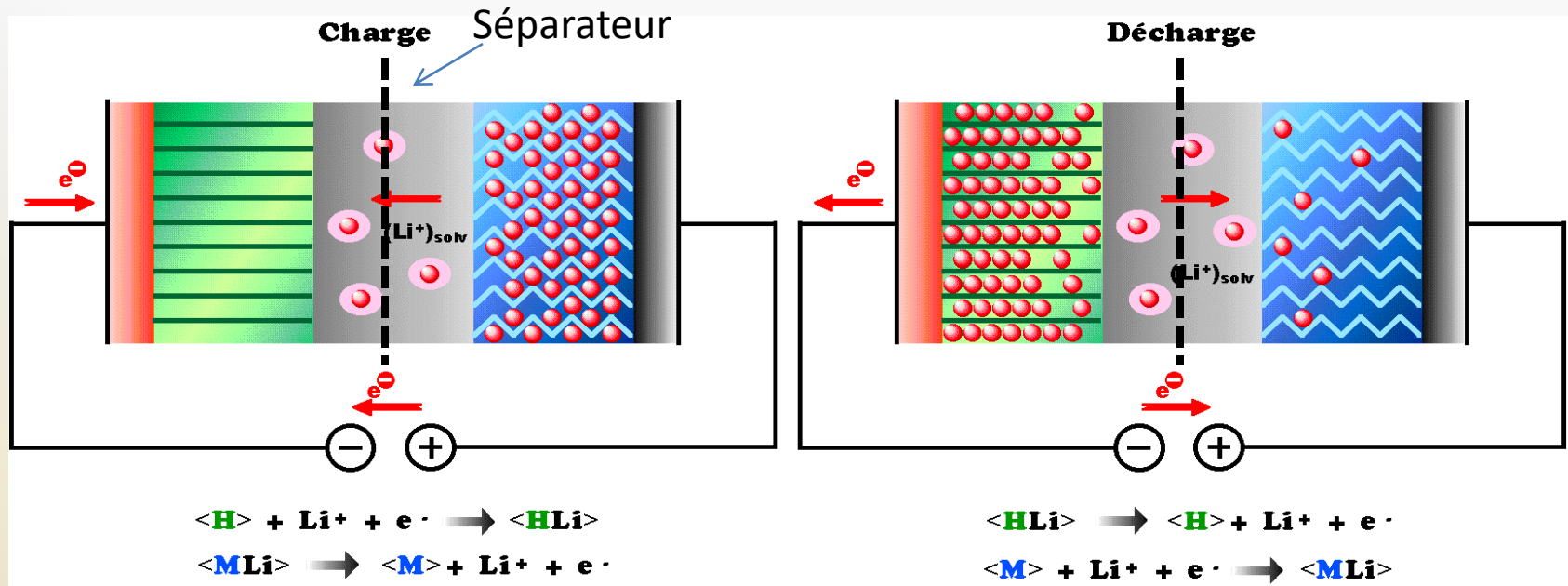




Séparateurs macroporeux pour batterie lithium-ion. Relations structure/propriétés

F. Alloin





- ✓ Matériaux d'insertion réversible de Li^+
 - (-) graphite Li_xC_6 ($0,3 \leq E_0 \leq 0,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)
 - (+) Li_xMO_2 ($E_0 \approx 4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), ex : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

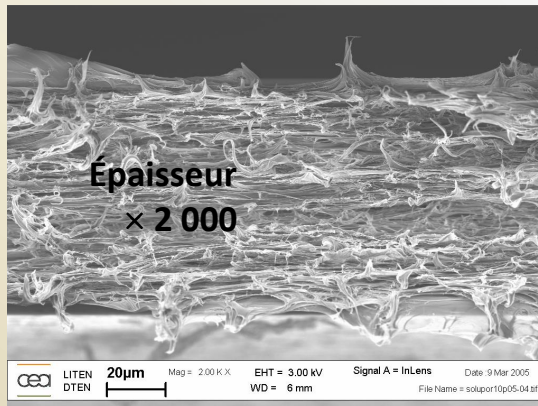
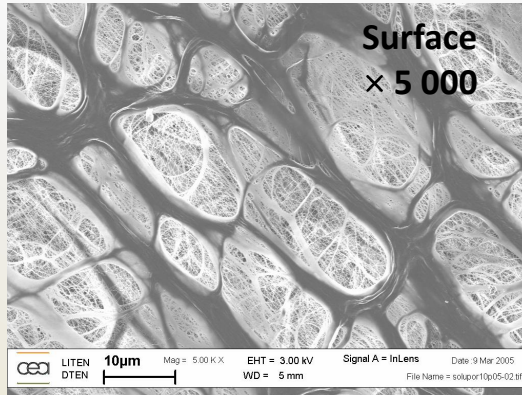
- ✓ Séparateur Polyoléfine
 - ✓ Rôle essentiel : éviter les courts-circuits

Propriétés requises pour un séparateur performant

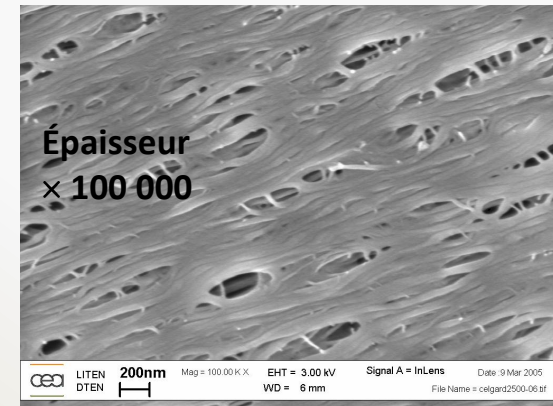
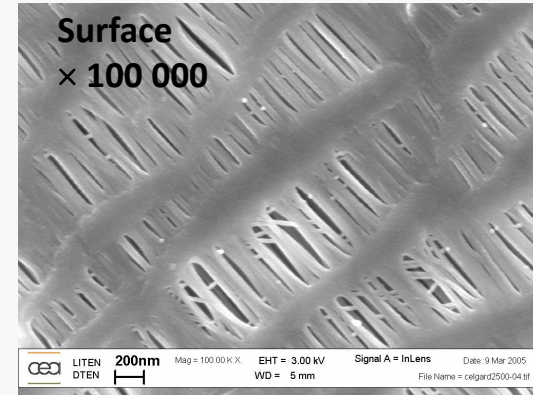
- ✓ Inerte chimiquement et électrochimique
- ✓ Propriété mécanique (bobinage des accumulateurs/tenue à chaud)
- ✓ Faible épaisseur 20 à 30 μm
- ✓ Porosité importante $> 50\%$
- ✓ Taille des pores $< 1 \mu\text{m}$
- ✓ Affinité **contrôlée** vis-à-vis de l'électrolyte
 - ✓ Bonne mouillabilité séparateur/électrolyte
 - ✓ Pas de gonflement voir dissolution du séparateur
 - ✓ Coût faible, actuellement 2 \$/m², doit atteindre 1 \$/m²

