

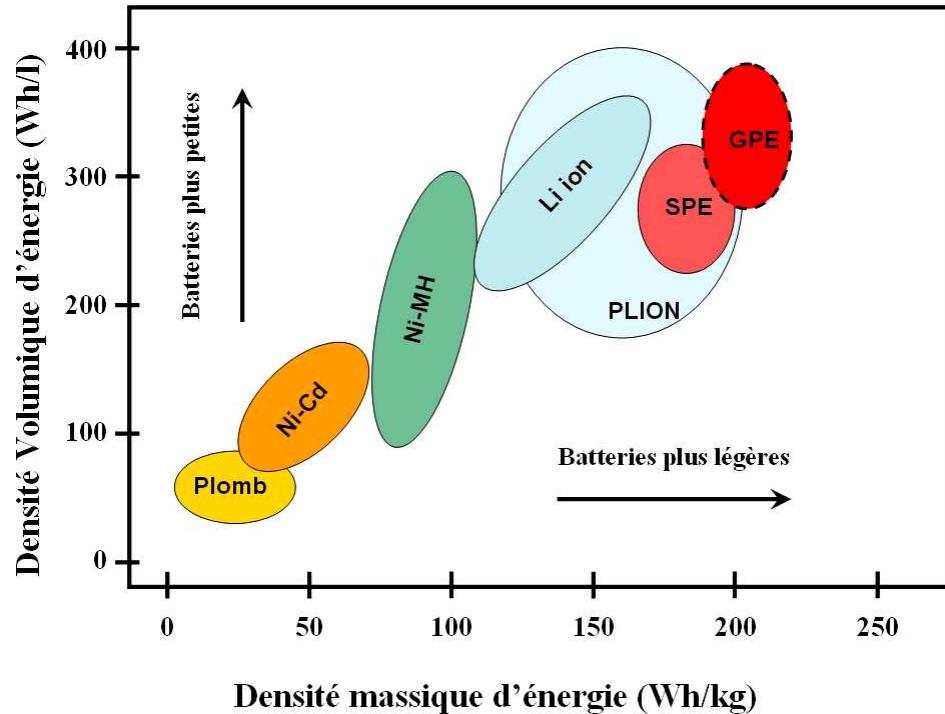
Electrolytes gélifiés obtenus par extrusion de mélanges de polymères à morphologie co-continue.

Christian Carrot, Frédéric Prochazka

CNRS, UMR n° 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères
Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42000, Saint-Etienne.



La Technologie lithium-polymère gélifié

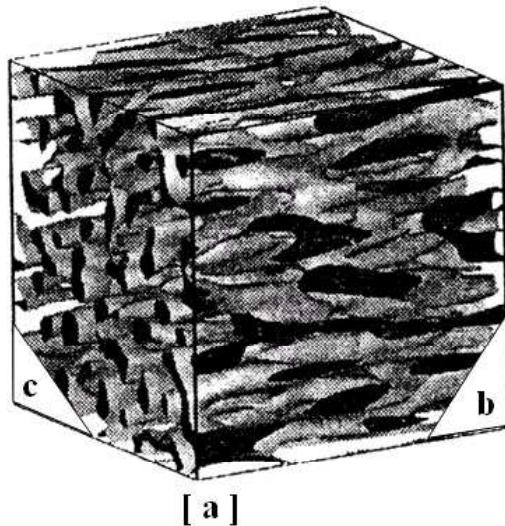


J.-M. Tarascon,
M. Armand,
Nature,
(2001)

- Association polymère / solvant / sel: solution visqueuse voire gel
- Supprime les risques de fuite de l'électrolyte liquide
- Conserve la mobilité des porteurs par rapport au solide



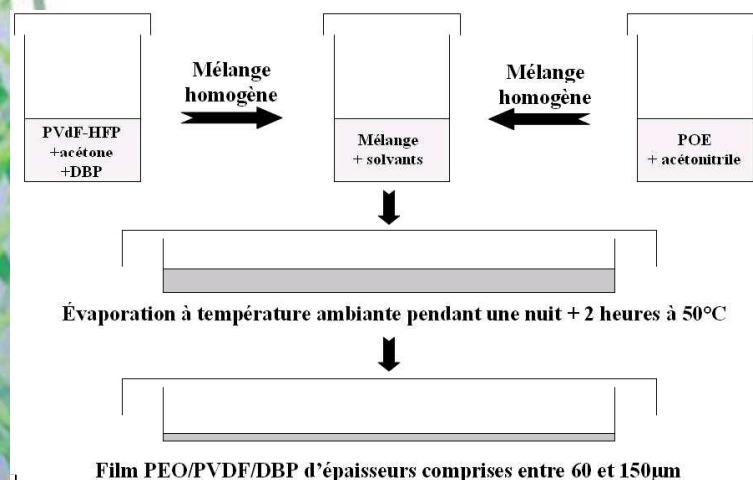
Les mélanges de polymères incompatibles en morphologie co-continues



