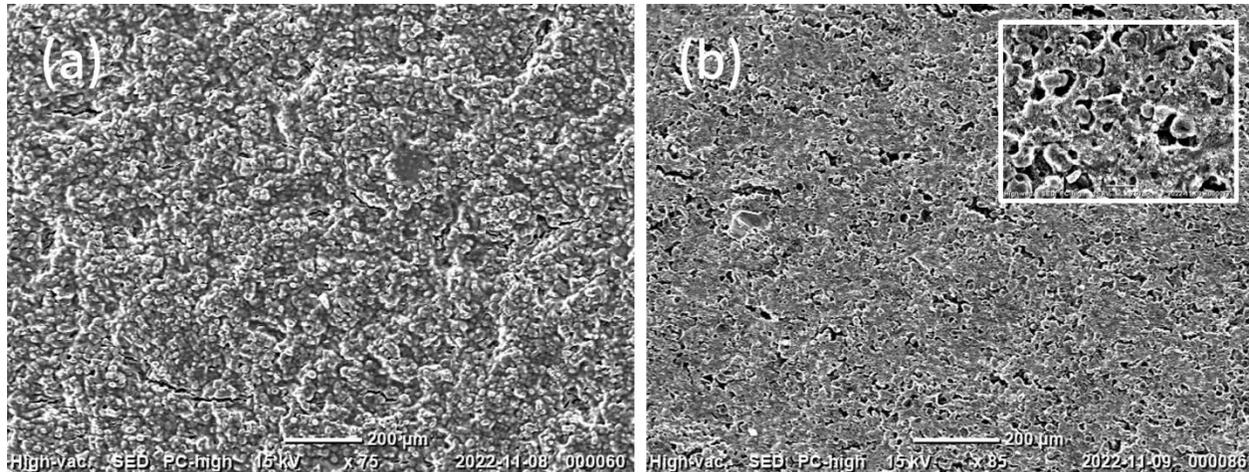


Figure 4.4 (a) Électrode de batterie conventionnelle (b) morphologie de l'électrode modifiée après le retrait des nanofils de MgO alignés.

La comparaison entre la Figure 4.4 et 4.4b met en évidence les modifications de surface distinctes induites par notre traitement, la figure 4.4b à haute résolution révélant la formation de petits pores laissés après le retrait de la structure sacrificielle de l'électrode. Ces modifications indiquent un potentiel d'amélioration de la dynamique du transport de masse au sein de l'électrode de batterie lithium-ion.

4.4 Évaluation électrochimique

Pour évaluer l'impact de la structure modifiée sur le transport de masse, nous avons fabriqué deux batteries en utilisant deux types d'électrodes (Figure 4.5a,b). Le premier type d'électrode est une électrode standard composée de graphite, de liant et de noir de carbone. Pour le deuxième type d'électrode, nous avons incorporé des nanofils de MgO sans appliquer de champ magnétique, puis nous avons retiré le support. Nous n'avons observé aucun changement significatif de capacité dans les échantillons où aucun champ magnétique n'a été appliqué à l'électrode.

Par conséquent, les résultats observés sont logiques et correspondent à nos attentes. Cela est d'autant plus vrai que la porosité totale calculée pour les deux électrodes était très similaire, avec une augmentation de 7% pour l'électrode modifiée par rapport à l'électrode conventionnelle (38 % contre 45 %). Étant donné que la porosité joue un rôle crucial dans le transport de masse des ions lithium à l'intérieur de l'électrode, la similitude observée dans la porosité explique en grande partie l'absence de changement significatif de capacité entre les deux types d'électrodes.

Par la suite, nous avons utilisé les électrodes séchées sous champ magnétique et les avons comparées à une électrode de référence présentant des canaux isotropes en termes de performance. La Figure 4.5a évalue la distribution spécifique de charge des électrodes conventionnelles par rapport à l'électrode modifiée sous l'influence d'un champ magnétique.

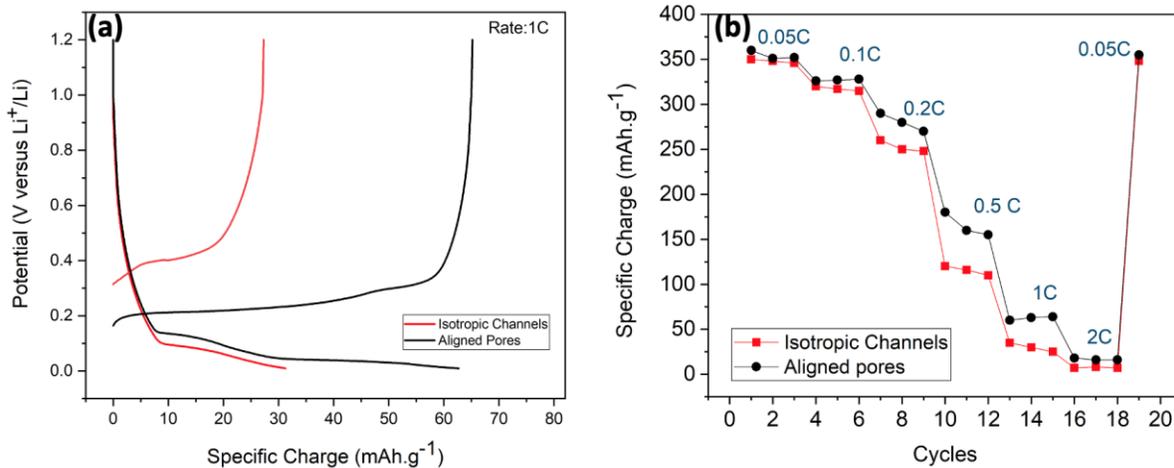


Figure 4.5 . a) Comparaison des profils de charge-décharge de l'électrode modifiée par alignement de nanofils sous champ magnétique par rapport aux électrodes conventionnelles à un taux de décharge de 1C. b) Cycles de décharge à différents taux de C.

Comme on peut le voir dans la Figure 4.5, il existe une différence notable dans la charge spécifique de l'anode de la batterie basée sur des pores alignés (60 mAh/g), par rapport à l'électrode conventionnelle avec des pores isotropes (30 mAh/g). À des taux de charge/décharge plus lents dans les batteries, l'impact de la tortuosité devient négligeable en raison de la prédominance du transport ionique dominé par la diffusion (Nemani et al, 2015). Les taux plus lents offrent aux ions davantage de temps pour se diffuser à travers la structure poreuse de l'électrode, minimisant ainsi les contraintes posées par les chemins

tortueux. Une polarisation réduite, des gradients de concentration réduits et une surtension minimisée contribuent également à l'influence atténuée de la tortuosité. La distribution uniforme des ions et l'accessibilité améliorée de l'électrolyte à des taux plus lents compensent les chemins sinueux, assurant aux ions d'atteindre les sites actifs sans obstacle significatif. Dans ce régime, les processus électrochimiques dépendent davantage du temps, permettant une diffusion ionique efficace et rendant la contribution de la tortuosité moins prononcée, conduisant finalement à une performance de batterie plus efficace (Perry et al 2021). À des taux de décharge très élevés (par exemple, 2C), les limitations cinétiques dominent et peuvent masquer les effets de la structure de l'électrode sur la capacité (Tian et al, 2020). Dans ce régime, la vitesse de diffusion des ions lithium devient le facteur limitant principal. Même si la modification de la structure de l'électrode améliore potentiellement la diffusion ionique, l'effet peut être atténué par la demande extrêmement élevée en ions lithium à de tels taux. De plus, les processus d'insertion et d'extraction du lithium deviennent rapides, et les différences subtiles entre les structures d'électrodes peuvent ne pas avoir le temps de se manifester de manière significative sur la capacité.

Cette augmentation substantielle de la charge spécifique à 1C pour l'anode avec des pores alignés souligne l'efficacité de notre technique de fabrication d'électrode modifiée. Grâce aux pores alignés créés sous champ magnétique, la tortuosité est réduite et le transport de masse est amélioré, ce qui se traduit par une performance électrochimique doublée. Cet accroissement s'explique par la diminution de la résistance ionique à l'intérieur de l'électrode (Figure 4.5).

L'efficacité coulombienne a été mesurée en divisant la capacité de charge par la capacité de décharge, et nous avons observé une efficacité de 98 % maintenue pour les deux électrodes après le retrait du matériau sacrificiel, soulignant l'efficacité du processus de fabrication pour éliminer tout résidu persistant. En effet, la présence de résidus pourrait perturber le transport des ions lithium et entraver la performance électrochimique (Bielefeld et al., 2022). Cette réalisation est cruciale car elle garantit que les électrodes modifiées maintiennent leurs performances électrochimiques sans interférence de composants résiduels..

La prochaine étape consiste à optimiser la quantité de nanofils à l'intérieur de l'électrode, une mesure indispensable pour améliorer les performances globales et l'efficacité des dispositifs électrochimiques. Les nanofils de MgO, agissant comme guide structurel lors de la fabrication de l'électrode, influencent considérablement l'architecture poreuse de celle-ci. Cela permet de maximiser la surface disponible,

d'améliorer l'accessibilité de l'électrolyte et, en fin de compte, d'accroître les performances électrochimiques.

À travers une variation systématique des pourcentages de MgO de 1% à 15% (en masse), une croissance constante et proportionnelle de la capacité de l'électrode a été révélée (Figure 4.6). L'observation de cette linéarité suggère que le retrait du gabarit sacrificiel favorise la formation de pores à l'intérieur de l'électrode. Ces pores facilitent le transport efficace des ions lithium, expliquant l'amélioration continue des performances.