Les séparateurs commerciaux

Solupor 10P05A



Celgard 2500



Elaboration par voie Humide

- ✓ Extrusion polymère+additif
- ✓ Elimination des additifs (voie solvant)

Elaboration par voie sèche

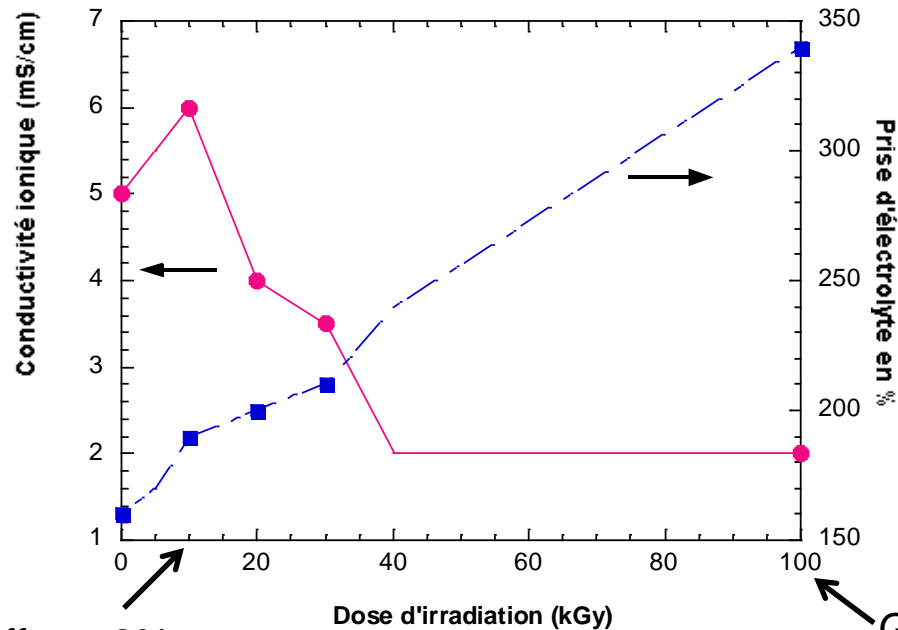
- ✓ Extrusion
- ✓ Vieillissement $T < T_f$
- ✓ Etirage rapide faible T

Séparateur	Épaisseur (μm)	Taux de porosité (%)	N_M
Celgard 2400	24	31	16
Celgard 2500	23	51	13
Celgard 2730	17	39	11
Solupor 3P07A	13	70	13
Solupor 10P05A	57	78	5
Solupor 14P01A	23	40	22

Conductivité LP30 (EC/DMC (1/1) + LiPF_6 1M) = 9,7 mS/cm

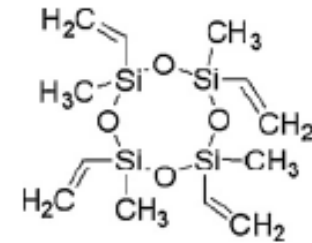
$$N_M = \frac{\sigma_{\text{membrane}}}{\sigma_{\text{électrolyt liquide}}}$$

PE : Modification chimique

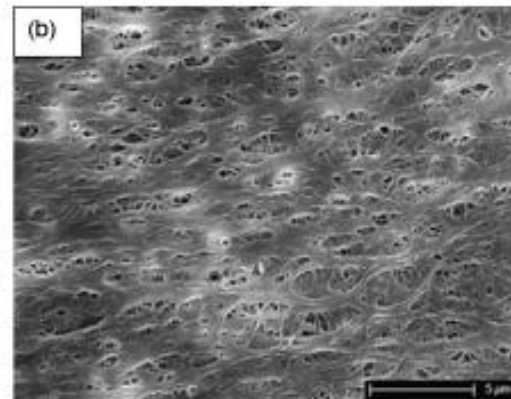
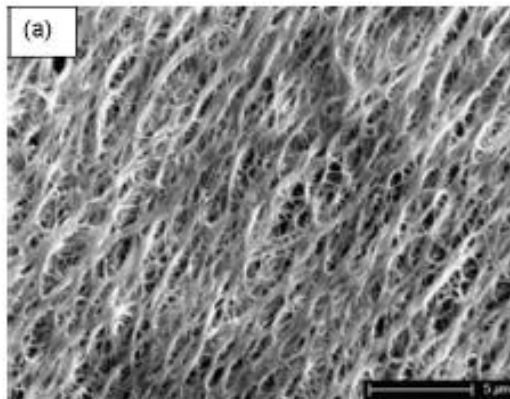


Greffage 6%

Greffage 30%



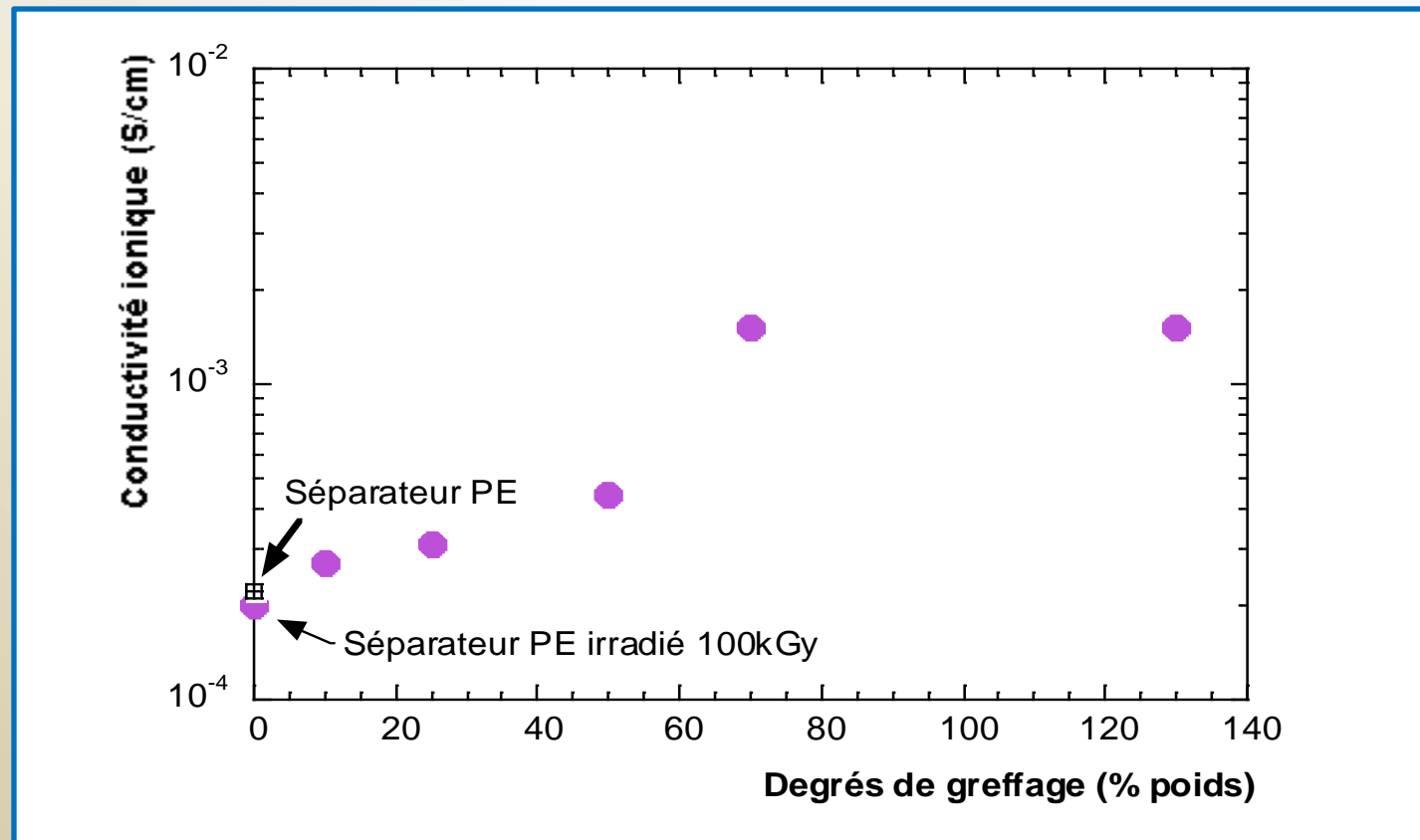
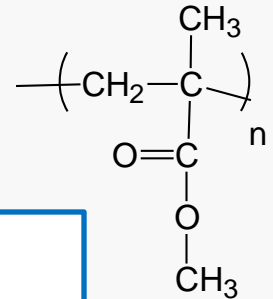
- Greffage de fonction siloxane sur un séparateur PE par irradiation par faisceau d'électrons