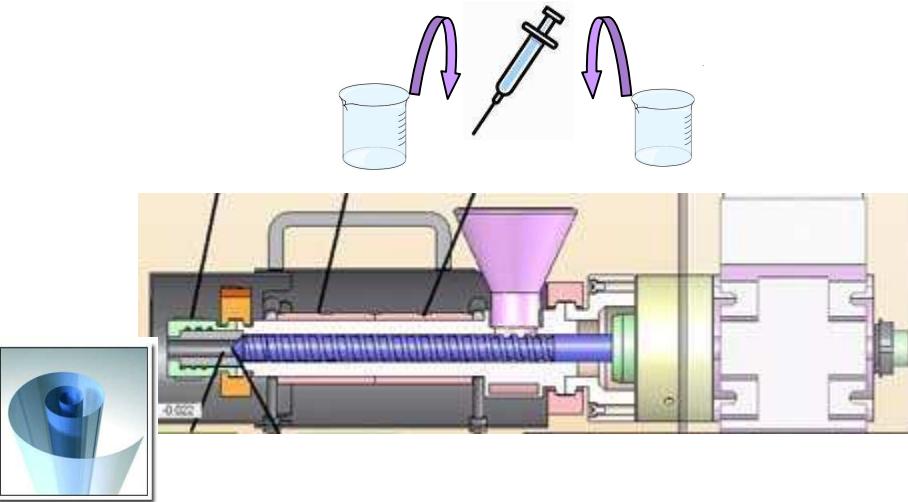
- Un polymère assure le portage de la structure: PVDF (homo ou copo)
- Un polymère forme le gel en association avec solvant et sel: POE
- Les deux polymères sont incompatibles

Les technologies pour réaliser « l'assemblage »

