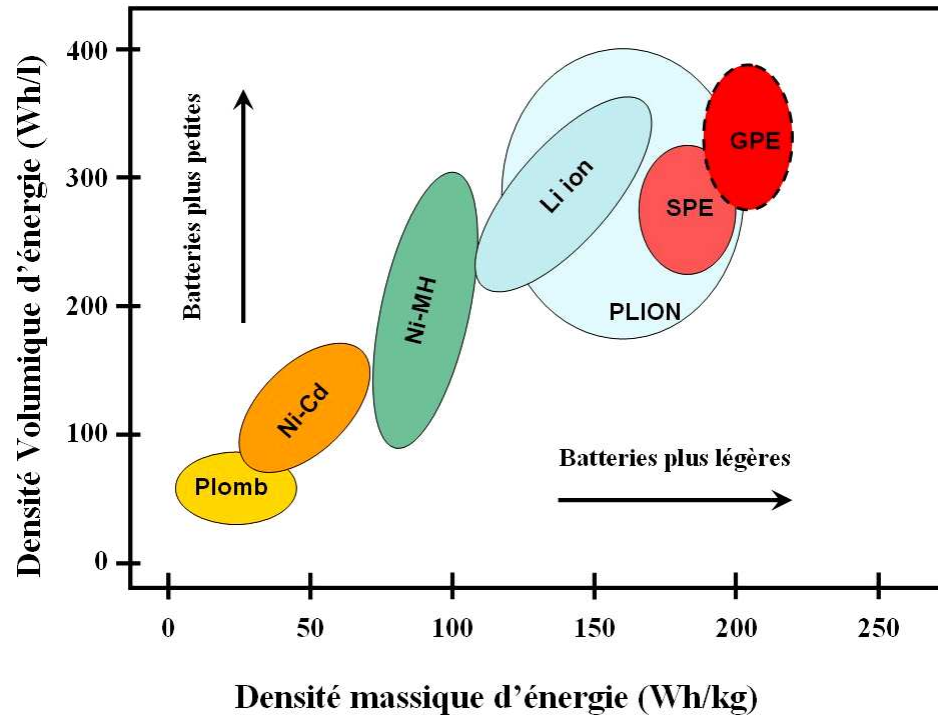


# Electrolytes gélifiés obtenus par extrusion de mélanges de polymères à morphologie co-continue.

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



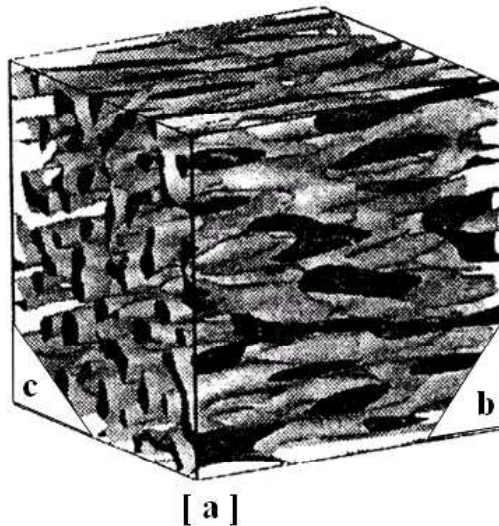
# La Technologie lithium-polymère gélifié



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

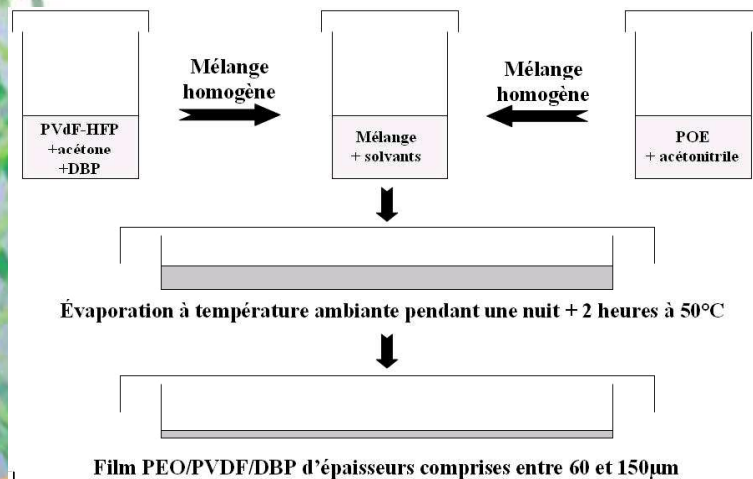


- Un polymère assure le portage de la structure: PVDF (homo ou copo)
- Un polymère forme le gel en association avec solvant et sel: POE
- Les deux polymères sont incompatibles