PE : Modification chimique

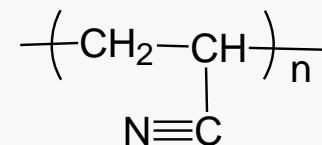
Polyméthylméthacrylate greffé sur PE (obtention de peroxyde)

- ✓ ↘ Cristallinité du PE
- ✓ ↗ Gonflement dans l'électrolyte
- ✓ ↗ Conductivité

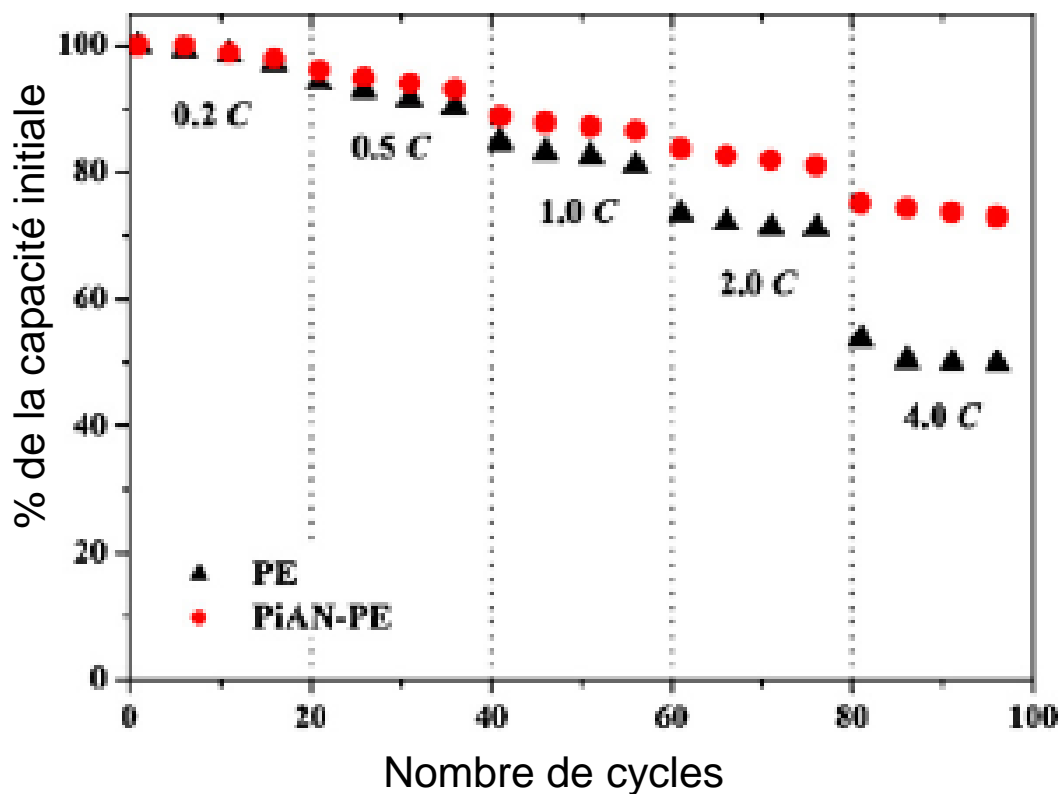


PE : Modification chimique

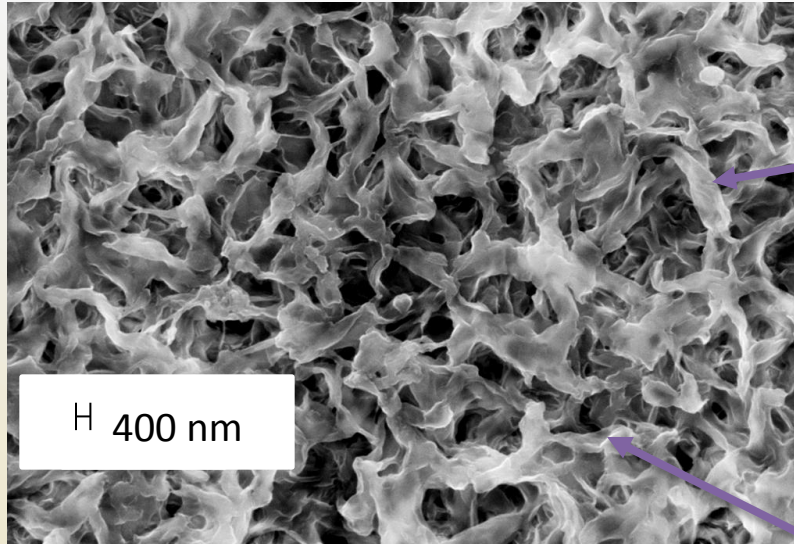
Polyacrylonitrile greffé sur PE (Procédé Plasma)



- ✓ ↘ Angle de contact (↗ mouillabilité)
- ✓ Surface partiellement recouverte
- ✓ ↗ Conductivité * 2



Membrane poreuse en Polyfluorure de vinylidène PVDF



PVDF

- Phase alpha
- Cristallinité : 60%

- Structure dentelle
- Volume poreux : 70%
- Taille des pores : $0,64\mu\text{m}$