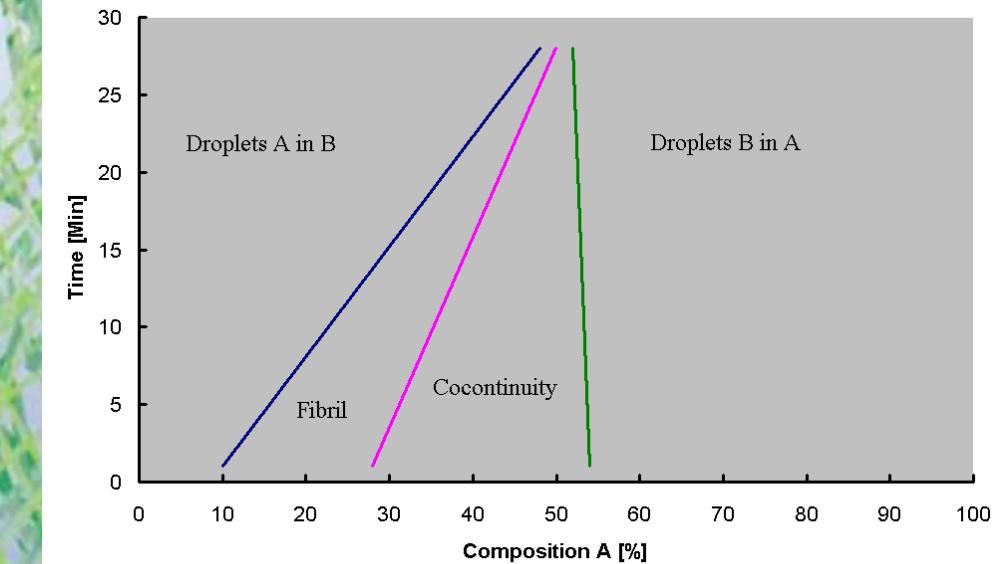
VOIE SOLVANT



VOIE EXTRUSION



- La voie extrusion permet de supprimer les étapes avec solvant intermédiaire



$$\leftarrow \eta_B/\eta_A = 0.03$$

Bu and He, J.Appl.Polym.Sci, 1996

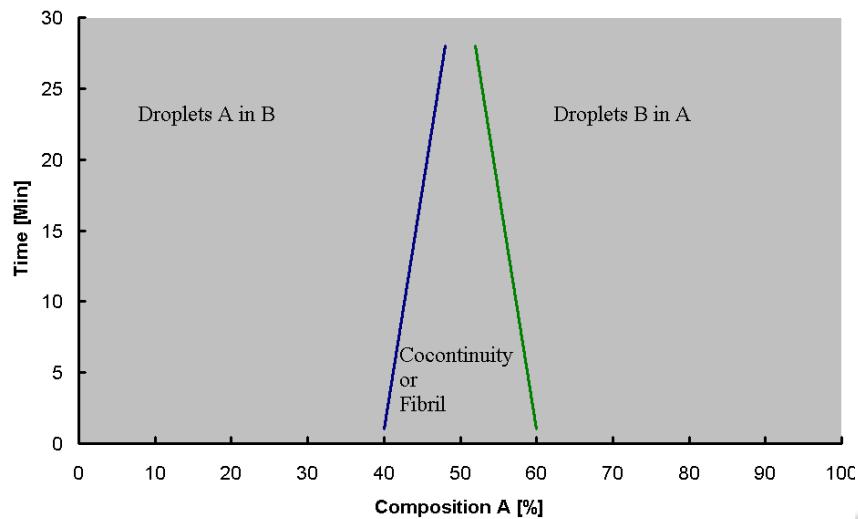


$$\eta_B/\eta_A = 1 \rightarrow$$

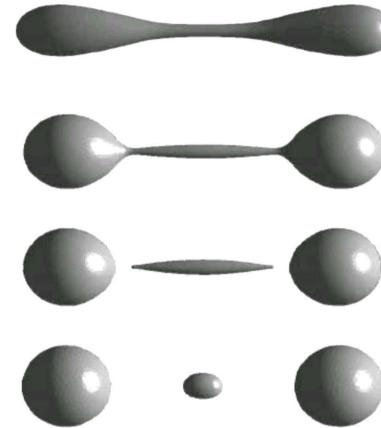
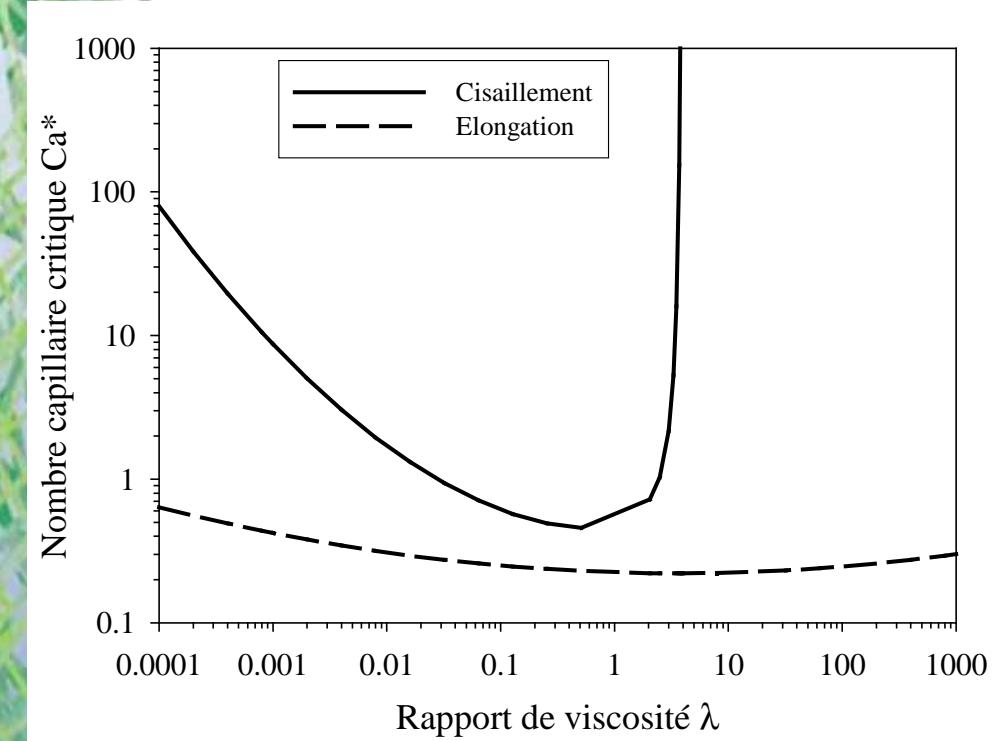
- Contrôlé par la composition
- Contrôlé par le rapport des viscosités
- Contrôlé par l'énergie de mélange fournie

gfp

Groupement d'études
et d'applications des Polymères



Les mécanismes impliqués: dispersion

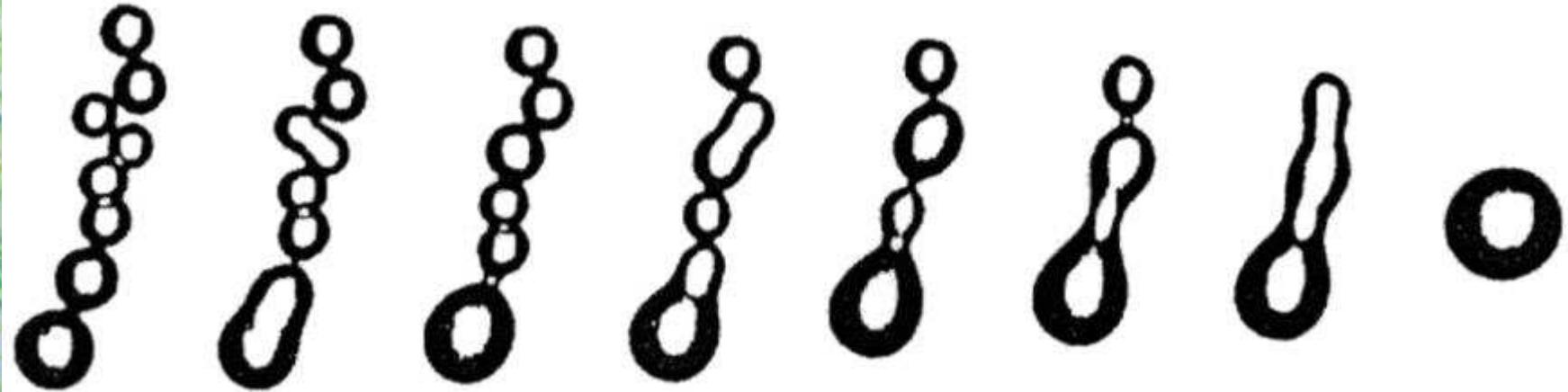


P. Grace, Chem. Eng. Commun., (1982).
A. De Bruijn, Eindhoven University, (1989).

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\alpha / R} \quad \lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

- Rupture par instabilité de Rayleigh
- Lié à la compétition forces visqueuses, énergie interfaciale
- Contrôlée par le rapport de viscosité, le mode de déformation et le capillaire critique

