

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « Science des Matériaux »

Par

Aline KNEUBL ANDREUSSI

Influence de la structure chimique et macromoléculaire de liants polyacrylates sur la cyclabilité d'électrodes négatives riches en silicium pour batterie Li-ion

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 16 octobre 2026

Unité de recherche : CNRS, UMR 6502, Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel (FRA)

Rapporteurs avant soutenance :

Laure Monconduit
Willy Porcher

Directrice de Recherche, CNRS-ICGM, Université de Montpellier
Ingénieur de recherche, CEA-Liten, Grenoble

Composition du Jury :

Attention, en cas d'absence d'un des membres du Jury le jour de la soutenance, la composition du jury doit être revue pour s'assurer qu'elle est conforme et devra être répercutée sur la couverture de thèse

Président : Prénom Nom
Examineurs : Philippe Moreau
Melinda Desse

Fonction et établissement d'exercice (8)(à préciser après la soutenance)
Professeur des Universités, Nantes Université, CNRS-IMN
Maître de conférences, Université Saint-Étienne, Laboratoire IMP

Dir. de thèse : Bernard Lestriez
Co-dir. de thèse : Nicolas Dupré

Professeur des Universités, Nantes Université, CNRS-IMN
Chargé de recherche, Nantes Université, CNRS-IMN

Invités

Encadrant : Thomas Devic
Jean-Marc Suau

Directeur de recherche CNRS, CNRS-IMN
Docteur, Ingénieur de recherche, ARKEMA COATEX, Lyon

Titre : Influence de la structure chimique et macromoléculaire de liants polyacrylates sur la cyclabilité d'électrodes négatives riches en silicium pour batterie Li-ion

Mots clés : Batteries lithium-ion, électrodes SiO_x/graphite, formulation, liants polyacrylates

Résumé : L'augmentation de la densité d'énergie des batteries lithium-ion nécessite le développement d'électrodes négatives de capacité supérieure à celle du graphite. Les composites SiO_x/graphite sont prometteurs, mais les variations de volume du SiO_x au cours du cyclage provoquent des contraintes mécaniques, une perte de connectivité électronique et une croissance continue de l'interphase électrolyte solide (SEI). Dans ce contexte, le liant polymère est essentiel, car il contrôle la mise en forme, la cohésion, l'adhésion et la stabilité de l'électrode. Cette thèse étudie l'influence de la structure chimique et macromoléculaire de liants polyacrylates sur des électrodes négatives SiO_x/graphite riches en silicium. Les paramètres étudiés incluent le rapport acide acrylique/acrylate d'éthyle (AA/AE), l'incorporation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), le pH,

le cation de neutralisation, la masse molaire et l'ajout de caoutchouc styrène-butadiène (SBR). Les électrodes ont été caractérisées par rhéologie, MEB, résistivité, dosage de l'eau résiduelle, tests mécaniques, cyclage en demi-pile et RMN du solide post-mortem.

Les résultats montrent que les fonctions carboxyliques/carboxylates issues de l'AA sont déterminantes pour les interactions avec le SiO_x. Le copolymère 85%AA-15%AE neutralisé au sodium apparaît comme le meilleur compromis, avec des performances proches du 100%AA, une meilleure adhésion, une plus faible teneur en eau et une formulation plus robuste. Sa pertinence a été confirmée dans des conditions plus applicatives : forte teneur en SiO_x, calandrage, collecteurs alternatifs, température, pré-upscaling et recyclage exploratoire.

Title: Influence of the chemical and macromolecular structure of polyacrylate binders on the cyclability of silicon-rich negative electrodes for Li-ion batteries

Keywords: lithium-ion batteries, SiO_x/graphite electrodes, formulation, polyacrylate binders

Abstract: Increasing the energy density of lithium-ion batteries requires negative electrodes with higher capacity than graphite. SiO_x/graphite composites are promising candidates, but SiO_x volume changes during cycling induce mechanical stress, loss of electronic connectivity and continuous solid-electrolyte interphase (SEI) growth. In this context, the polymer binder is a key component because it governs electrode processing, cohesion, adhesion and cycling stability. This thesis investigates the influence of the chemical and macromolecular structure of polyacrylate binders on silicon-rich SiO_x/graphite negative electrodes. The studied parameters include the acrylic acid/ethyl acrylate ratio (AA/AE), 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) incorporation, neutralization cation, formulation pH, molar mass and styrene-butadiene rubber (SBR) addition.

The electrodes were characterized by rheology, SEM-EDX, resistivity measurements, residual water quantification, mechanical testing, half-cell cycling and post-mortem solid-state NMR. The results show that acrylic-acid-derived carboxylic/carboxylate groups are essential for maintaining interactions with SiO_x particles. Among the investigated compositions, the sodium-neutralized 85%AA-15%AE copolymer provides the best overall compromise, with electrochemical performance close to 100%AA, improved adhesion, lower residual water content and better formulation robustness. Its practical relevance was further confirmed under more application-oriented conditions, including higher SiO_x content, calendaring, alternative current collectors, cycling temperature, preliminary scale-up and exploratory electrode-scrap recycling.