Avantage

- ✓ Bonne affinité vis-à-vis de l'électrolyte (emballage souple)
- ✓ Porosité adaptée

Inconvénient

- ✓ Soluble dans l'électrolyte à chaud

Elaboration de membranes PVDF

- Inversion de Phase

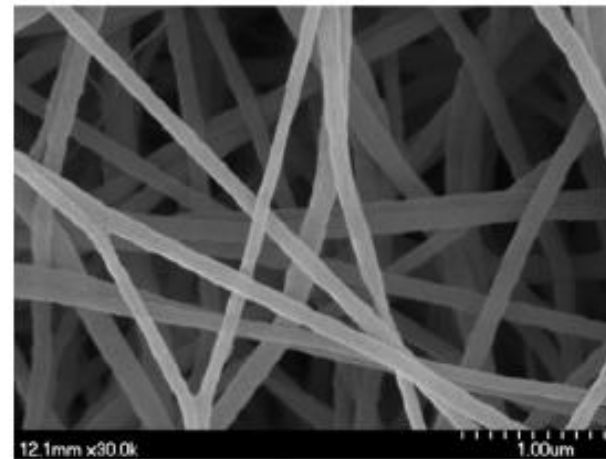
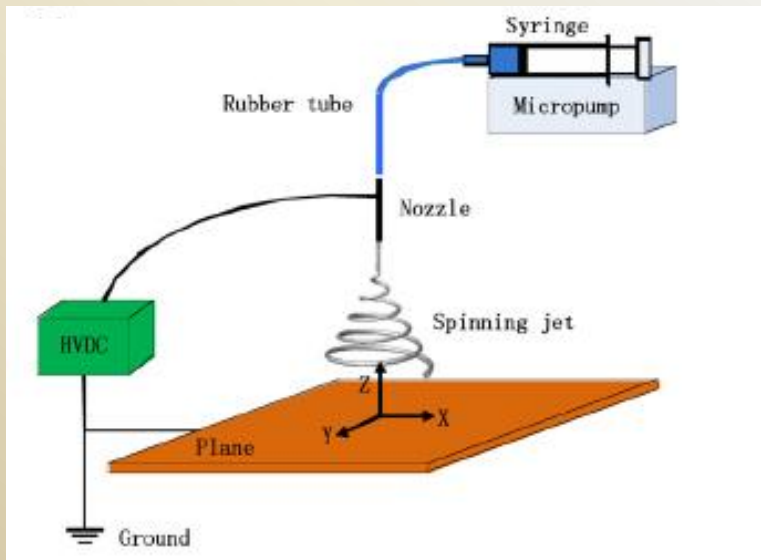
Addition de non-solvant
sous forme
vapeur ou liquide