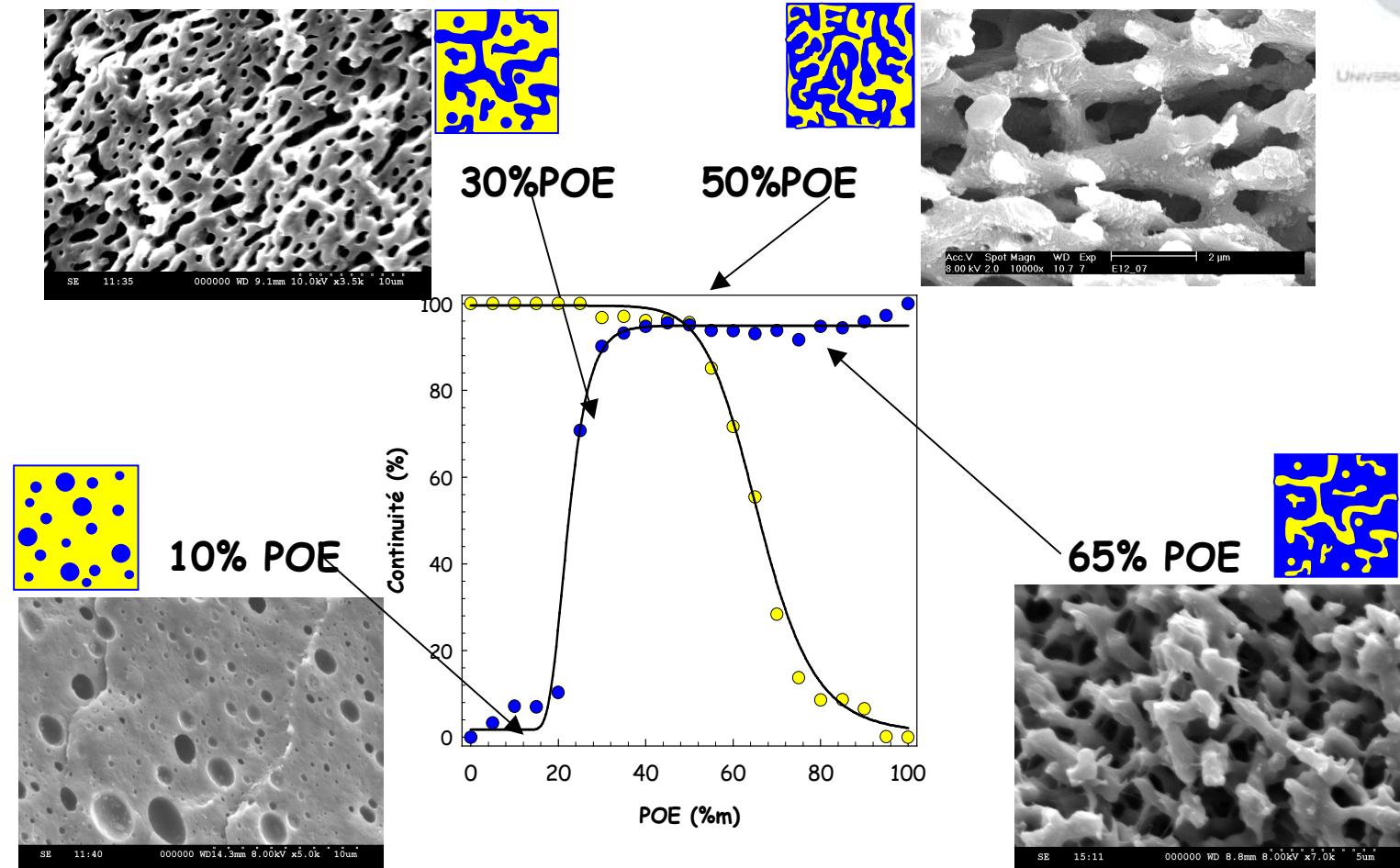
Les mécanismes impliqués: coalescence



- Collision et fusion
- Lié à la probabilité de rencontre et au temps de rencontre
- Contrôlée par la composition et la vitesse de déformation



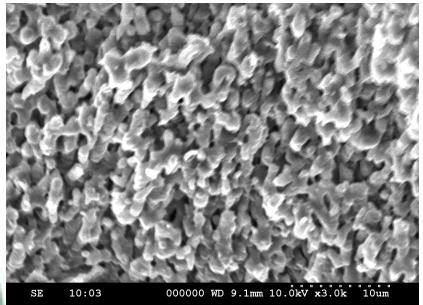
Zone de co-continuité: PVDF-HFP-POE



- POE extrait
- Observations MEB et dissolution sélective



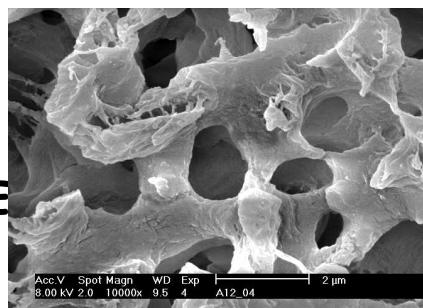
Zone de co-continuité: PVDF-HFP-POE



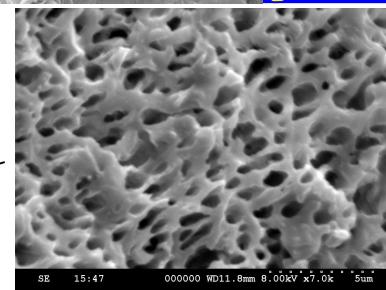
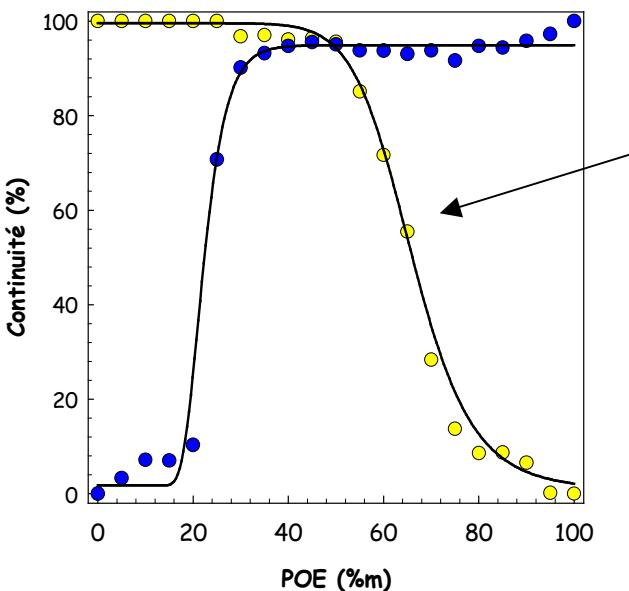
30%POE