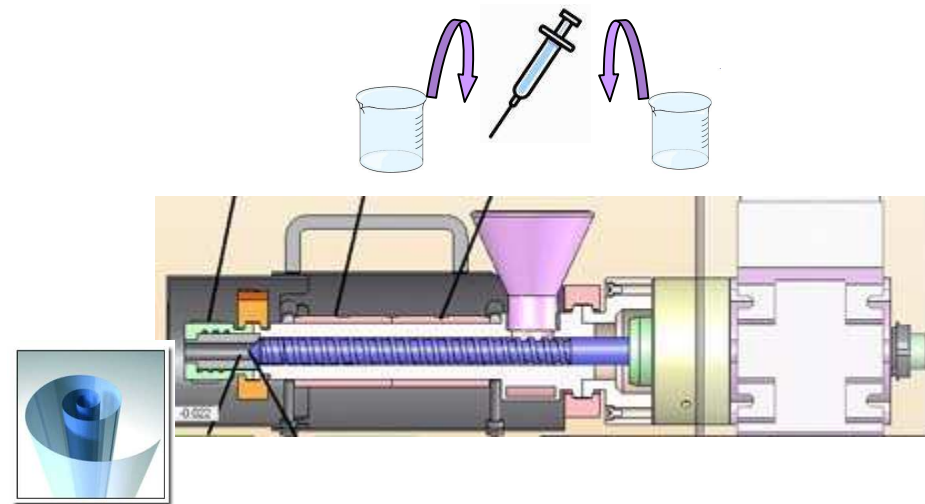


# Les technologies pour réaliser « l'assemblage »

## VOIE SOLVANT

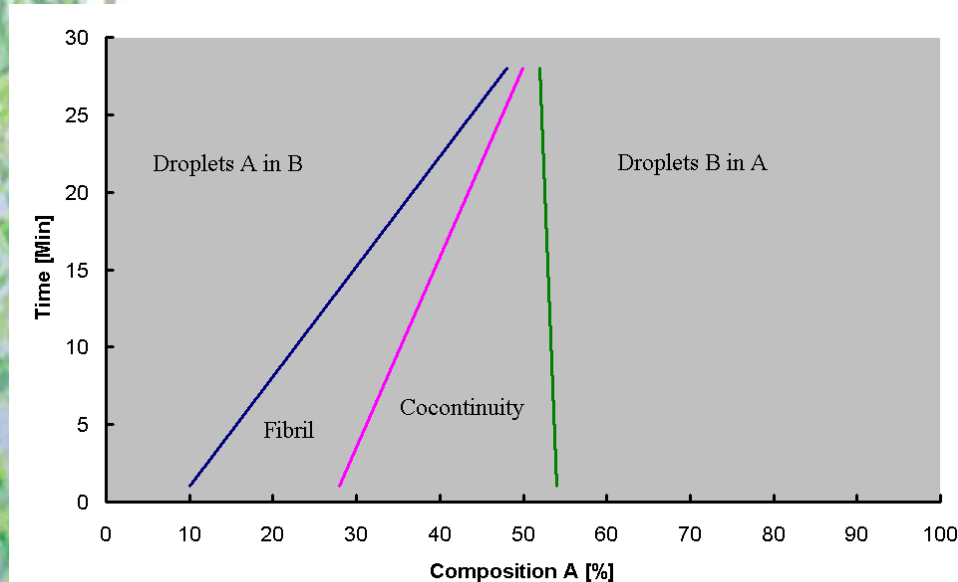


## VOIE EXTRUSION



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