Polymère + solvant

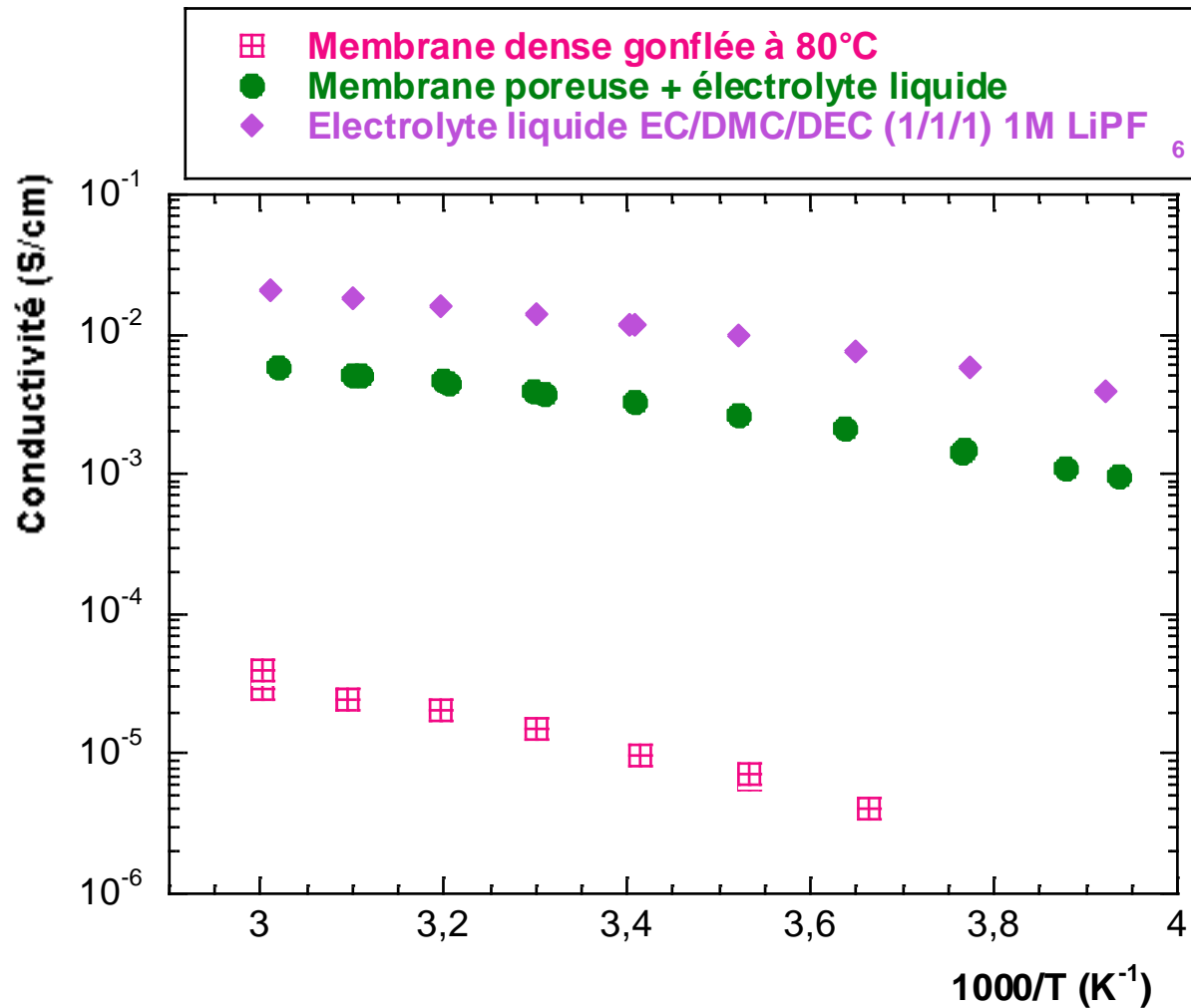
Evaporation + importante
du bon solvant

Polymère + solvant+ non-solvant

Electrospinning



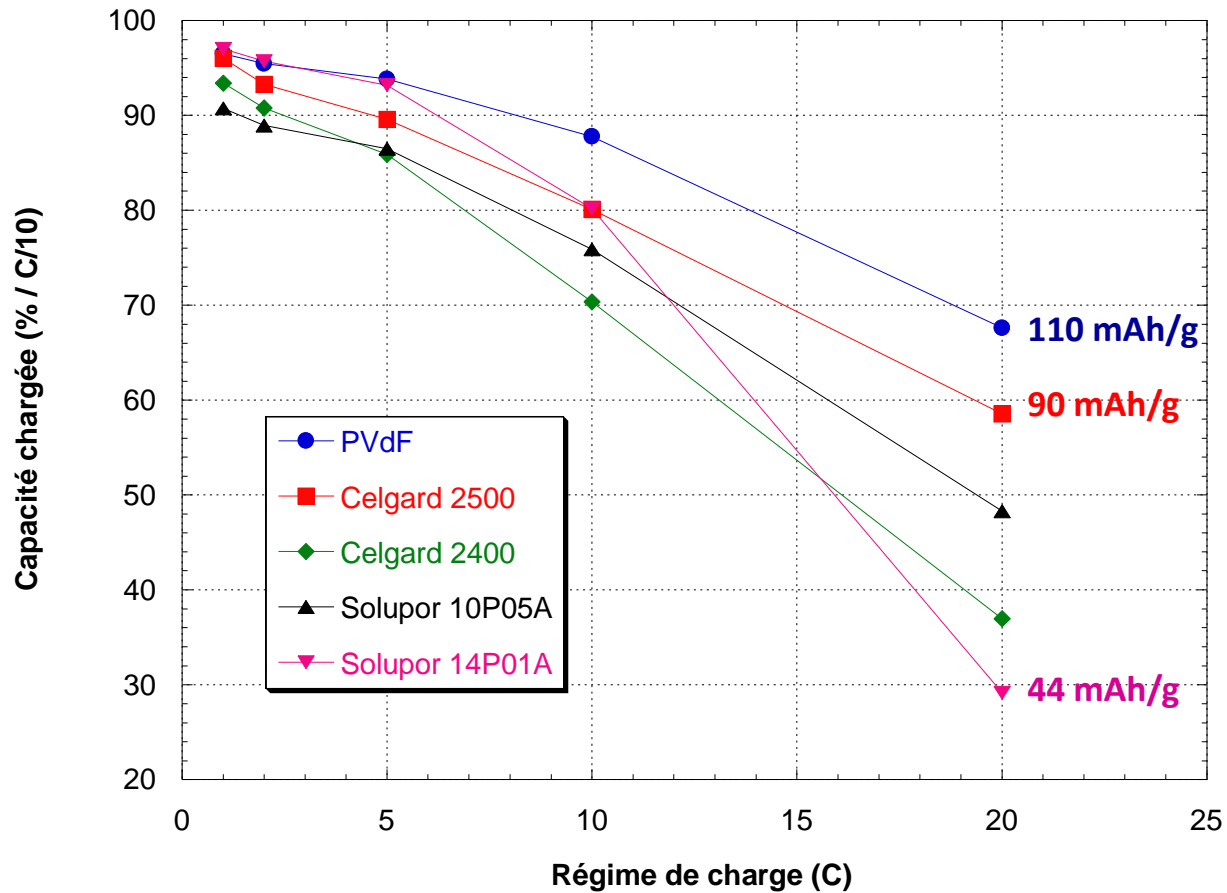
PVDF 15% dans DMF



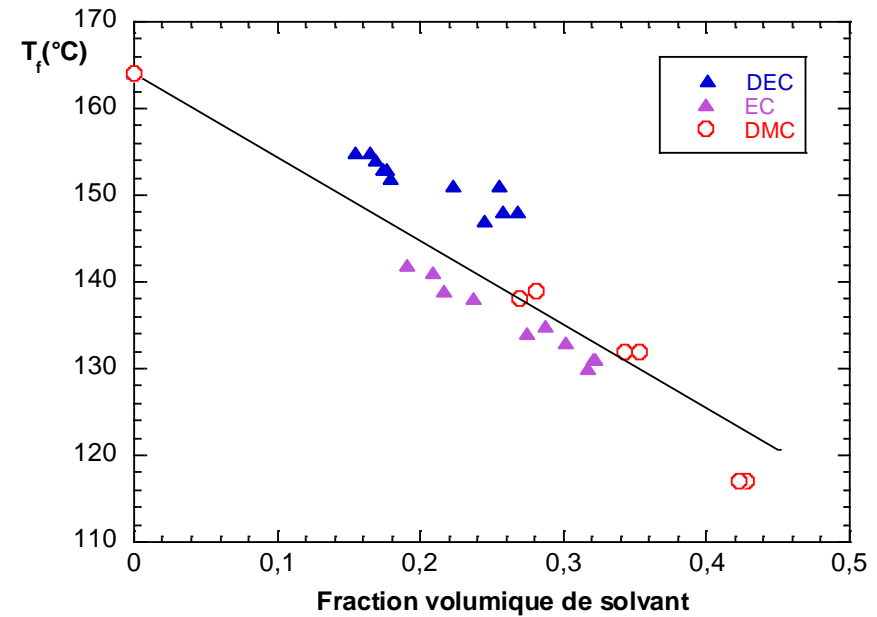
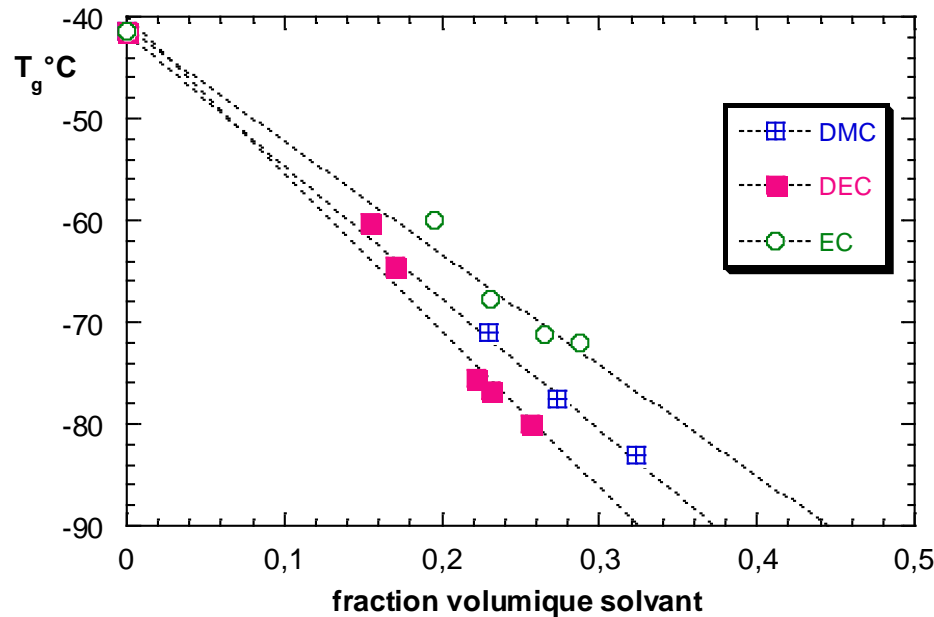
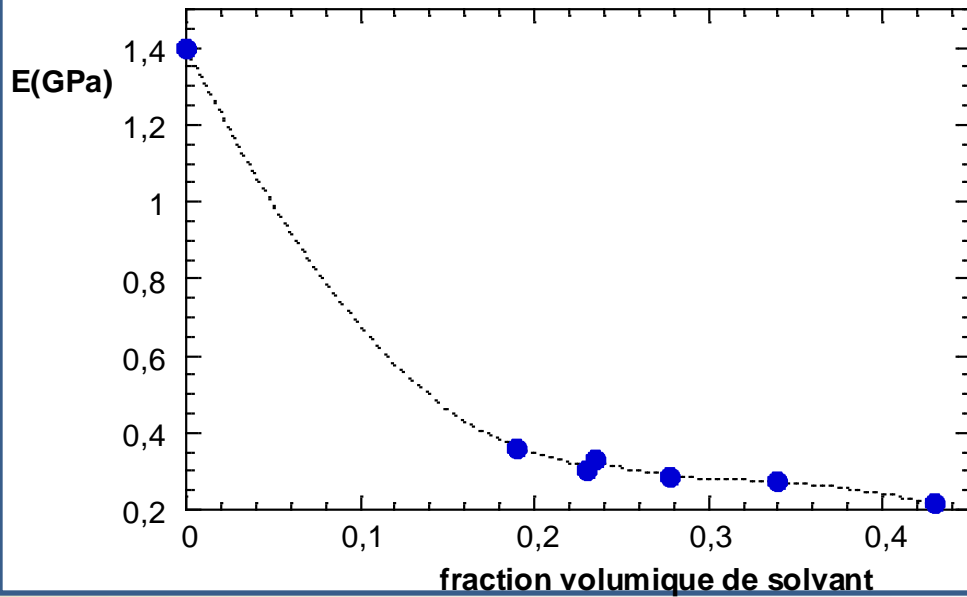
- Faible conductivité du gel PVDF
- Perte de conductivité d'un facteur 3,6
- ↘ coefficients de diffusion (solvant, anion, cation)