De manière cruciale, l'amélioration des performances de l'électrode se poursuit de façon constante jusqu'à une charge de gabarit de 15 %, soulignant la fiabilité et la régularité de l'accroissement de sa capacité

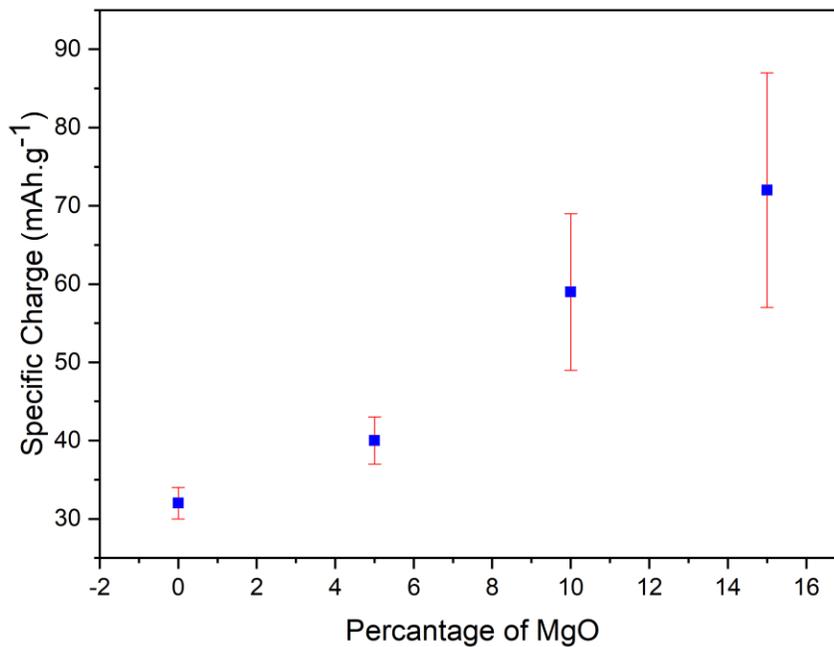


Figure 4.6 Corrélation entre le contenu du gabarit et la capacité de l'électrode.

Malheureusement, nos efforts pour dépasser une teneur en gabarit de plus de 15 pour cent à l'intérieur de l'électrode ont été entravés par une augmentation notable de l'écart-type à travers plusieurs mesures.

Cette variabilité accrue peut être attribuée à la persistance du gabarit sacrificiel en tant qu'impureté à l'intérieur de l'électrode. Même après des tentatives de retrait, la persistance du gabarit résiduel pourrait introduire des incohérences dans la composition de l'électrode, entraînant des écarts types plus importants dans les valeurs mesurées.

4.5 Éluclidation du transport de masse dans l'anode à faible tortuosité

Évaluer le gradient de concentration des ions lithium dans les électrodes des batteries lithium-ion est une tâche complexe en raison de la structure poreuse des électrodes. Le principal défi dans l'étude des batteries lithium-ion (LIB) réside dans la compréhension des gradients de concentration formés dans les particules des électrodes et dans la solution électrolytique. Ces gradients, influencés par l'intercalation du Li^+ dans les matériaux actifs et contrebalancés par les processus de transport de masse, augmentent la résistivité de l'électrolyte, générant des surtensions qui réduisent la capacité de la cellule et peuvent même entraîner la précipitation de sel, ce qui diminue la durée de vie de la batterie. Ces effets sont amplifiés à haute densité de courant, soulignant les limites de performance énergétique des électrodes épaisses et denses.

Les chercheurs cherchent à optimiser l'équilibre entre la densité énergétique et la performance en ajustant des paramètres tels que la densité de l'électrode, sa porosité, la teneur en additifs, et l'épaisseur. Cependant, l'absence de preuves expérimentales directes sur les gradients de concentration en phase solution complique la validation des modèles de batteries et l'optimisation des composites d'électrodes. Bien que les simulations par éléments finis soient utilisées pour prédire ces comportements, les modèles macro-homogènes et microstructuraux simplifient trop le système ou sont coûteux en termes de calculs.

Malgré les avancées récentes grâce à des techniques opérando telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie à transmission par rayons X (STXM), et la radiographie par neutrons pour étudier les gradients de concentration intraparticulaires, les gradients en phase solution au sein des pores des électrodes restent mal compris. Les techniques comme la RMN et l'IRM à résolution spatiale ont des limitations en raison du paramagnétisme et de la microstructure complexe des électrodes, ainsi que de leur conductivité électronique significative.

Pour relever ces défis, cette étude introduit la fluorescence X opérando (XRF) comme nouvelle méthodologie pour mesurer les concentrations en phase solution de manière spatialement résolue dans les électrodes et les séparateurs des LIB. Cette technique surmonte les limites des autres méthodes spectroscopiques, offrant une meilleure compréhension des gradients de concentration dans des environnements difficiles.

4.5.1 Contexte

Dans les batteries lithium-ion, le suivi de la concentration de Li^+ dans les matériaux d'électrode est essentiel pour comprendre la dynamique du transport des ions, notamment lors des cycles de charge et de décharge. Cependant, la détection directe de Li^+ par fluorescence X (XRF) est difficile en raison de son faible numéro atomique ($Z < 11$), ce qui entraîne des émissions $K\alpha$ à faible énergie ainsi qu'une tendance à l'émission d'électrons Auger. Ces limitations rendent la détection de Li^+ peu fiable via les méthodes conventionnelles de XRF.

Pour contourner ce problème, j'ai utilisé une approche indirecte en suivant les anions d'électrolyte contenant des éléments plus lourds, en particulier le sel LiAsF_6 . Dans cette méthode, la concentration de Li^+ dans l'anode en graphite a été déduite en mesurant la concentration de l'anion AsF_6^- . Cette approche tire parti de la neutralité de charge en solution, où l'équivalence stœchiométrique entre les cations (Li^+) et les anions (AsF_6^-) permet de calculer la concentration de Li^+ , même à des niveaux aussi bas que μM .

L'utilisation du LiAsF_6 a offert des avantages significatifs par rapport au sel plus courant LiPF_6 . Le pic $K\alpha$ de l'arsenic (As) à haute énergie de 10,54 keV a considérablement amélioré le rapport signal/bruit, ce qui a rendu cette méthode plus adaptée à la détection des gradients de concentration dans mon système. De plus, l'anion AsF_6^- a permis d'éviter les interférences avec les émissions $K\alpha$ du phosphore (P) provenant du LiFePO_4 (LFP), un matériau cathodique couramment utilisé, qui auraient autrement compliqué les mesures. Il est également important de noter que l'anion AsF_6^- présente des propriétés de transport similaires à celles de PF_6^- dans les solvants carbonatés, garantissant que les gradients de concentration mesurés sont représentatifs des conditions réelles de la batterie.

La grande taille du faisceau de rayons X ($> 2 \mu\text{m}$) a permis de maintenir l'appariement ionique 1:1 entre Li^+ et AsF_6^- , même si la structure de solvatation de Li^+ peut être perturbée lors de l'intercalation dans le graphite. Cela m'a permis de cartographier avec précision le gradient de concentration de Li^+ au sein de l'anode en graphite pendant le processus de cyclage.

4.5.2 Évaluation électrochimique de la batterie avec LiAsF_6

Afin de garantir que l'électrolyte nouvellement formulé n'entrave pas le transport de masse par des réactions secondaires indésirables, telles que le dépôt de lithium, nous avons procédé à la fabrication de deux batteries. Une batterie présentait une électrode avec des pores alignés, tandis que l'autre avait une orientation aléatoire des particules, reflétant la configuration couramment trouvée dans les batteries commerciales.

L'électrolyte utilisé était un mélange de 1 M de LiAsF_6 dissous dans EC/DMC (carbonate d'éthylène/diméthyl carbonate). Nous avons ensuite examiné méticuleusement les caractéristiques électrochimiques de ces électrodes lors d'une décharge galvanostatique initiale à 0,2C (Figure 4.7). Ce faible courant a été choisi délibérément pour permettre la formation complète d'une couche d'interface électrolyte solide (SEI) stable avant de passer à des vitesses de décharge plus élevées. Cette formation complète de la couche SEI minimise les variations de la couche SEI qui pourraient potentiellement affecter les propriétés de transport de masse étudiées lors des mesures ultérieures par rayonnement synchrotron.

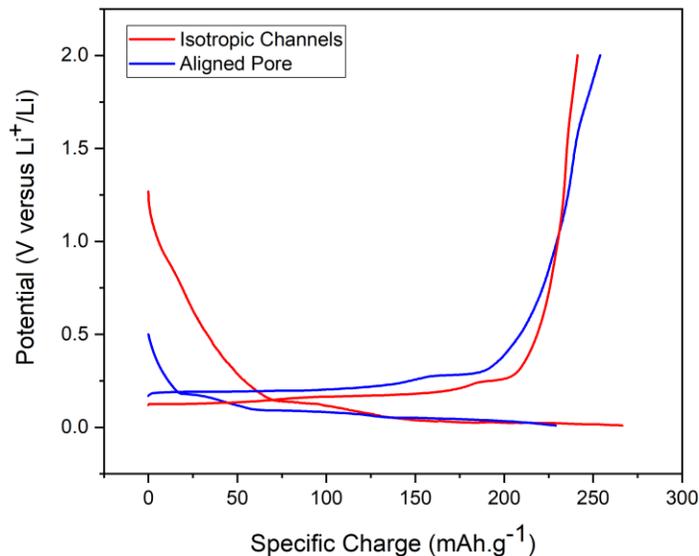


Figure 4.7 Comparaison des profils de charge-décharge de l'électrode modifiée par rapport aux électrodes conventionnelles à un taux de décharge de 1C avec LiAsF₆ dans un électrolyte EC:DMC en ratio 1:1.