# L'obtention d'une morphologie co-continue

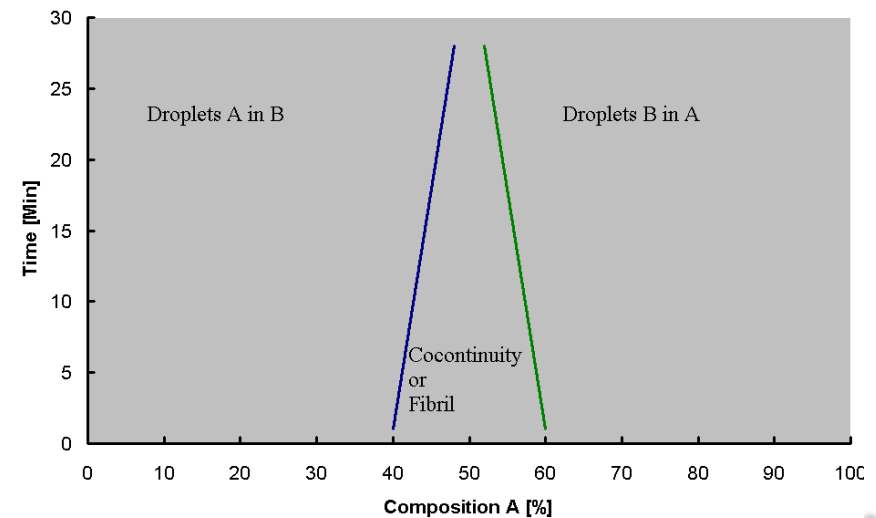


$$\leftarrow \eta_B/\eta_A = 0.03$$

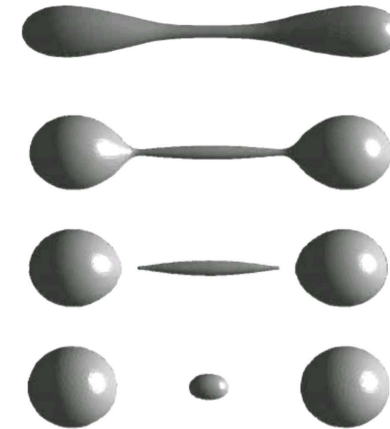
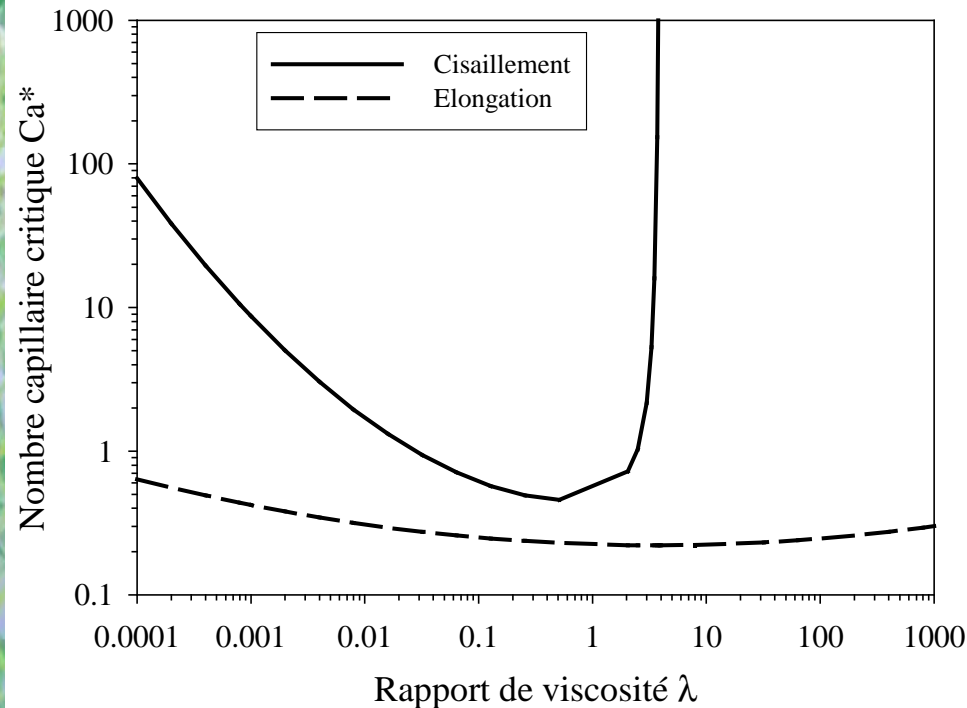
Bu and He, J.Appl.Polym.Sci, 1996