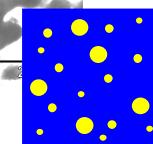
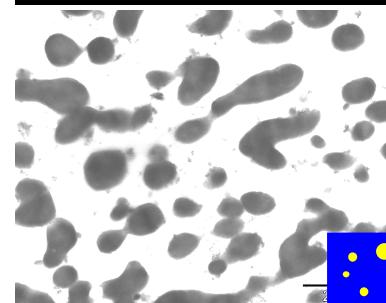
50%POE



65%

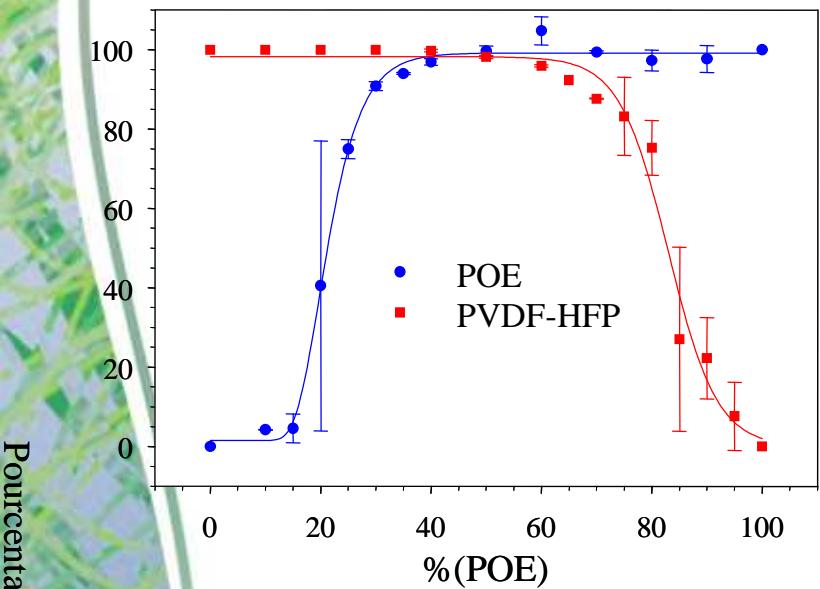


90%
POE



- PVDF-HFP extrait
- Observations MEB , TEM et dissolution sélective

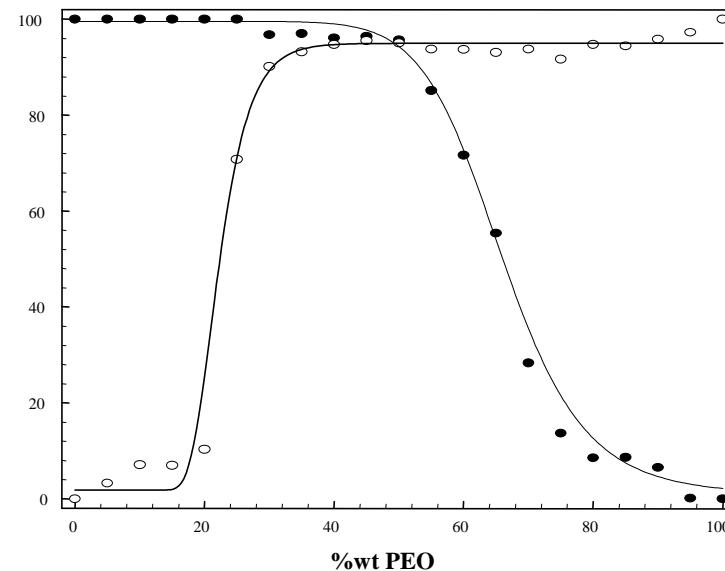
Zone de co-continuité: PVDF-HFP-POE



Pourcentage de continuité

$$\eta_B/\eta_{POE} = 3.8$$

- Maîtrise du domaine de continuité par la masse molaire et la rhéologie

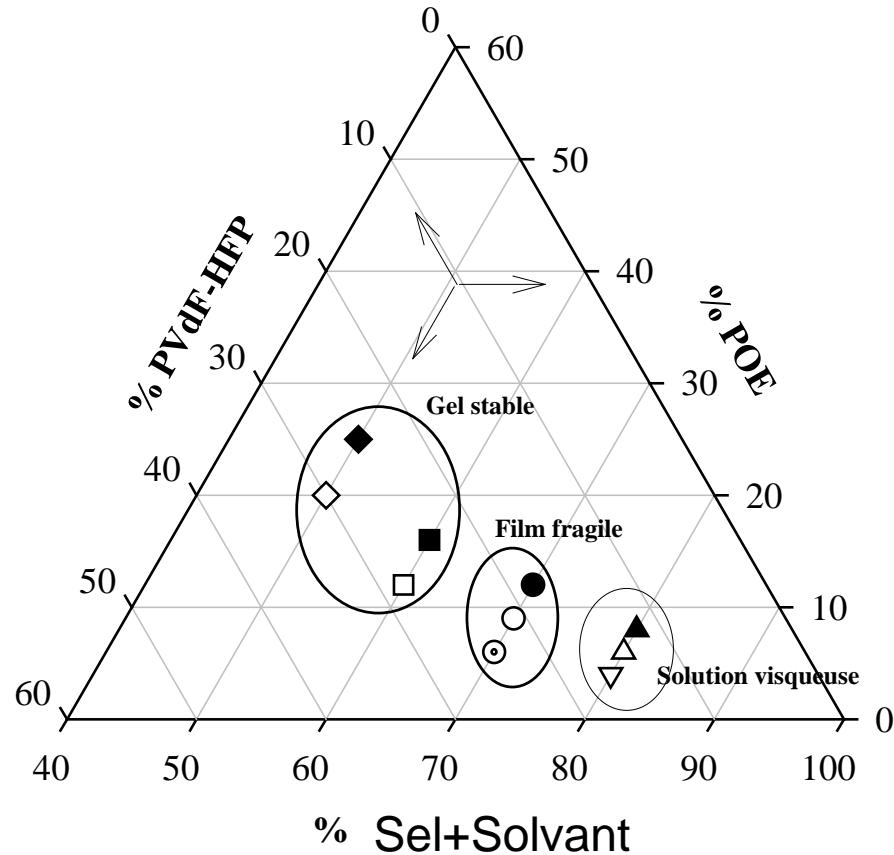


$$\eta_B/\eta_{POE} = 0.7$$

S.Chaput et al., Rheol.Acta, 2004.