Étonnamment, à un taux de décharge de 0,2C, les deux électrodes (à pores alignés et à pores aléatoires) ont affiché des performances comparables à celles des batteries utilisant l'électrolyte LiPF₆ (1 M) conventionnel. Ce résultat est inattendu car la présence d'arsenic dans le nouvel électrolyte à base de LiAsF₆ pouvait potentiellement nuire aux performances des électrodes. Cette observation suggère une compatibilité surprenante du nouvel électrolyte avec nos matériaux d'électrode pour les mesures in-operando

4.6 Montage et balayage de ligne

Pour suivre efficacement la concentration de lithium dans l'électrode, une swage spécialisée a été conçue spécifiquement à des fins expérimentales. La conception innovante de la cellule comprend une tranchée située au centre, mesurant 0,5 cm de large, qui sert de fenêtre d'observation. Cette tranchée est soigneusement usinée dans une structure en polyéther éther cétone (PEEK), avec une épaisseur de paroi de 200 à 220 μm , garantissant une durabilité optimale et une résistance chimique pendant le fonctionnement de la batterie.

Lors de l'assemblage, une attention particulière est accordée à l'alignement de l'électrode positive et du séparateur avec la fenêtre de la tranchée, comme illustré dans la Figure 2.7. Cet alignement précis est crucial pour faciliter des observations et des mesures exactes au sein de la cellule, permettant ainsi une analyse approfondie des processus électrochimiques qui se produisent pendant le fonctionnement de la batterie.

Après avoir monté la cellule de fluorescence X (XRF) perpendiculairement au faisceau de rayons X incident, des scans verticaux par XRF ont été réalisés du collecteur de courant au séparateur, comme illustré dans la Figure 4.8. Ces scans ont été effectués par incréments de 10 μm sur une durée totale de 150 secondes à la tension de circuit ouvert (OCV). Les émissions $K\alpha$ du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du fer (Fe) ont été surveillées pour identifier les composants respectifs : le collecteur de courant en acier, l'électrolyte et graphite.

Les résultats ont révélé une diminution nette de l'intensité d'émission de Cr, accompagnée d'une augmentation correspondante des émissions d'As, indiquant que le faisceau de rayons X avait traversé le collecteur de courant pour atteindre l'électrode. De plus, une baisse du signal de Fe a permis de délimiter clairement la position du séparateur au sein de la structure de la cellule.

La résolution temporelle de ce dispositif expérimental est contrainte par la longueur profilée, d'environ 1 mm, ainsi que par le temps de séjour à chaque point d'échantillonnage, fixé à 1 seconde. Ces deux paramètres peuvent être optimisés pour améliorer la résolution et la précision des scans XRF, ce qui pourrait renforcer la compréhension de la distribution des matériaux et des interactions au sein des cellules de phosphate de fer lithium.

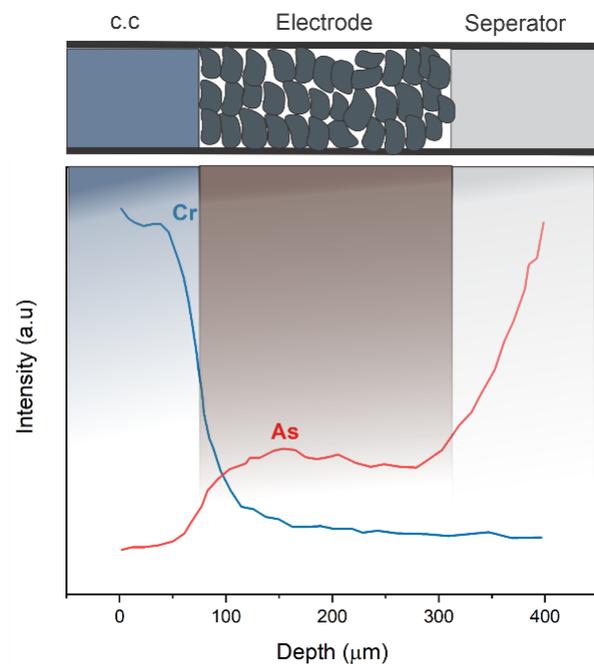


Figure 4.8 Représentation schématique de la disposition de la cellule, illustrant la position du ressort, de l'électrode en graphite, du séparateur en fibre de verre et des autres composants par rapport au faisceau.

Avec cette expérience, nous pouvons précisément concentrer nos efforts de balayage sur la région d'intérêt, qui concerne spécifiquement la concentration d'arsenic uniquement dans l'électrode. Cette approche ciblée nous permet d'isoler efficacement et d'analyser la distribution de l'arsenic dans le matériau de l'électrode, améliorant ainsi notre compréhension de son comportement et de ses interactions au sein du système.

Pour convertir l'intensité $K\alpha$ de l'arsenic (As) en une concentration absolue d'ions lithium (Li^+), les valeurs $K\alpha$ de l'As sont normalisées par rapport à la réponse obtenue pendant la période de repos initiale. Au cours de cette période de repos, la concentration de l'hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$) est connue pour être de 1 M. Ce processus de normalisation établit un point de référence, permettant une quantification précise de la concentration de Li^+ en fonction des émissions $K\alpha$ détectées.

Dans la phase suivante, nous établissons une relation entre l'intensité de crête et la concentration en utilisant une méthode basée sur l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est atteint à la tension de circuit ouvert (OCV) (del Olmo et al, 2021). L'intensité générée à l'OCV est directement proportionnelle à

la concentration de sel de lithium (del Olmo et al, 2021). . Cette relation est justifiée par le fait que, à l'OCV, des réactions électrochimiques minimales se produisent dans l'électrode. Par conséquent, l'intensité mesurée reflète principalement les propriétés intrinsèques du matériau, y compris la concentration des ions lithium.

La Figure 4.9 illustre le processus de calibration de l'intensité de crête à la concentration de référence à l'OCV dans toute la structure de l'électrode. Après 18 scans de l'électrode à l'OCV, la méthode a présenté un taux d'erreur de seulement 7 %, considéré comme acceptable pour nos mesures (principalement attribuable à la variabilité de la mesure d'intensité).

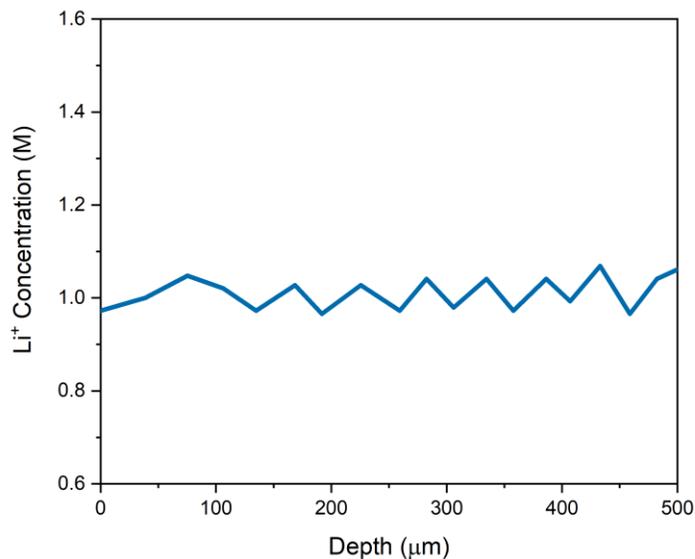


Figure 4.9 Calibration de l'intensité de crête à la concentration de référence en lithium à la tension de circuit ouvert (OCV)

À la tension de circuit ouvert (OCV), un état d'équilibre électrochimique critique s'établit dans les systèmes de batteries lithium-ion. À ce stade, le potentiel chimique des ions lithium dans l'électrode s'aligne étroitement avec celui de l'électrolyte, ce qui entraîne l'absence de flux de courant net. Cette condition d'équilibre permet un taux équilibré d'insertion et d'extraction des ions lithium à l'interface électrode-électrolyte, menant à une concentration de lithium relativement uniforme dans toute l'électrode.

Cette distribution uniforme est essentielle pour optimiser les performances et la stabilité de la batterie, car elle garantit qu'il n'y a pas de gradients significatifs qui pourraient provoquer une déplétion ou une accumulation localisée des ions lithium. De telles inégalités peuvent avoir des effets néfastes sur l'efficacité et la longévité de la batterie.

De plus, l'intensité du courant mesurée à l'OCV reste constante, indiquant que peu de réactions électrochimiques se produisent à cette tension. Cette stabilité non seulement confirme l'équilibre du système, mais établit également une relation fiable entre l'intensité de courant de crête et la concentration de sel de lithium. En renforçant la base théorique de cette relation, nous augmentons la fiabilité de nos résultats expérimentaux.