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

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



# 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

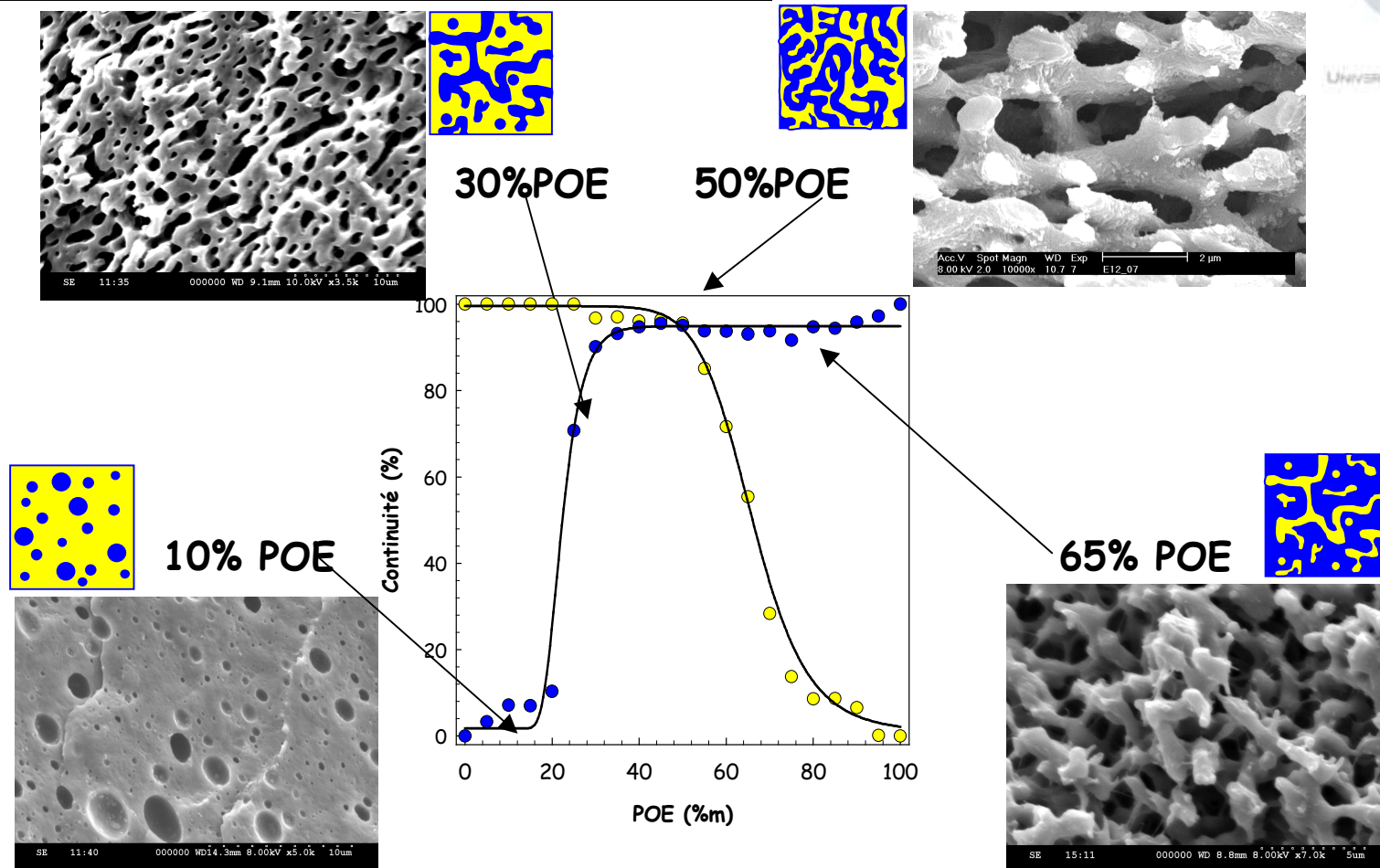
# Les mécanismes impliqués: coalescence



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



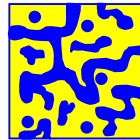
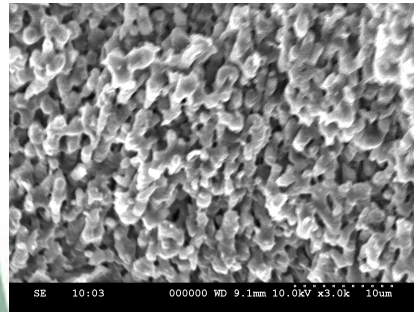
# Zone de co-continuité: PVDF-HFP-POE



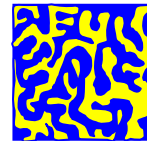
- POE extrait
- Observations MEB et dissolution sélective



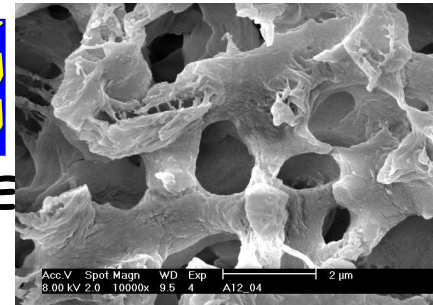
# Zone de co-continuité: PVDF-HFP-POE



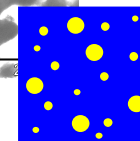
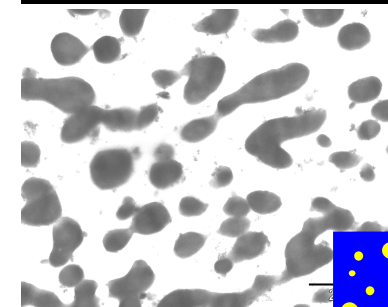
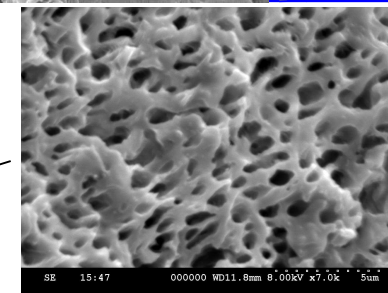
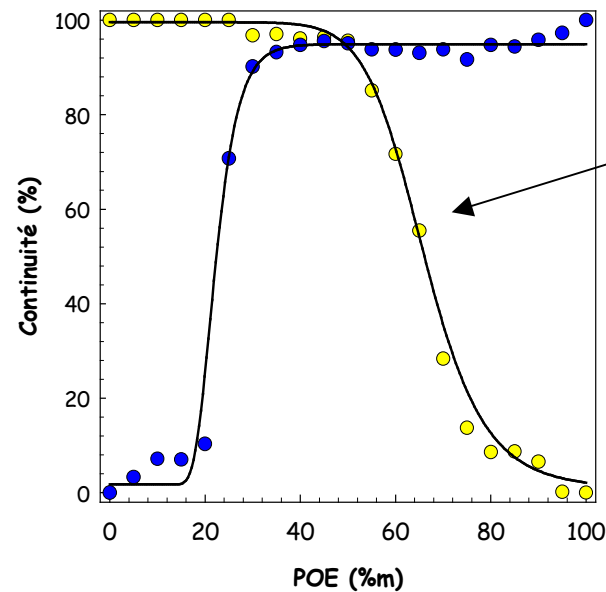
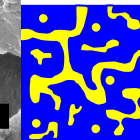
30%POE