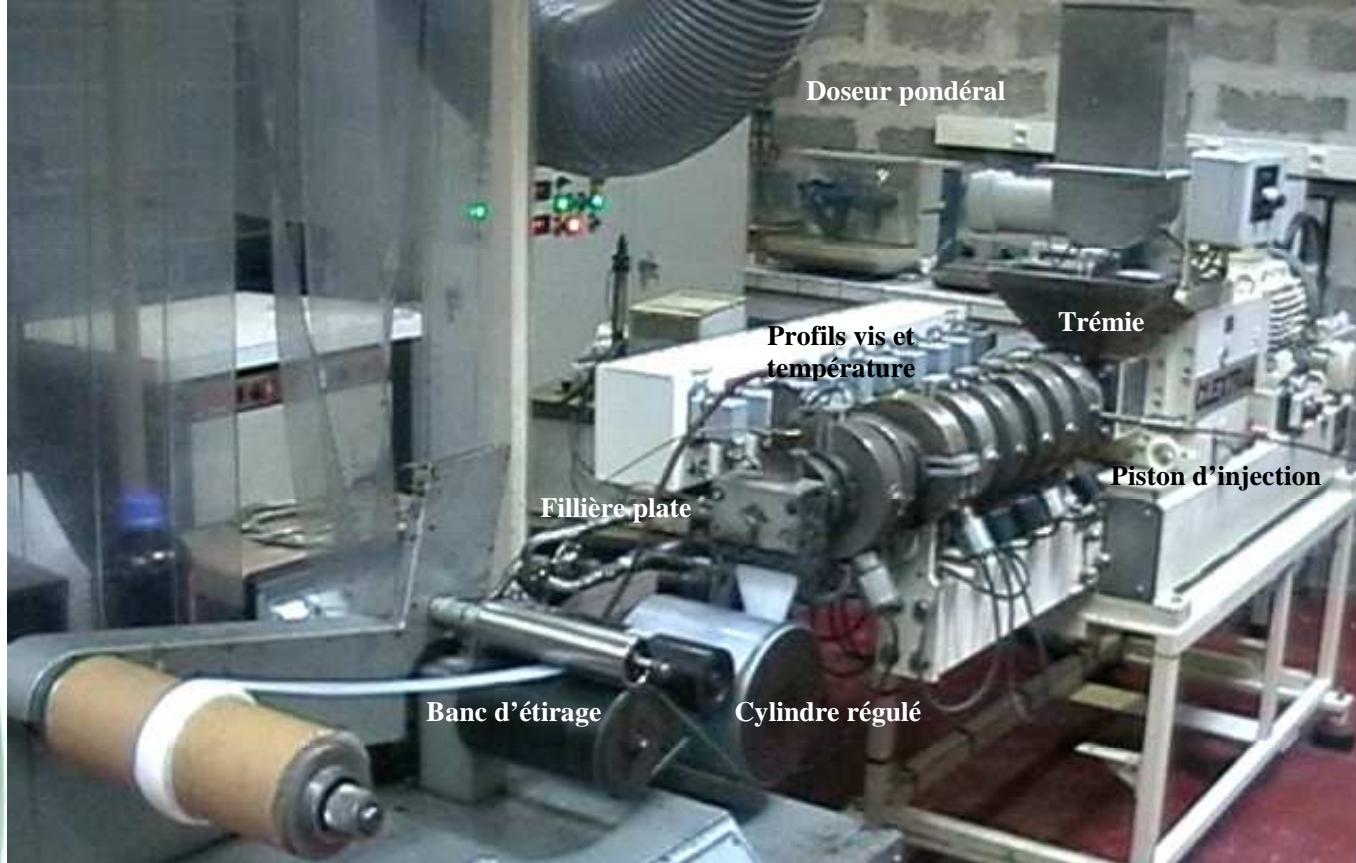


La combinaison sel-solvant-polymères



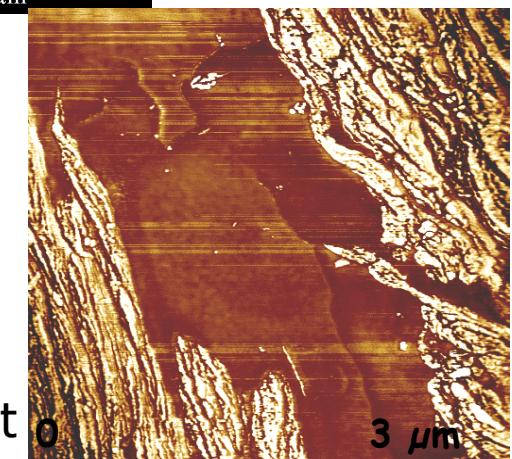
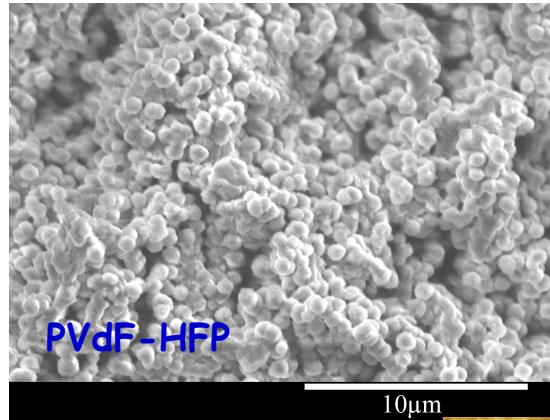
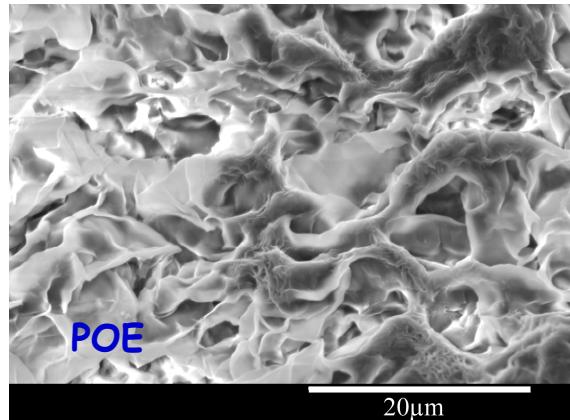