4.7 Analyse de l'impact du temps sur le gradient concentration

Afin d'étudier l'impact de la tortuosité sur le gradient de concentration des ions lithium au sein de l'électrode, nous avons utilisé une configuration de cellule de type Swagelok avec deux électrodes différentes. Chaque cellule a été remplie d'un électrolyte contenant du LiAsF₆, ce qui nous a permis de suivre la distribution des ions lithium de manière indirecte en mesurant la concentration d'arsenic (As) par fluorescence X (XRF). En appliquant un courant constant aux deux cellules, nous avons manipulé le gradient de concentration au fil du temps, induisant ainsi le déplacement des ions lithium à travers l'électrode.

Des études antérieures ont rapporté la nature hétérogène des gradients de concentration au sein des électrodes poreuses, en particulier dans les systèmes à haute tortuosité. Pour tenir compte de cette variabilité, nous avons sélectionné deux balayages identiques (Balayages 50 et 70), les positionnant au même endroit à l'intérieur de l'électrode afin de minimiser les biais de position et de permettre une comparaison plus directe de la distribution des ions lithium. Cette approche nous a permis de réduire la variabilité introduite par la distribution hétérogène des ions et d'isoler les effets de la tortuosité sur la résistance ionique pour les deux électrodes.

La Figure 4.10 présente une comparaison des profils de concentration résultants (concentration en lithium en fonction de la position au sein de l'électrode) pour les structures à pores alignés et à distribution de

pores isotropes. Avant l'application du courant, la concentration uniforme sur toute l'électrode indique une concentration constante en lithium de 1 M (molaire). Cependant, le gradient de concentration change significativement dès que le processus de lithiation de l'anode commence avec un courant de 3,97 mA.

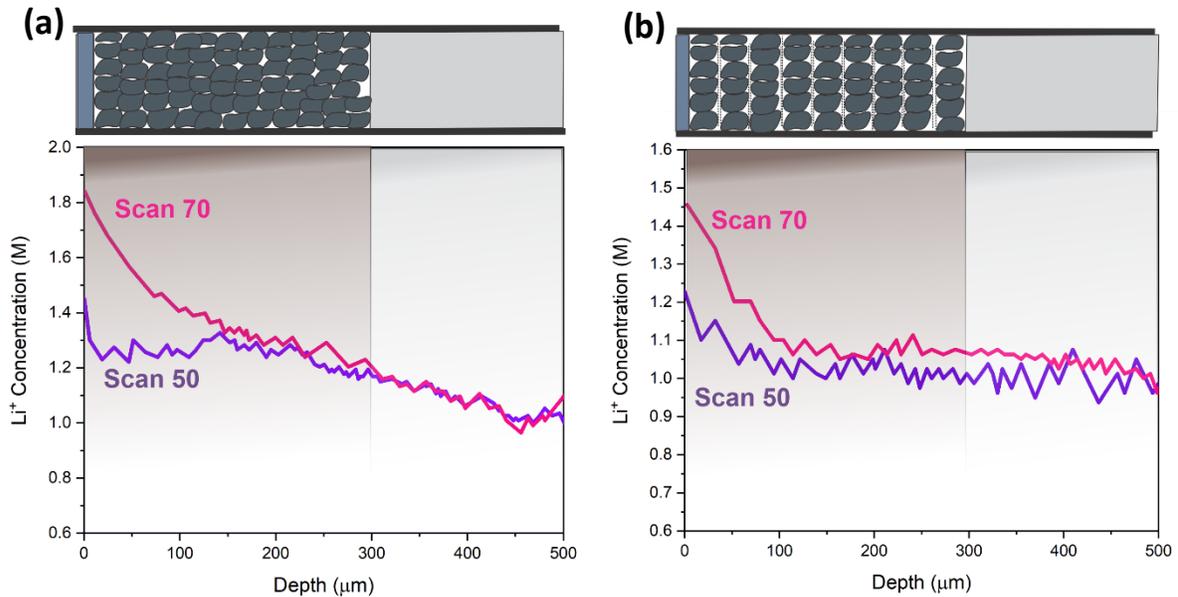


Figure 4.10 Gradient de concentration du lithium dans les électrodes a) conventionnelles b) avec des nanopores alignés

Les deux électrodes ont été examinées dans des conditions de balayage rigoureusement identiques. En comparant les résultats des balayage 50 et 70, nous pouvons observer l'impact du temps sur le gradient de concentration à l'intérieur des électrodes.

Pour l'électrode conventionnelle, le gradient de concentration est passé de 1,4 M à la balayage 50 à 1,8 M à la balayage 70. Cette augmentation significative indique une accumulation progressive de lithium à l'intérieur de l'électrode pendant la charge.

En revanche, l'électrode à pores alignés a montré une augmentation plus faible, passant de 1,2 M à la balayage 50 à 1,4 M à la balayage 70. Cette observation suggère que la structure poreuse alignée influence la diffusion des ions lithium, limitant ainsi leur accumulation à l'intérieur de l'électrode.

Il est important de souligner que cette différence dans l'évolution du gradient de concentration ne peut être attribuée à la résistance électronique, car le matériau de l'électrode est identique dans les deux cas.

En conclusion, l'analyse des balayage 50 et 70 met en évidence l'impact du temps sur le gradient de concentration. La structure poreuse alignée semble limiter l'accumulation de lithium et influencer la dynamique de diffusion des ions.

les résultats de cette étude démontrent que la reformation de pores alignés dans l'électrode peut efficacement réduire le gradient de concentration et améliorer les performances des batteries lithium-ion. Cette découverte a des implications importantes pour la conception et le développement de batteries de nouvelle génération, plus efficaces et plus durables.

Finalement, nous avons conçu notre expérience pour surveiller en temps réel le gradient de concentration du lithium tout au long du cycle de charge et de décharge. Cela a été réalisé en configurant le faisceau pour effectuer des balayages de ligne ininterrompus. Le taux de balayage était de 0,2C. Pendant les processus de charge et de décharge, le faisceau a parcouru l'électrode, nous permettant de suivre les changements de concentration en lithium au fil du temps à chaque position dans l'électrode. La Figure 4.11 illustre l'évolution de l'inventaire de lithium (la quantité totale de lithium dans une région spécifique) en fonction du temps dans les électrodes avec une structure poreuse conventionnelle. Les axes x et y représentent respectivement le temps et l'inventaire de lithium à différentes positions dans l'électrode (comme illustré à la Figure 2.10).

la position 0 sur l'axe des y correspond à la base de l'électrode, tandis que la position 40 correspond au sommet de l'électrode. Ces positions se réfèrent au moment où le faisceau XRF rencontre l'électrode pour mesurer la concentration en ions lithium à l'intérieur. Cela permet de visualiser comment lithium varie à travers l'épaisseur de l'électrode pendant le cycle de charge et de décharge.

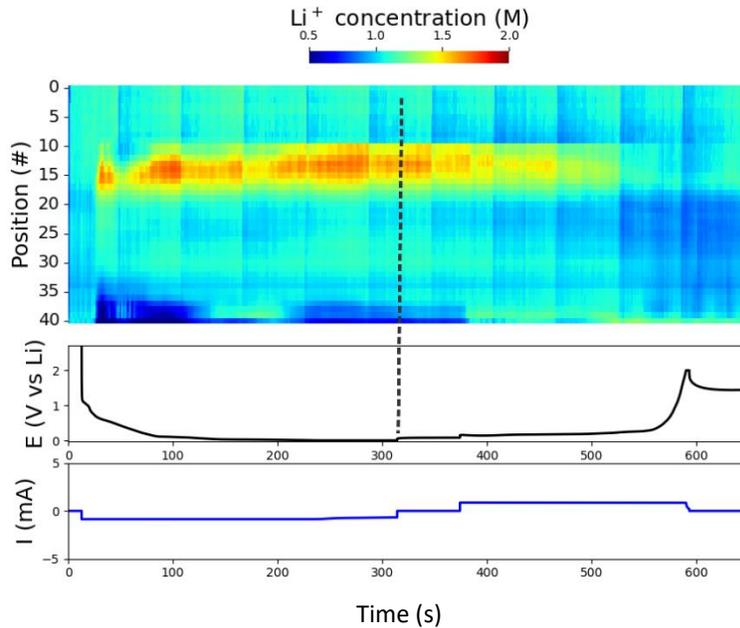


Figure 4.11 Quantité de lithium détectée dans l'électrode conventionnelle lors d'un cycle de charge et de décharge

Nos observations utilisant la technique XRF ont révélé une variation significative de la concentration en ions lithium au sein des électrodes à structure conventionnelle et à orientation aléatoire des particules. La concentration variait de 0,7 M à certains endroits jusqu'à 1,8 M à d'autres. Cette différence de concentration substantielle à travers l'électrode met en évidence un risque potentiel de dégradation de l'électrode et pourrait même conduire à des phénomènes plus graves.

La Figure 4.12 illustre le gradient de concentration du lithium dans les nanopores alignés. De manière similaire à l'électrode conventionnelle (Figure 4.11), le graphique montre une augmentation initiale de lithium ion pendant la charge, suivie d'un plateau, puis d'une diminution pendant la décharge. Cependant, comparée à l'électrode conventionnelle, l'évolution de l'inventaire en lithium dans l'électrode à pores alignés semble plus progressive, indiquant un gradient de concentration plus faible à l'intérieur de la structure poreuse.