50%POE



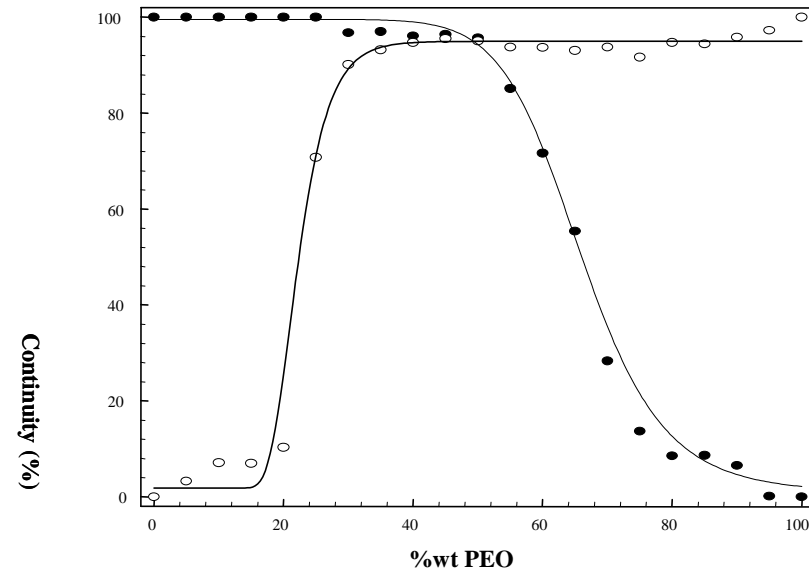
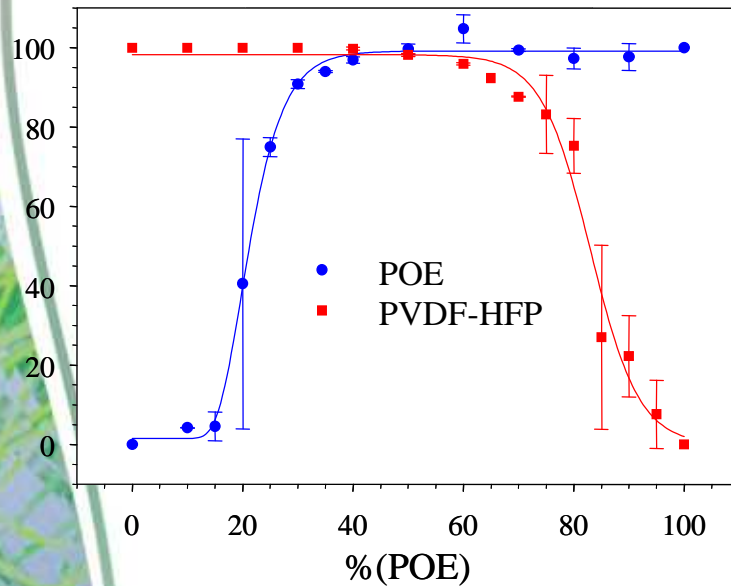
65%