- Conductivité ionique satisfaisante à 25°C

L'extrusion



- Almost Real life...

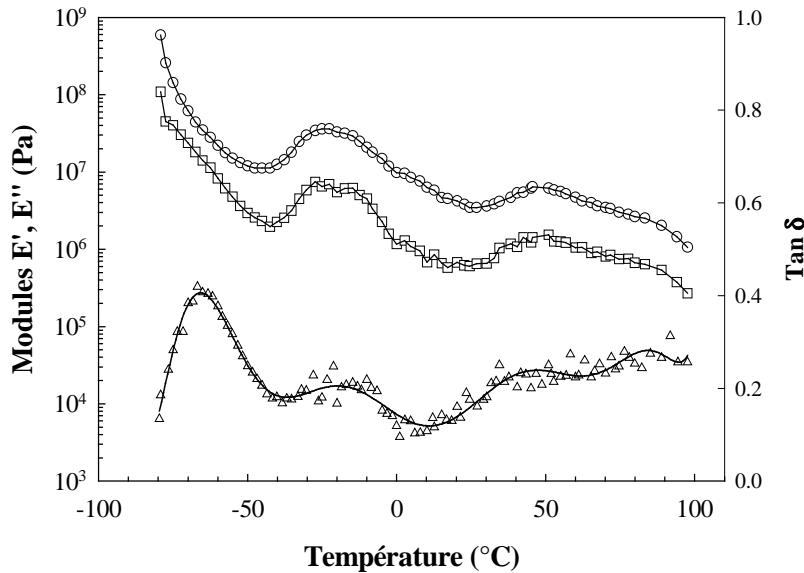
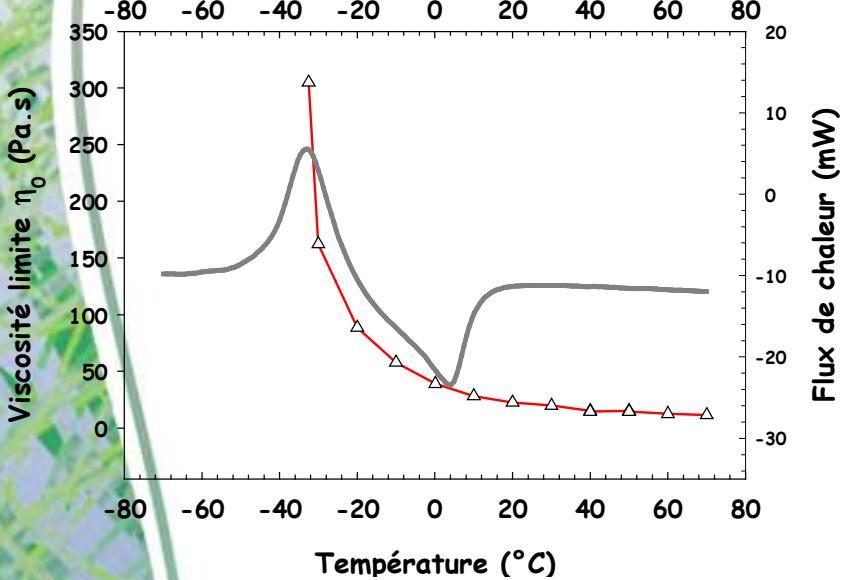
Le film / électrolyte final