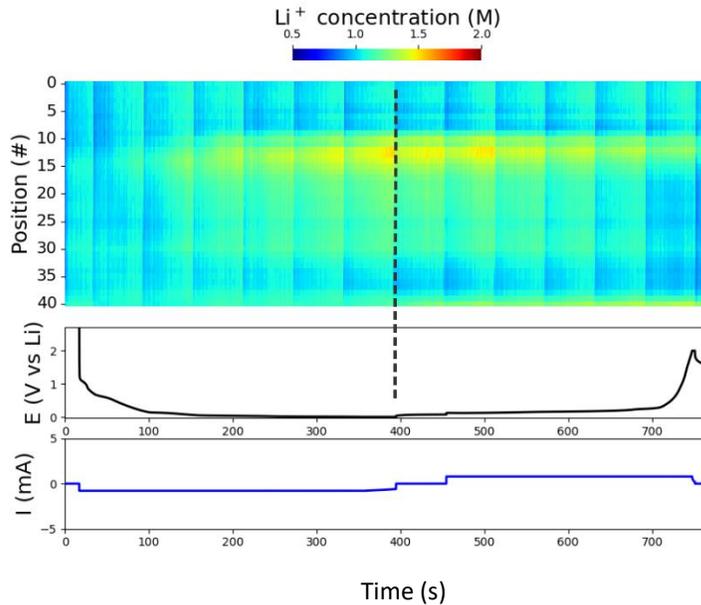


Figure 4.12 Quantité de lithium détectée dans l'électrode modifiée avec des pores alignés lors d'un cycle de charge et de décharge

Le plus faible gradient de concentration observé dans l'électrode à pores alignés peut être attribué à la présence de pores alignés. Contrairement à l'électrode conventionnelle avec un chemin plus tortueux, les pores alignés agissent comme des canaux directs pour le transport des ions lithium. Cela permet aux ions lithium de se déplacer plus librement dans toute la structure de l'électrode, réduisant les limitations de diffusion et le besoin d'un gradient de concentration prononcé pour entraîner le mouvement des ions.

4.8 Discussion

Un transport efficace des ions lithium (Li^+) au sein des électrodes de batterie est crucial pour un fonctionnement optimal. Pendant les cycles de charge et de décharge, les ions Li^+ sont insérés et extraits du matériau d'électrode. Cependant, le mouvement de ces ions n'est pas uniforme à travers la structure de l'électrode. Cette non-uniformité conduit à la formation de gradients de concentration, où la concentration d'ions Li^+ varie à travers l'électrode. Des gradients de concentration plus abrupts signifient une plus grande différence de concentration de Li^+ entre la surface et les régions intérieures.

Un facteur majeur qui entrave le transport efficace des ions Li^+ est la tortuosité. Les électrodes conventionnelles possèdent souvent une structure très tortueuse, caractérisée par un réseau de chemins

sinueux et tortueux pour les ions. Cette tortuosité crée un défi important pour la diffusion des Li^+ , conduisant à la formation de gradients de concentration plus abrupts car les ions peinent à pénétrer plus profondément dans l'électrode. Ces gradients plus abrupts nécessitent une force motrice plus importante pour surmonter les limitations de diffusion, ce qui entraîne des pertes d'énergie et nuit aux performances globales de la batterie.

Les structures à pores alignés offrent une solution prometteuse pour remédier aux limitations associées à la tortuosité. Contrairement aux électrodes conventionnelles, ces structures comportent des canaux relativement droits et bien définis, facilitant un chemin plus direct pour le transport des ions Li^+ . Cela présente plusieurs avantages :

- Réduction des limitations de diffusion: Les pores alignés offrent un passage direct aux ions Li^+ pour traverser la structure de l'électrode. Cela minimise les limitations de diffusion rencontrées par les ions, conduisant à un transport plus efficace et à des pertes d'énergie réduites pendant la charge et la décharge.
- Distribution uniforme des Li^+ : Le transport efficace facilité par les pores alignés favorise une distribution plus uniforme des ions Li^+ au sein de l'électrode. Cela permet une meilleure utilisation de l'ensemble du matériau d'électrode, ce qui peut conduire à une capacité de batterie accrue et à une meilleure délivrance de puissance.
- Réduction de la contrainte sur les électrodes: Des gradients de concentration plus abrupts peuvent induire une contrainte mécanique sur la structure de l'électrode pendant les cycles de charge et de décharge. Les pores alignés, avec leurs gradients plus faibles, contribuent à une réduction de la contrainte. Cela peut contribuer à une durée de vie plus longue et à une meilleure durabilité de la batterie.

Bien que la technique de scan XRF se soit avérée précieuse dans cette étude, les recherches futures pourraient bénéficier de l'emploi de techniques offrant une meilleure résolution spatiale pour les gradients de concentration au sein de nanopores individuels.

De plus, l'exploration de l'impact de la taille des pores, du rapport d'aspect et de la connectivité globale des pores sur les gradients de concentration et la cinétique de transport des Li^+ fournirait des informations précieuses pour optimiser la conception des structures à pores alignés. En outre, l'utilisation de techniques operando qui peuvent suivre ces changements pendant le fonctionnement réel de la batterie peut offrir des informations cruciales sur le comportement dynamique des ions Li^+ au sein de l'électrode dans des conditions de fonctionnement réalistes.

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons exploré l'influence de l'alignement par champ magnétique sur les propriétés structurales et électrochimiques des électrodes à base de graphite pour les batteries lithium-ion. En utilisant des techniques de diffraction des rayons X, nous avons quantifié l'orientation préférée des flocons de graphite dans la structure de l'électrode. Notre étude a révélé des différences significatives dans l'orientation et la morphologie des flocons de graphite entre les revêtements fabriqués avec et sans l'application d'un champ magnétique.

Grâce aux profils d'intensité azimutale obtenus à partir de la XRD, nous avons observé que la présence d'un champ magnétique entraînait une réorientation notable des flocons de graphite, entraînant un inclinaison moyenne de 31° par rapport au substrat. Cette réorientation a induit des distributions plus larges des valeurs d'inclinaison, indicatives d'un désordre rotationnel autour de l'axe c des feuilles de graphite. L'orientation préférentielle des flocons de graphite templée par le champ magnétique a été confirmée par l'analyse de l'intensité des réflexions du graphite par rapport à un standard interne de poudre de Si.

Des études morphologiques menées par microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé des différences distinctes dans la surface des électrodes entre les revêtements préparés avec et sans champ magnétique. Plus précisément, les électrodes alignées ont montré la formation de canaux larges de 10 à 15 μm en surface de l'électrode, suggérant une structure plus poreuse et interconnectée par rapport aux électrodes conventionnelles.

La porosimétrie par intrusion de mercure a fourni des informations sur la structure critique de percolation électrolyte/électrode. L'analyse a montré une augmentation significative du volume accessible des vides interparticulaires dans les électrodes alignées sous champ magnétique par rapport aux électrodes conventionnelles. Cette enlargement universelle des constrictions dans la structure de l'électrode, combinée à une meilleure tortuosité, est censée améliorer le transport ionique dans la batterie.

L'évaluation électrochimique a démontré des performances supérieures des électrodes alignées, notamment à des taux de charge élevés. À un taux de 1C, les électrodes alignées ont présenté une amélioration remarquable de 95% de la charge spécifique par rapport aux électrodes conventionnelles. De plus, l'analyse de la surtension a révélé des résistances réduites dans les électrodes alignées, indiquant une meilleure conductivité électronique et ionique.

L'importance du transport ionique a été soulignée par l'assemblage de batteries avec une concentration réduite en sel d'électrolyte, où les électrodes alignées ont systématiquement surpassé les électrodes conventionnelles. L'électrode alignée a présenté une capacité 1,9 fois supérieure à celle des électrodes conventionnelles à 1C, avec une excellente rétention de capacité sur 500 cycles.

Le chapitre 3 présente une approche novatrice pour la fabrication d'électrodes basées sur des nanopores alignés, visant à améliorer le transport de masse des ions lithium dans les batteries. L'objectif principal est d'optimiser la structure de l'électrode en créant des chemins plus directs pour les ions, afin d'améliorer l'efficacité des batteries lithium-ion. Cette approche vise à développer une méthode plus abordable et pratique, offrant des performances comparables voire supérieures à celles obtenues par la technique de réorientation du graphène par champ magnétique.

Le processus de fabrication des nanopores alignés a été étudié en détail, mettant en évidence son potentiel pour améliorer l'efficacité globale de l'électrode en éliminant les chemins tortueux. En incorporant ces nanopores alignés dans la structure de l'électrode, l'objectif est d'obtenir un transport de masse amélioré grâce à une méthode plus simple et économique que celle basée sur le champ magnétique.

Une méthode de synthèse et de caractérisation des nanofils de MgO a été développée, avec une analyse approfondie de leur composition chimique et de leur morphologie. L'incorporation de ces nanofils dans l'électrode a été réalisée avec succès, avec une attention particulière à leur alignement perpendiculaire dans la structure de l'électrode.

Le retrait du structure sacrificiel a été effectué pour créer les nanopores alignés à l'intérieur de l'électrode. Les caractéristiques morphologiques des électrodes modifiées ont été comparées à celles des électrodes conventionnelles, mettant en évidence les modifications induites par l'ajout de nanopores alignés.

L'évaluation électrochimique a révélé des performances améliorées des électrodes avec nanopores alignés, en particulier à des taux de charge élevés. La capacité spécifique a été doublée dans les batteries utilisant des électrodes avec des nanopores alignés par rapport aux électrodes conventionnelles, soulignant l'efficacité de cette approche pour améliorer le transport de masse. De plus, une efficacité coulombienne élevée a été maintenue pour les deux types d'électrodes, soulignant la fiabilité du processus de fabrication.