90%  
POE

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

# Zone de co-continuité: PVDF-HFP-POE



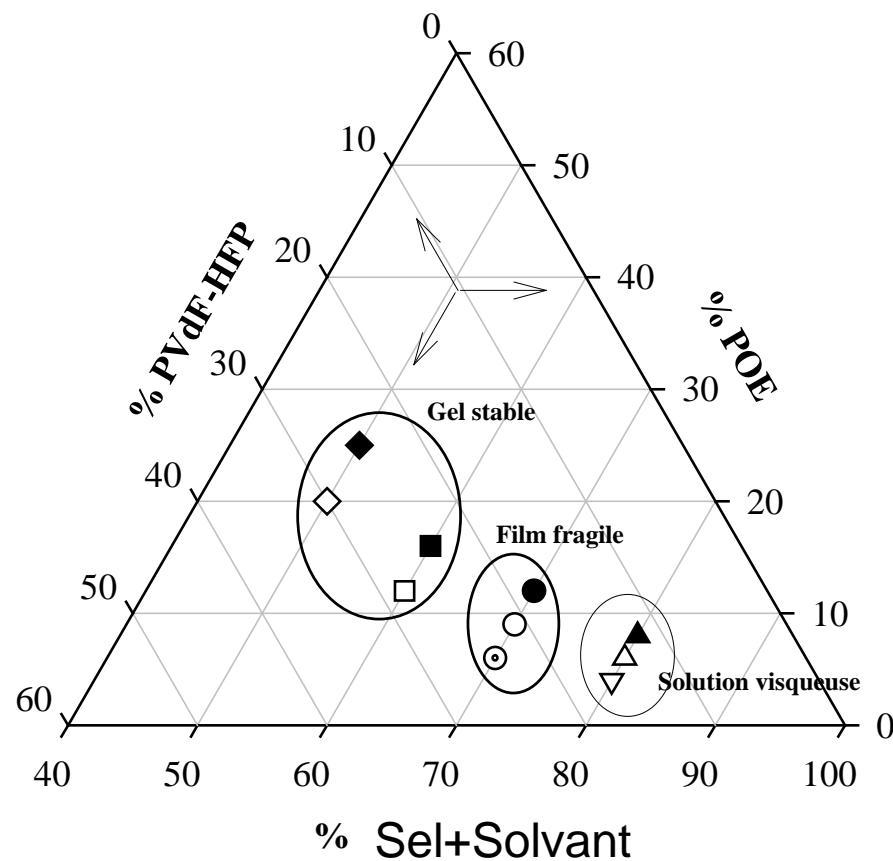
$$\eta_B/\eta_{POE} = 3.8$$

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

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

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