Tests en accumulateurs

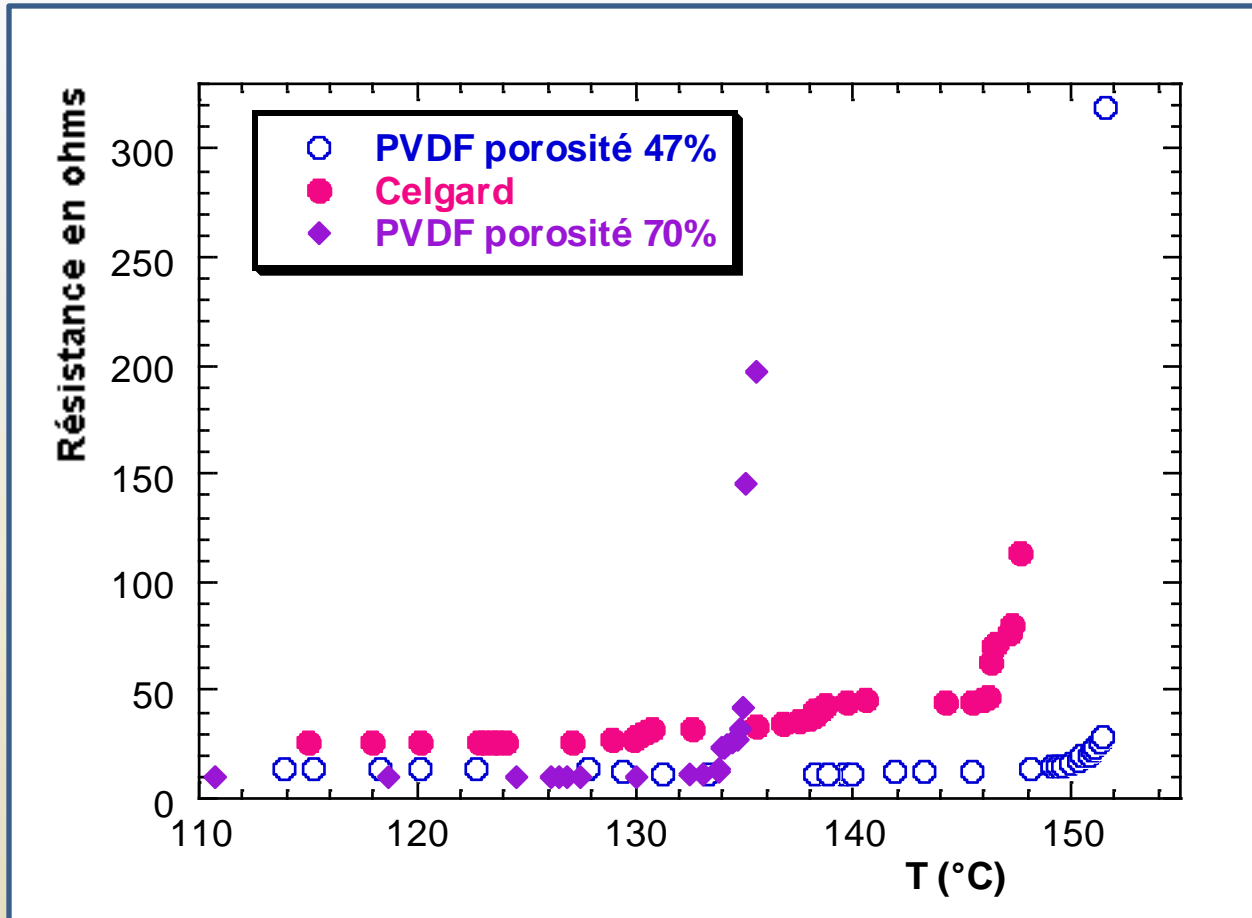
- (-) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (+) LiMn_2O_4
- Électrolyte liquide : EC/DMC (1/1) + LiPF_6 1M