L'évaluation électrochimique réalisée avec l'électrolyte LiAsF_6 a montré une performance comparativement comparable à celle de l'électrolyte LiPF_6 conventionnel, soulignant la robustesse et l'adaptabilité de notre approche. De plus, notre analyse par balayage linéaire a fourni des informations précieuses sur la distribution spatiale des ions lithium dans les structures des électrodes, éclairant l'influence de l'alignement des pores sur les gradients de concentration.

Le processus de calibration a établi une relation quantitative fiable entre l'intensité du pic XRF et la concentration de sel de lithium, particulièrement remarquable à la tension de circuit ouvert (OCV), où des réactions électrochimiques minimales se produisent. Cette méthodologie de calibration jette des bases solides pour les futures études visant à quantifier la concentration en ions lithium dans différentes configurations d'électrodes.

De plus, notre investigation de l'impact du temps sur les gradients de concentration a élucidé le rôle de l'alignement des pores dans la limitation de l'accumulation des ions lithium dans les électrodes. La réduction observée du gradient de concentration dans les électrodes avec des pores alignés souligne l'importance de la tortuosité dans la facilitation du transport de masse et l'optimisation des performances des batteries.

En développant une capacité de surveillance en temps réel de la concentration en ions lithium tout au long des cycles de charge et de décharge, nous avons ouvert de nouvelles voies pour comprendre et optimiser les structures des électrodes en vue d'une efficacité et d'une durabilité accrues des batteries.

notre recherche présente une approche novatrice de la conception d'électrodes en réduisant efficacement la tortuosité grâce à l'alignement stratégique du graphène dans un champ magnétique. Contrairement aux méthodes précédentes qui utilisaient des nanoparticules magnétiques—souvent responsables d'impuretés compromettant la durabilité des électrodes—notre technique améliore l'intégrité structurelle tout en réalisant une faible tortuosité dans des électrodes épaisses. De plus, nous avons réussi à former

des pores d'environ 10 nm, représentant une avancée significative par rapport aux méthodes conventionnelles qui produisent généralement des pores de taille micrométrique. Cette innovation améliore non seulement le transport de masse, mais augmente également la densité énergétique en permettant un volume plus important de matériau actif. En exploitant une structure sacrificielle basée sur des nanofils de MgO, nous avons créé des électrodes qui atteignent à la fois une haute densité d'énergie et de puissance. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour des applications nécessitant une livraison rapide d'énergie et une haute puissance, comme dans les technologies aérospatiales, contribuant ainsi à l'avancement des solutions de stockage d'énergie dans des secteurs critiques

RÉFÉRENCES

Abbasnezhad, A., Asgharzadeh, H., Hamedani, A.A. and Soytaş, S.H., 2020. One-pot synthesis of tin chalcogenide-reduced graphene oxide-carbon nanotube nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Dalton Transactions*, 49(18), pp.5890-5897.

Armstrong, M.J., O'Dwyer, C., Macklin, W.J. and Holmes, J.D., 2014. Evaluating the performance of nanostructured materials as lithium-ion battery electrodes. *Nano Research*, 7, pp.1-62.

Aziz, S.B., Woo, T.J., Kadir, M.F.Z. and Ahmed, H.M., 2018. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(1), pp.1-17.

Bae, C.J., Erdonmez, C.K., Halloran, J.W. and Chiang, Y.M., 2013. Design of battery electrodes with dual-scale porosity to minimize tortuosity and maximize performance. *Advanced materials*, 25(9), pp.1254-1258.

Balasubramanian, M., Sun, X., Yang, X.Q. and McBreen, J., 2001. In situ X-ray diffraction and X-ray absorption studies of high-rate lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 92(1-2), pp.1-8.

Bansal, D., Cassel, F., Croce, F., Hendrickson, M., Plichta, E. and Salomon, M., 2005. Conductivities and transport properties of gelled electrolytes with and without an ionic liquid for Li and Li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(10), pp.4492-4496.

Bhutto, Y.A., Pandey, A.K., Saidur, R., Sharma, K. and Tyagi, V.V., 2023. Critical insights and recent updates on passive battery thermal management system integrated with nano-enhanced phase change materials. *Materials Today Sustainability*, p.100443.

Bielefeld, A., Weber, D.A., Rueß, R., Glavas, V. and Janek, J., 2022. Influence of lithium ion kinetics, particle morphology and voids on the electrochemical performance of composite cathodes for all-solid-state batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(2), p.020539.

Billaud, J., Bouville, F., Magrini, T., Villevieille, C. and Studart, A.R., 2016. Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries. *Nature Energy*, 1(8), pp.1-6.

Botte, G.G., White, R.E. and Zhang, Z., 2001. Thermal stability of LiPF₆-EC: EMC electrolyte for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 97, pp.570-575.

Bower, A.F., Guduru, P.R. and Sethuraman, V.A., 2011. A finite strain model of stress, diffusion, plastic flow, and electrochemical reactions in a lithium-ion half-cell. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(4), pp.804-828.

Charlier, J.C., Michenaud, J.P. and Gonze, X., 1992. First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Physical Review B*, 46(8), p.4531.

Chen, C., Zhang, Y., Li, Y., Kuang, Y., Song, J., Luo, W., Wang, Y., Yao, Y., Pastel, G., Xie, J. and Hu, L., 2017. Highly conductive, lightweight, low-tortuosity carbon frameworks as ultrathick 3D current collectors. *Advanced Energy Materials*, 7(17), p.1700595.

Chiang, Y.H., Sean, W.Y. and Ke, J.C., 2011. Online estimation of internal resistance and open-circuit voltage of lithium-ion batteries in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 196(8), pp.3921-3932.

Choi, H. and Yoon, H., 2015. Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. *Nanomaterials*, 5(2), pp.906-936.

Cong, R., Jo, M., Martino, A., Park, H.H., Lee, H. and Lee, C.S., 2022. Three-dimensional network of nitrogen-doped carbon matrix-encapsulated Si nanoparticles/carbon nanofibers hybrids for lithium-ion battery anodes with excellent capability. *Scientific Reports*, 12(1), p.16002.

Dai, Y. and Srinivasan, V., 2015. On graded electrode porosity as a design tool for improving the energy density of batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(3), p.A406.

Dawkins, J.I., Ghavidel, M.Z., Chhin, D., Beaulieu, I., Hossain, M.S., Feng, R., Mauzeroll, J. and Schougaard, S.B., 2020. Operando tracking of solution-phase concentration profiles in Li-ion battery positive electrodes using X-ray fluorescence. *Analytical Chemistry*, 92(16), pp.10908-10912.

del Olmo, D., Pavelka, M. and Kosek, J., 2021. Open-circuit voltage comes from non-equilibrium thermodynamics. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*.

Deng, Z., Lin, X., Huang, Z., Meng, J., Zhong, Y., Ma, G., Zhou, Y., Shen, Y., Ding, H. and Huang, Y., 2021. Recent progress on advanced imaging techniques for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2), p.2000806.

Díez-Pascual, A.M., Naffakh, M., Marco, C., Ellis, G. and Gómez-Fatou, M.A., 2012. High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Progress in Materials Science*, 57(7), pp.1106-1190.

Ebner, M., Chung, D.W., García, R.E. and Wood, V., 2014. Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes. *Advanced Energy Materials*, 4(5), p.1301278.

Erb, R.M., Martin, J.J., Soheilian, R., Pan, C. and Barber, J.R., 2016. Actuating soft matter with magnetic torque. *Advanced Functional Materials*, 26(22), pp.3859-3880.

Famprikis, T., Canepa, P., Dawson, J.A., Islam, M.S. and Masquelier, C., 2019. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries. *Nature materials*, 18(12), pp.1278-1291.

Feng, J., Chernova, N.A., Omenya, F., Tong, L., Rastogi, A.C. and Stanley Whittingham, M., 2018. Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells

based on LiFePO₄ as Li-ion battery electrode and activated carbon. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22, pp.1063-1078.

Forouzan, M.M., Wray, M., Robertson, L. and Wheeler, D.R., 2017. Tortuosity of composite porous electrodes with various conductive additives in an alkaline system. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(13), p.A3117.

Forse, A.C., Griffin, J.M., Merlet, C., Carretero-Gonzalez, J., Raji, A.R.O., Trease, N.M. and Grey, C.P., 2017. Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using in situ diffusion NMR spectroscopy. *Nature Energy*, 2(3), pp.1-7.

Froboese, L., Titscher, P., Westphal, B., Haselrieder, W. and Kwade, A., 2017. Mercury intrusion for ion-and conversion-based battery electrodes—structure and diffusion coefficient determination. *Materials Characterization*, 133, pp.102-111.

Fultz, B., Howe, J.M., Fultz, B. and Howe, J.M., 2001. Diffraction and the X-ray powder diffractometer. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, pp.1-61.

Gastol, D., Capener, M., Reynolds, C., Constable, C. and Kendrick, E., 2021. Microstructural design of printed graphite electrodes for lithium-ion batteries. *Materials & Design*, 205, p.109720.

Giffin, G.A., 2022. The role of concentration in electrolyte solutions for non-aqueous lithium-based batteries. *nature communications*, 13(1), p.5250.