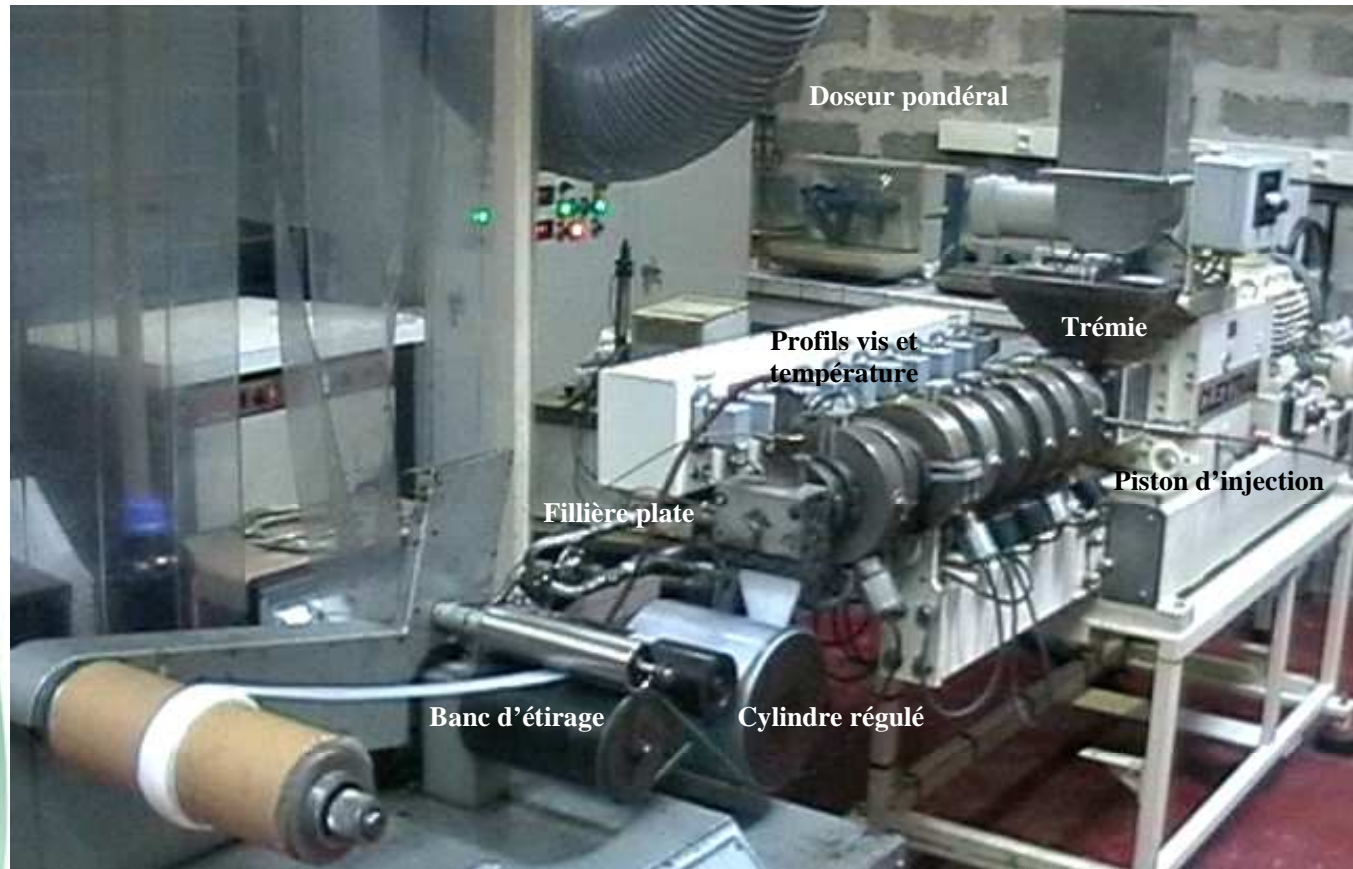
# La combinaison sel-solvant-polymères



- Conductivité ionique satisfaisante à 25°C



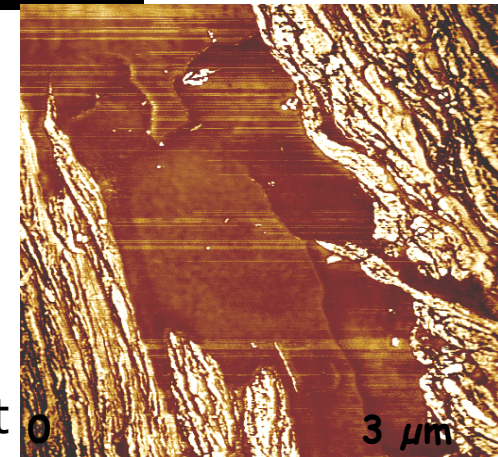
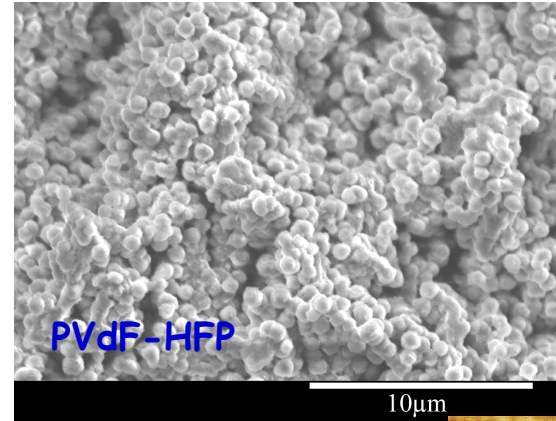
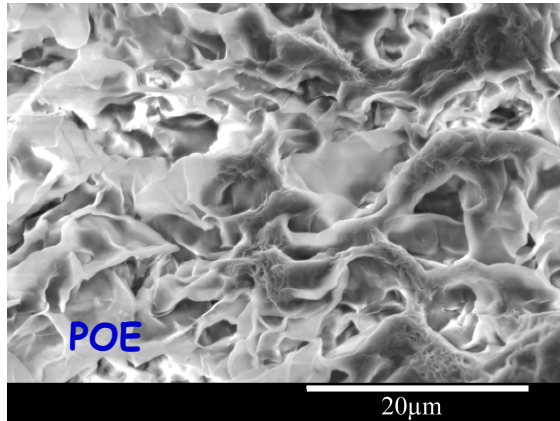
# L'extrusion



- Almost Real life...