Evolution des propriétés en fonction de la fraction volumique de solvant

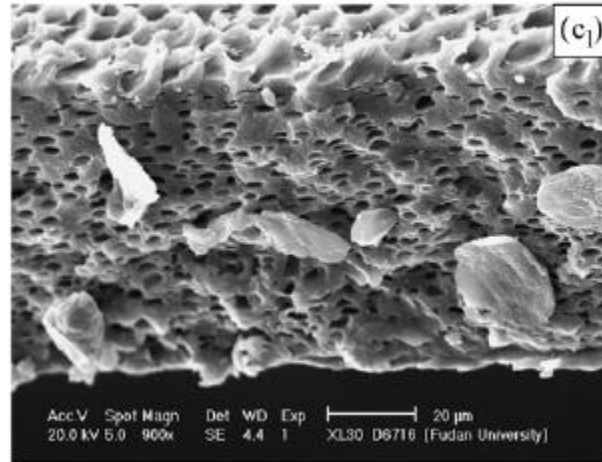
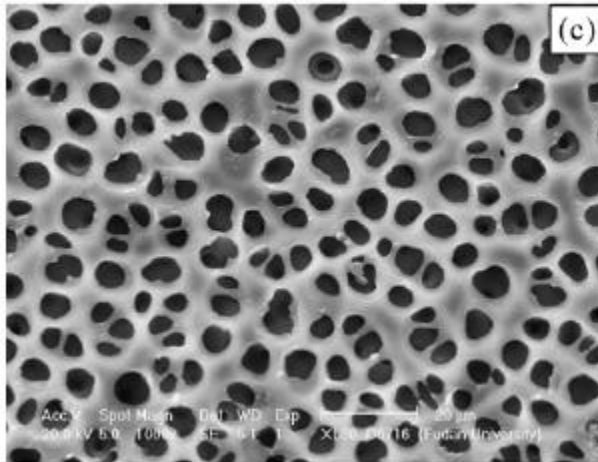


Effet Shut-down



- Effet du volume poreux : effet shut-down décalé à plus haute température si volume poreux plus faible

Utilisation d'un agent porogène



PVDF-HFP + Urée Fraction massique 5/6

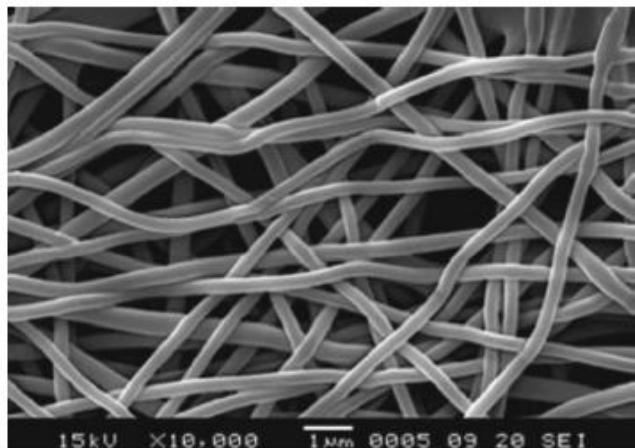
✓ Décomposition de l'Urée à 120 C pendant 6 Heures

✓ Porosité 70% , taille des pores 2 μm à 5 μm

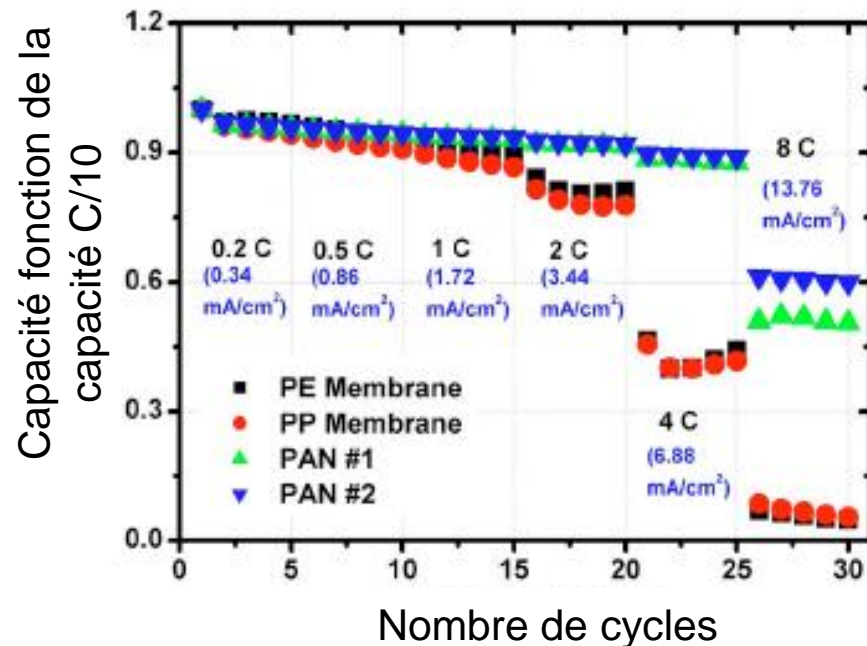
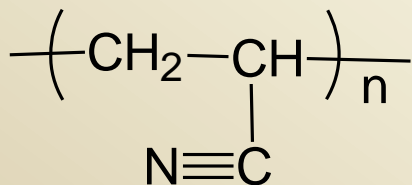
✓ Conductivité $1.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, $N_M=6$

$$N_M = \frac{\sigma_{\text{membrane}}}{\sigma_{\text{électrolyte liquide}}}$$

Microfibres non-tissées de Polyacrylonitrile : Electrospinning

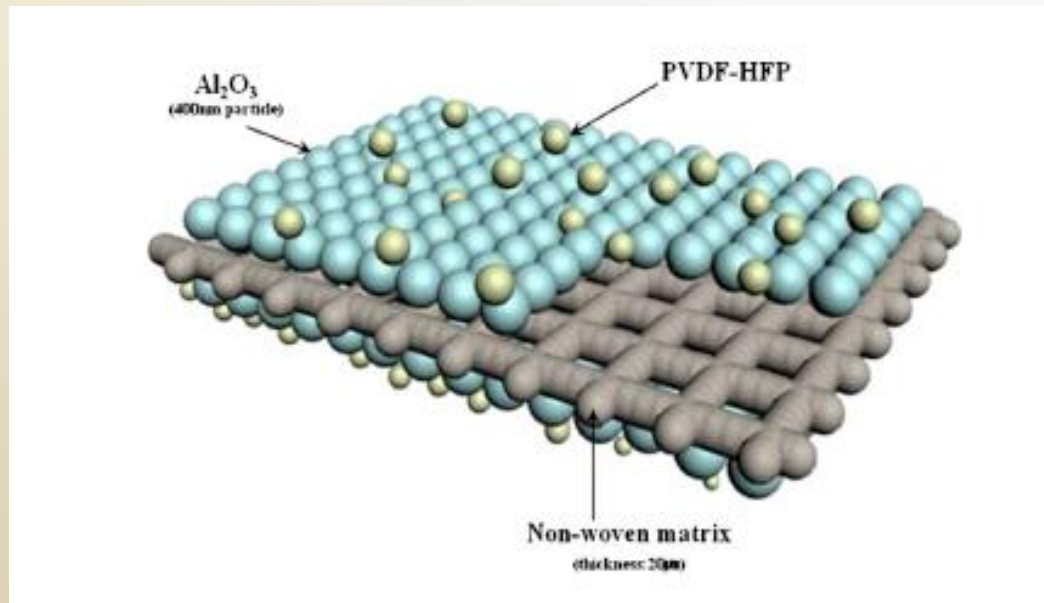


Épaisseur de la membrane : 33 μm
Taille des pores : 0,23 μm et 0,38 μm
Porosité : 64% et 76%