Guo, Y.G., Hu, Y.S., Sigle, W. and Maier, J., 2007. Superior electrode performance of nanostructured mesoporous TiO₂ (anatase) through efficient hierarchical mixed conducting networks. *Advanced Materials*, 19(16), pp.2087-2091.

Guoping, W., Qingtang, Z., Zuolong, Y. and MeiZheng, Q., 2008. The effect of different kinds of nano-carbon conductive additives in lithium ion batteries on the resistance and electrochemical behavior of the LiCoO₂ composite cathodes. *Solid State Ionics*, 179(7-8), pp.263-268.

Horstmann, B., Single, F. and Latz, A., 2019. Review on multi-scale models of solid-electrolyte interphase formation. *Current Opinion in Electrochemistry*, 13, pp.61-69.

Hosseinioun, A. and Paillard, E., 2020. In situ crosslinked PMMA gel electrolyte from a low viscosity precursor solution for cost-effective, long lasting and sustainable lithium-ion batteries. *Journal of membrane science*, 594, p.117456.

Huang, C., Dontigny, M., Zaghbi, K. and Grant, P.S., 2019. Low-tortuosity and graded lithium ion battery cathodes by ice templating. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(37), pp.21421-21431.

Huang, C., Huang, K., Wang, H., Liu, S. and Zeng, Y., 2011. The effect of solid electrolyte interface formation conditions on the aging performance of Li-ion cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, pp.1987-1995.

Huang, Z., Deng, Z., Zhong, Y., Xu, M., Li, S., Liu, X., Zhou, Y., Huang, K., Shen, Y. and Huang, Y., 2022. Progress and challenges of prelithiation technology for lithium-ion battery. *Carbon Energy*, 4(6), pp.1107-1132.

Inoue, G. and Kawase, M., 2017. Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 342, pp.476-488.

Jin, Y., Lee, M.E., Kim, G., Seong, H., Nam, W., Kim, S.K., Moon, J.H. and Choi, J., 2023. Hybrid nano flake-like vanadium diselenide combined on multi-walled carbon nanotube as a binder-free electrode for sodium-ion batteries. *Materials*, 16(3), p.1253.

Johns, P.A., Roberts, M.R., Wakizaka, Y., Sanders, J.H. and Owen, J.R., 2009. How the electrolyte limits fast discharge in nanostructured batteries and supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11(11), pp.2089-2092.

Karathanasis, A.D. and Hajek, B.F., 1996. Elemental analysis by X-ray fluorescence spectroscopy. *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*, 5, pp.161-223.

Keller, L.M., Holzer, L., Wepf, R. and Gasser, P., 2011. 3D geometry and topology of pore pathways in Opalinus clay: Implications for mass transport. *Applied clay science*, 52(1-2), pp.85-95.

Kim, W., Jang, D. and Kim, H.J., 2021. Understanding electronic and Li-ion transport of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ electrodes affected by porosity and electrolytes using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 510, p.230338.

Kondrat, S., Wu, P., Qiao, R. and Kornyshev, A.A., 2014. Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nature materials*, 13(4), pp.387-393.

Kuang, Y., Chen, C., Kirsch, D. and Hu, L., 2019. Thick electrode batteries: principles, opportunities, and challenges. *Advanced Energy Materials*, 9(33), p.1901457..

Li, G., 2021. Regulating mass transport behavior for high-performance lithium metal batteries and fast-charging lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(7), p.2002891. H

Li, L., Erb, R.M., Wang, J., Wang, J. and Chiang, Y.M., 2019. Fabrication of Low-Tortuosity Ultrahigh-Area-Capacity Battery Electrodes through Magnetic Alignment of Emulsion-Based Slurries. *Advanced Energy Materials*, 9(2), p.1802472.

Li, M., Feng, M., Luo, D. and Chen, Z., 2020. Fast charging li-ion batteries for a new era of electric vehicles. *Cell Reports Physical Science*, 1(10).

Li, Z., Zhang, J.T., Chen, Y.M., Li, J. and Lou, X.W., 2015. Pie-like electrode design for high-energy density lithium-sulfur batteries. *Nature communications*, 6(1), p.8850.

Lin, F., Yang, G., Niu, C., Wang, Y., Zhu, Z., Luo, H., Dai, C., Mayerich, D., Hu, Y., Hu, J. and Zhou, X., 2018. Planar alignment of graphene sheets by a rotating magnetic field for full exploitation of graphene as a 2D material. *Advanced Functional Materials*, 28(46), p.1805255.

Lin, Q., Zhang, J., Lv, W., Ma, J., He, Y., Kang, F. and Yang, Q.H., 2020. A functionalized carbon surface for high-performance sodium-ion storage. *Small*, 16(15), p.1902603.

Lin, Y., Ouyang, Z., He, S., Song, X., Luo, Y., Zhao, J., Xiao, Y., Lei, S., Yuan, C. and Cheng, B., 2022. An individual sandwich hybrid nanostructure of cobalt disulfide in-situ grown on N doped carbon layer wrapped on multi-walled carbon nanotubes for high-efficiency lithium sulfur batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 610, pp.560-572.

Liu, G., Wei, Y., Li, T., Gu, Y., Guo, D., Wu, N., Qin, A. and Liu, X., 2021. Green and Scalable Fabrication of Sandwich-like NG/SiO_x/NG Homogenous Hybrids for Superior Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials*, 11(9), p.2366.

Maiyalagan, T., Dong, X., Chen, P. and Wang, X., 2012. Electrodeposited Pt on three-dimensional interconnected graphene as a free-standing electrode for fuel cell application. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12), pp.5286-5290.

Malifarge, S., Delobel, B. and Delacourt, C., 2017. Quantification of preferred orientation in graphite electrodes for Li-ion batteries with a novel X-ray-diffraction-based method. *Journal of Power Sources*, 343, pp.338-344.

Meng, D., Zheng, B., Lin, G. and Sushko, M.L., 2014. Numerical solution of 3D Poisson-Nernst-Planck equations coupled with classical density functional theory for modeling ion and electron transport in a confined environment. *Communications in Computational Physics*, 16(5), pp.1298-1322.

Miao, Y., He, X. and Gu, C., 2023, May. Modeling lithium-ion Battery in Grid Energy Storage Systems: A Big Data and Artificial Intelligence Approach. In *2023 IEEE 6th International Conference on Industrial Cyber-Physical Systems (ICPS)* (pp. 1-6). IEEE.

Mino, L., Borfecchia, E., Segura-Ruiz, J., Giannini, C., Martinez-Criado, G. and Lamberti, C., 2018. Materials characterization by synchrotron x-ray microprobes and nanoprobe. *Reviews of Modern Physics*, 90(2), p.025007.

Nelson, P.A., Ahmed, S., Gallagher, K.G. and Dees, D.W., 2019. *Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles* (No. ANL/CSE-19/2). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).

Nemani, V.P., Harris, S.J. and Smith, K.C., 2015. Design of bi-tortuous, anisotropic graphite anodes for fast ion-transport in Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(8), p.A1415.

Nicholson, C. and Phillips, J., 1981. Ion diffusion modified by tortuosity and volume fraction in the extracellular microenvironment of the rat cerebellum. *The Journal of physiology*, 321(1), pp.225-257.

Ogihara, N., Itou, Y., Sasaki, T. and Takeuchi, Y., 2015. Impedance spectroscopy characterization of porous electrodes under different electrode thickness using a symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9), pp.4612-4619.

Ortega, R., 2002. Analytical methods for heavy metals in the environment: quantitative determination, speciation, and microscopic analysis. *Heavy Metals in the Environment* (Sarkar B, ed). New York: Marcel Dekker, Inc, pp.35-68.

Parikh, D., Christensen, T., Hsieh, C.T. and Li, J., 2019. Elucidation of separator effect on energy density of Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(14), p.A3377. H

Parimalam, B.S. and Lucht, B.L., 2018. Reduction reactions of electrolyte salts for lithium ion batteries: LiPF₆, LiBF₄, LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), p.A251.

Park, J., Jin, H., Kim, M., Jang, H. and Ko, M., 2022. Electrochemically induced catalytic adsorption sites in spent lithium-ion battery cathodes for high-rate vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(36), pp.18626-18635.

Perry, D. and Mamlouk, M., 2021. Probing mass transport processes in Li-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 514, p.230577.

Pfleging, W. and Pröll, J., 2014. A new approach for rapid electrolyte wetting in tape cast electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(36), pp.14918-14926.

Ponnuchamy, V., 2015. *Towards a better understanding of lithium ion local environment in pure, binary and ternary mixtures of carbonate solvents: a numerical approach* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).

Radloff, S., Kremer, L.S., Hoffmann, A. and Wohlfahrt-Mehrens, M., 2021. Characterization of structured ultra-thick LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ lithium-ion battery electrodes by mercury intrusion porosimetry. *Materials Today Communications*, 28, p.102549.

Reddy, M.V., Julien, C.M., Mauger, A. and Zaghbi, K., 2020. Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state Li batteries: a review. *Nanomaterials*, 10(8), p.1606.

Ren, Y., Shen, Y., Lin, Y. and Nan, C.W., 2015. Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 57, pp.27-30.

Risse, S., Härk, E., Kent, B. and Ballauff, M., 2019. Operando analysis of a lithium/sulfur battery by small-angle neutron scattering. *ACS nano*, 13(9), pp.10233-10241.