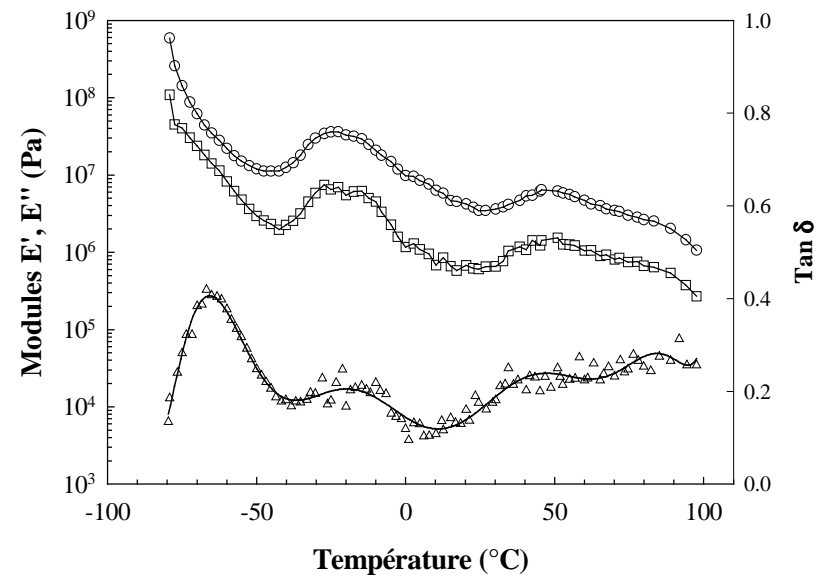
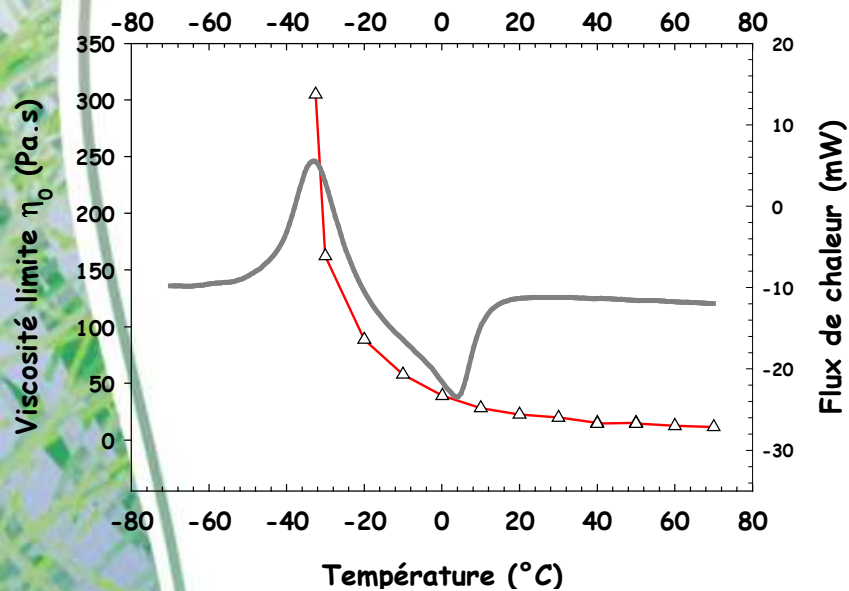


# Le film / électrolyte final



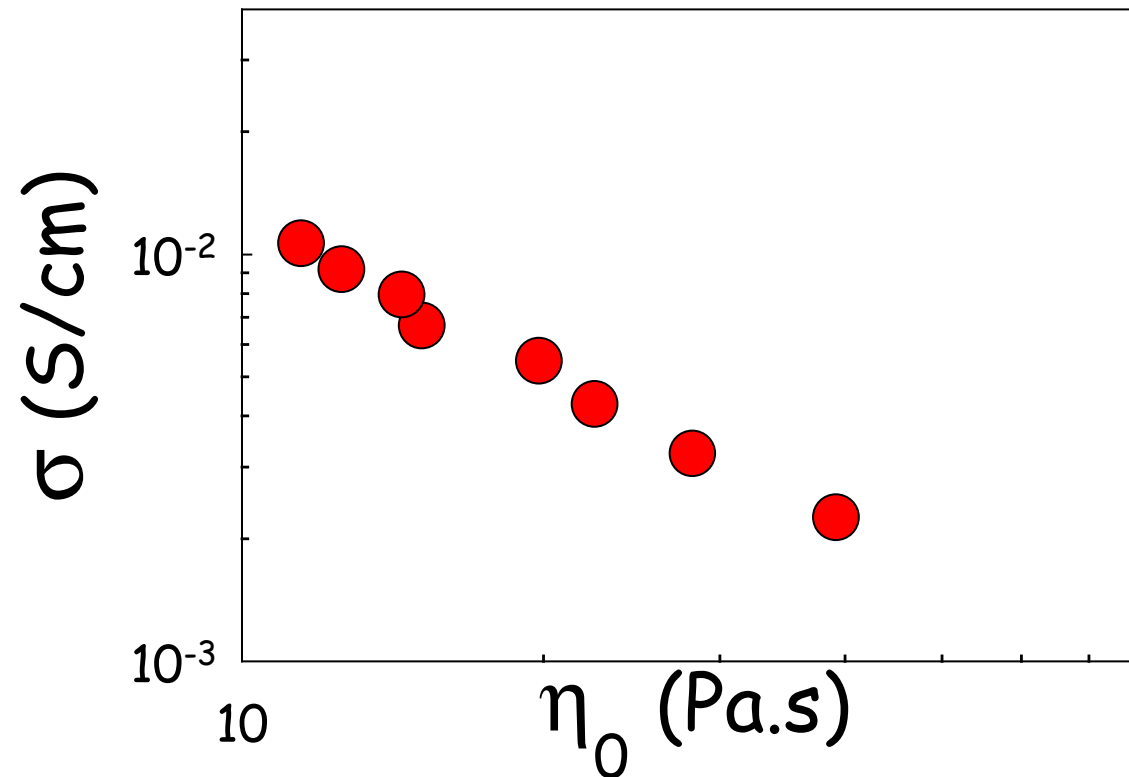
- Electrolyte 25%POE/25%PVDF-HFP/50% sel+solvant
- 100% de continuité des phases
- Observation de la phase gel/solide par AFM

# 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...