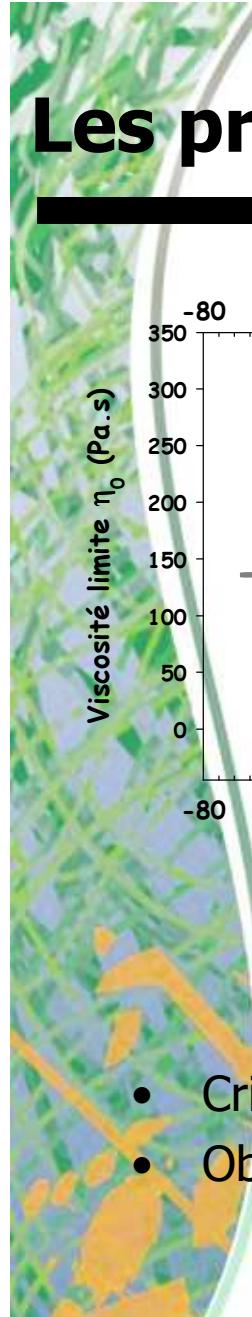
- Electrolyte 25%POE/25%PVDF-HFP/50% sel+solvant
- 100% de continuité des phases
- Observation de la phase gel/solide par AFM



Les propriétés : transitions et rhéologie

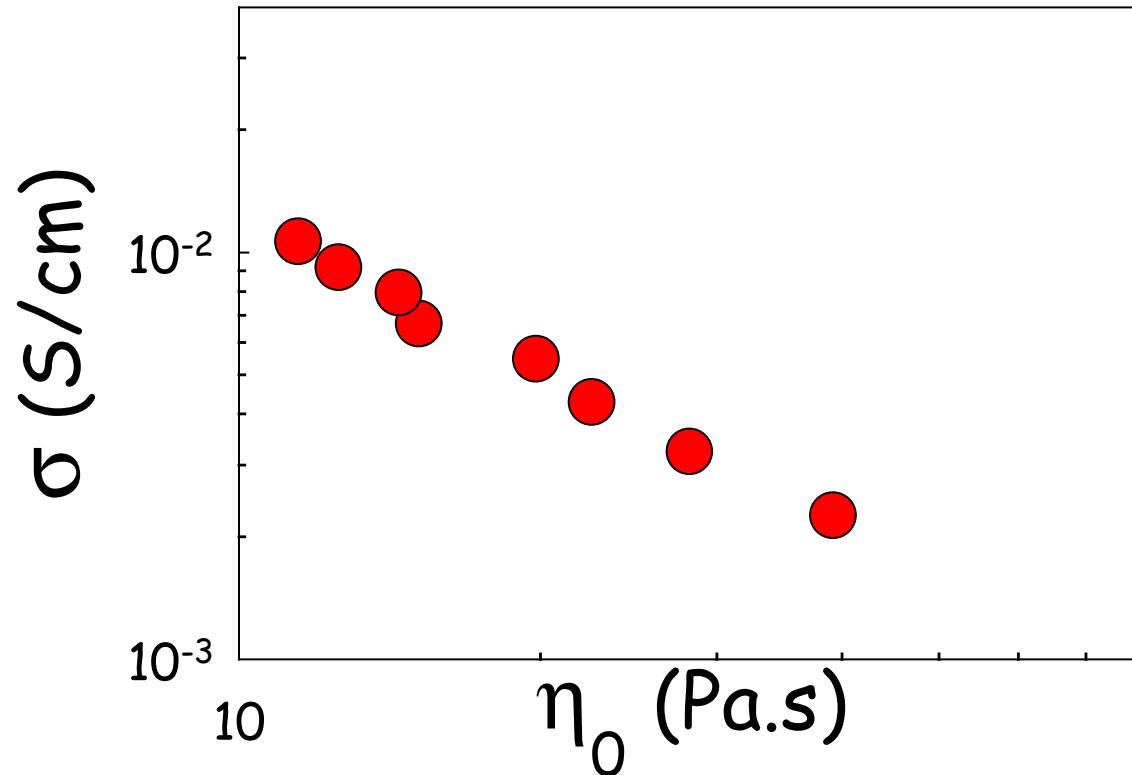


- Cristallisation du solvant à basse température (-30°C)
- Observable en DMA, DSC et rhéologie





Les propriétés : conduction et rhéologie



- Observations réalisées entre 0 et 70°C



Conclusions

- Par extrusion, il est possible de réaliser en une seule opération:
Mise en forme et formulation
- L'association polymère-solvant-sel apporte simultanément deux fonctions:
Aide au process sans solvant à éliminer
Electrolyte gel
- La technologie est basée sur la notion de morphologie co-continue:
morphologie hors équilibre stabilisée par la viscosité
présentant les propriétés de percolation de deux phases
- D'autres applications membranaires du domaine peuvent être envisagées
supercapacités, séparateurs, etc...

Remerciements

- Ces travaux ont bénéficié du soutien de l'ADEME, du pôle de compétitivité Axelera et de BATSCAP



- ...ils ont fait l'objet de plusieurs travaux de thèse ou postdoctorats...

Mickaël Castro, Sandrine Bar, Delphine Barbier, Yannick Bras, Piotr Malik,
Meral Akkoyun, Virgile Daux...