Sanders, J.S., Erb, R.M., Li, L., Gurijala, A. and Chiang, Y.M., 2016. High-performance battery electrodes via magnetic templating. *Nature Energy*, 1(8), pp.1-7.

Shi, Y., Tan, D., Li, M. and Chen, Z., 2019. Nanohybrid electrolytes for high-energy lithium-ion batteries: recent advances and future challenges. *Nanotechnology*, 30(30), p.302002.

Shrivastav, V., Sundriyal, S., Goel, P., Kaur, H., Tuteja, S.K., Vikrant, K., Kim, K.H., Tiwari, U.K. and Deep, A., 2019. Metal-organic frameworks (MOFs) and their composites as electrodes for lithium battery applications: Novel means for alternative energy storage. *Coordination Chemistry Reviews*, 393, pp.48-78.

Singh, P., Datta, M., Ramana, G.V., Gupta, S.K. and Malik, T., 2022. Qualitative comparison of elemental concentration in soils and other geomaterials using FP-XRF. *Plos one*, 17(5), p.e0268268.

Singh, S.K., 2021. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application of Magnesium Oxide Nanoparticles (Doctoral dissertation, Department of Chemistry).

Storch, M., Fath, J.P., Sieg, J., Vrankovic, D., Krupp, C., Spier, B. and Riedel, R., 2021. Temperature and lithium concentration gradient caused inhomogeneous plating in large-format lithium-ion cells. *Journal of Energy Storage*, 41, p.102887.

Su, H., Li, X., Liu, C., Shang, Y. and Liu, H., 2023. Scalable synthesis of micrometer-sized porous silicon/carbon composites for high-stability lithium-ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 451, p.138394.

Sugimoto, T., Atsumi, Y., Kikuta, M., Ishiko, E., Kono, M. and Ishikawa, M., 2009. Ionic liquid electrolyte systems based on bis (fluorosulfonyl) imide for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 189(1), pp.802-805.

Summerfield, J., 2013. Modeling the lithium ion battery. *Journal of Chemical Education*, 90(4), pp.453-455.

Sun, H., Zhu, J., Baumann, D., Peng, L., Xu, Y., Shakir, I., Huang, Y. and Duan, X., 2019. Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage. *Nature Reviews Materials*, 4(1), pp.45-60.

Sun, Q., Zhu, S., Shen, Z., Liu, Y., Wu, C., Kang, L. and Yang, Y., 2023. Molten-salt assisted synthesis of two-dimensional materials and energy storage application. *Materials Today Chemistry*, 29, p.101419.

Tian, X., Yi, Y., Fang, B., Yang, P., Wang, T., Liu, P., Qu, L., Li, M. and Zhang, S., 2020. Design strategies of safe electrolytes for preventing thermal runaway in lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 32(23), pp.9821-9848.

Tseng, Y.H., Lin, Y.H., Subramani, R., Su, Y.H., Lee, Y.L., Jan, J.S., Chiu, C.C., Hou, S.S. and Teng, H., 2020. On-site-coagulation gel polymer electrolytes with a high dielectric constant for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 480, p.228802.

Ugata, Y., Yukishita, K., Kazahaya, N., Takahashi, S. and Yabuuchi, N., 2023. Nonflammable Fluorinated Ester-Based Electrolytes for Safe and High-Energy Batteries with LiCoO₂. *Chemistry of Materials*, 35(9), pp.3686-3693.

Varga, B.O., Sagoian, A. and Mariasiu, F., 2019. Prediction of electric vehicle range: A comprehensive review of current issues and challenges. *Energies*, 12(5), p.946.

Verma, P. and Novák, P., 2012. Formation of artificial solid electrolyte interphase by grafting for improving Li-ion intercalation and preventing exfoliation of graphite. *Carbon*, 50(7), pp.2599-2614.

Walsh, F.C., Arenas, L.F. and Ponce de León, C., 2018. Developments in electrode design: structure, decoration and applications of electrodes for electrochemical technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(11), pp.3073-3090.

Wang, F., Wu, X., Li, C., Zhu, Y., Fu, L., Wu, Y. and Liu, X., 2016. Nanostructured positive electrode materials for post-lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 9(12), pp.3570-3611.

Wang, H., Ning, D., Wang, L., Li, H., Li, Q., Ge, M., Zou, J., Chen, S., Shao, H., Lai, Y. and Zhang, Y., 2022. In Operando Neutron Scattering Multiple - Scale Studies of Lithium - Ion Batteries. *Small*, 18(19), p.2107491.

Washburn, E.W., 1921. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 7(4), pp.115-116.

Weiss, M., Ruess, R., Kasnatscheew, J., Levartovsky, Y., Levy, N.R., Minnmann, P., Stolz, L., Waldmann, T., Wohlfahrt-Mehrens, M., Aurbach, D. and Winter, M., 2021. Fast charging of lithium-ion batteries: a review of materials aspects. *Advanced Energy Materials*, 11(33), p.2101126.

Wu, F., Zhang, K., Liu, Y., Gao, H., Bai, Y., Wang, X. and Wu, C., 2020. Polymer electrolytes and interfaces toward solid-state batteries: Recent advances and prospects. *Energy Storage Materials*, 33, pp.26-54.

Wu, X., Song, K., Zhang, X., Hu, N., Li, L., Li, W., Zhang, L. and Zhang, H., 2019. Safety issues in lithium ion batteries: materials and cell design. *Frontiers in Energy Research*, 7, p.65

Wu, M.S., Liao, T.L., Wang, Y.Y. and Wan, C.C., 2004. Assessment of the wettability of porous electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of applied electrochemistry*, 34, pp.797-805.

Xing, L., Vatamanu, J., Borodin, O., Smith, G.D. and Bedrov, D., 2012. Electrode/electrolyte interface in sulfolane-based electrolytes for Li ion batteries: a molecular dynamics simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(45), pp.23871-23881.

Yadlapalli, R.T., Alla, R.R., Kandipati, R. and Kotapati, A., 2022. Super capacitors for energy storage: Progress, applications and challenges. *Journal of Energy Storage*, 49, p.104194.

Yang, H. and Wu, N., 2022. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Science & Engineering*, 10(5), pp.1643-1671.

Yang, J., Li, Y., Mijailovic, A., Wang, G., Xiong, J., Mathew, K., Lu, W., Sheldon, B.W. and Wu, Q., 2022. Gradient porosity electrodes for fast charging lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(22), pp.12114-12124.

Yang, Q., Deng, N., Chen, J., Cheng, B. and Kang, W., 2021. The recent research progress and prospect of gel polymer electrolytes in lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 413, p.

Ye, T., Li, L. and Zhang, Y., 2020. Recent progress in solid electrolytes for energy storage devices. *Advanced Functional Materials*, 30(29), p.2000077.

Zhang, S., Xian, X., Zhou, J., Liu, G., Guo, Y., Zhao, Y. and Lu, Z., 2018. Experimental study of the pore structure characterization in shale with different particle size. *Journal of Energy Resources Technology*, 140(5), p.054502.

Zhang, T., Marinescu, M., Walus, S., Kovacic, P. and Offer, G.J., 2017. What limits the rate capability of Li-S batteries during discharge: charge transfer or mass transfer?. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(1), p.A6001. H

Zhang, X., Jia, H., Xu, Y., Zou, L., Engelhard, M.H., Matthews, B.E., Wang, C., Zhang, J.G. and Xu, W., 2020. Unravelling high-temperature stability of lithium-ion battery with lithium-rich oxide cathode in localized high-concentration electrolyte. *Journal of Power Sources Advances*, 5, p.100024.

Zhang, X.Q., Chen, X., Hou, L.P., Li, B.Q., Cheng, X.B., Huang, J.Q. and Zhang, Q., 2019. Regulating anions in the solvation sheath of lithium ions for stable lithium metal batteries. *ACS Energy Letters*, 4(2), pp.411-416.

Zhang, Y., Li, Y., Wang, Y., Guo, R., Liu, W., Pei, H., Yin, G., Ye, D., Yu, S. and Xie, J., 2019. A flexible copper sulfide@ multi-walled carbon nanotubes cathode for advanced magnesium-lithium-ion batteries. *Journal of colloid and interface science*, 553, pp.239-246.H

Zheng, H., Li, J., Song, X., Liu, G. and Battaglia, V.S., 2012. A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochimica Acta*, 71, pp.258-265.

Zheng, Q., Pesko, D.M., Savoie, B.M., Timachova, K., Hasan, A.L., Smith, M.C., Miller III, T.F., Coates, G.W. and Balsara, N.P., 2018. Optimizing ion transport in polyether-based electrolytes for lithium batteries. *Macromolecules*, 51(8), pp.2847-2858.

Zhu, G., Xia, G., Pan, H. and Yu, X., 2022. Size-controllable nickel sulfide nanoparticles embedded in carbon nanofibers as high-rate conversion cathodes for hybrid Mg-based battery. *Advanced Science*, 9(13), p.2106107.Hj

Zhu, J., Zhang, Z., Zhao, S., Westover, A.S., Belharouak, I. and Cao, P.F., 2021. Single - ion conducting polymer electrolytes for solid - state lithium - metal batteries: design, performance, and challenges. *Advanced Energy Materials*, 11(14), p.2003836.

Zhu, T., Lot, R., Wills, R.G. and Yan, X., 2020. Sizing a battery-supercapacitor energy storage system with battery degradation consideration for high-performance electric vehicles. *Energy*, 208