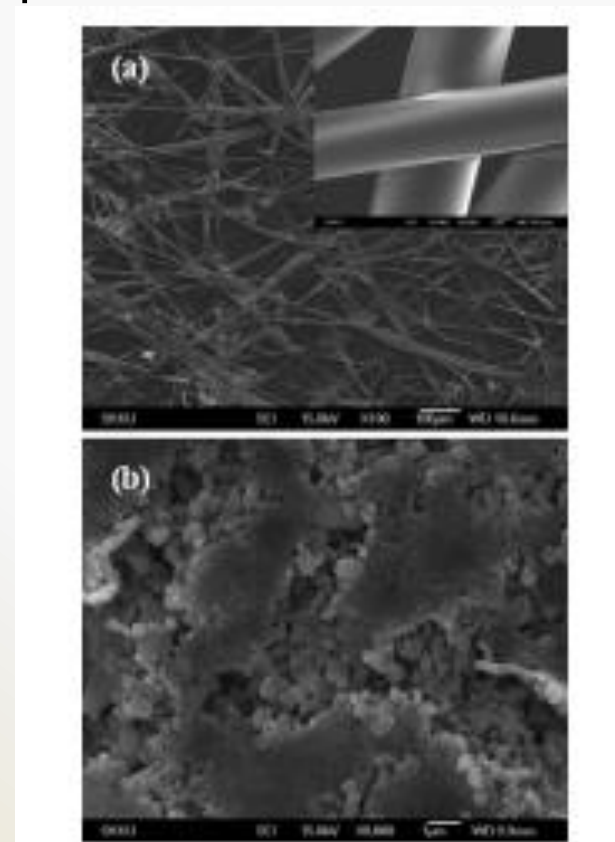


Séparateur céramique : SEPARION® Degussa

- Avantage
 - Stabilité mécanique même à haute température
 - Résistance chimique
 - Bonne mouillabilité



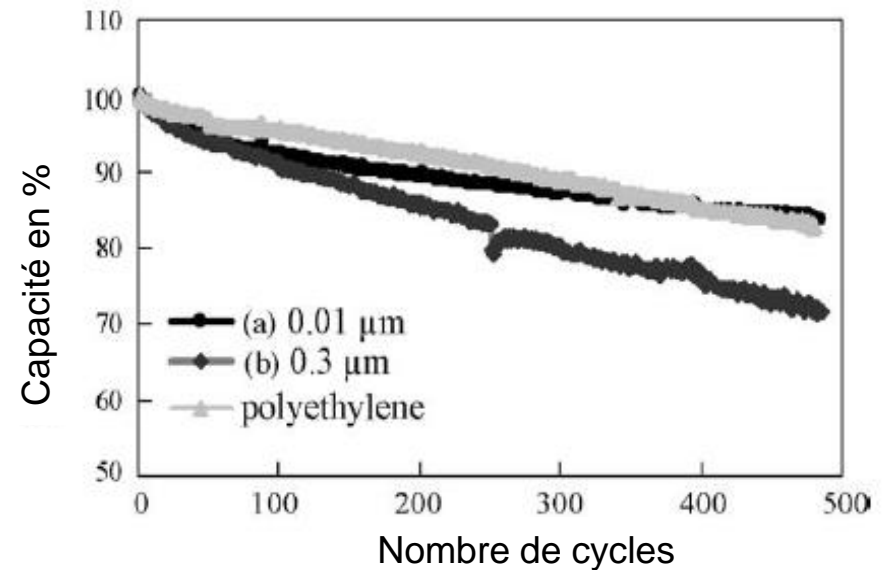
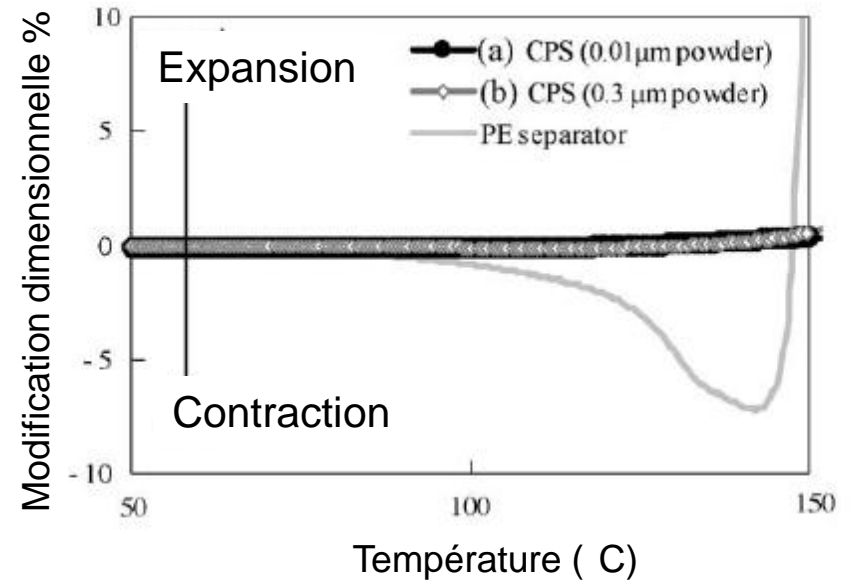
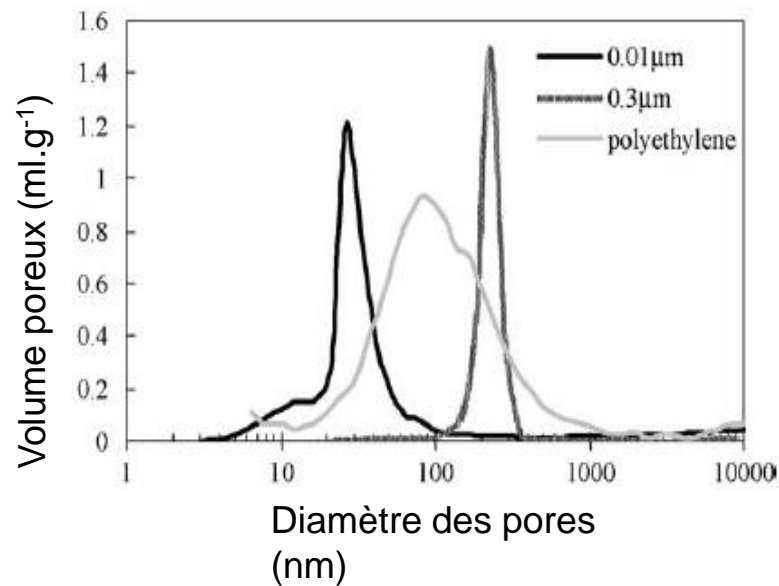
Poudre de céramique + liant polymère



Al₂O₃-PVDF

Al₂O₃ 0,01 μm rapport massique 3/2

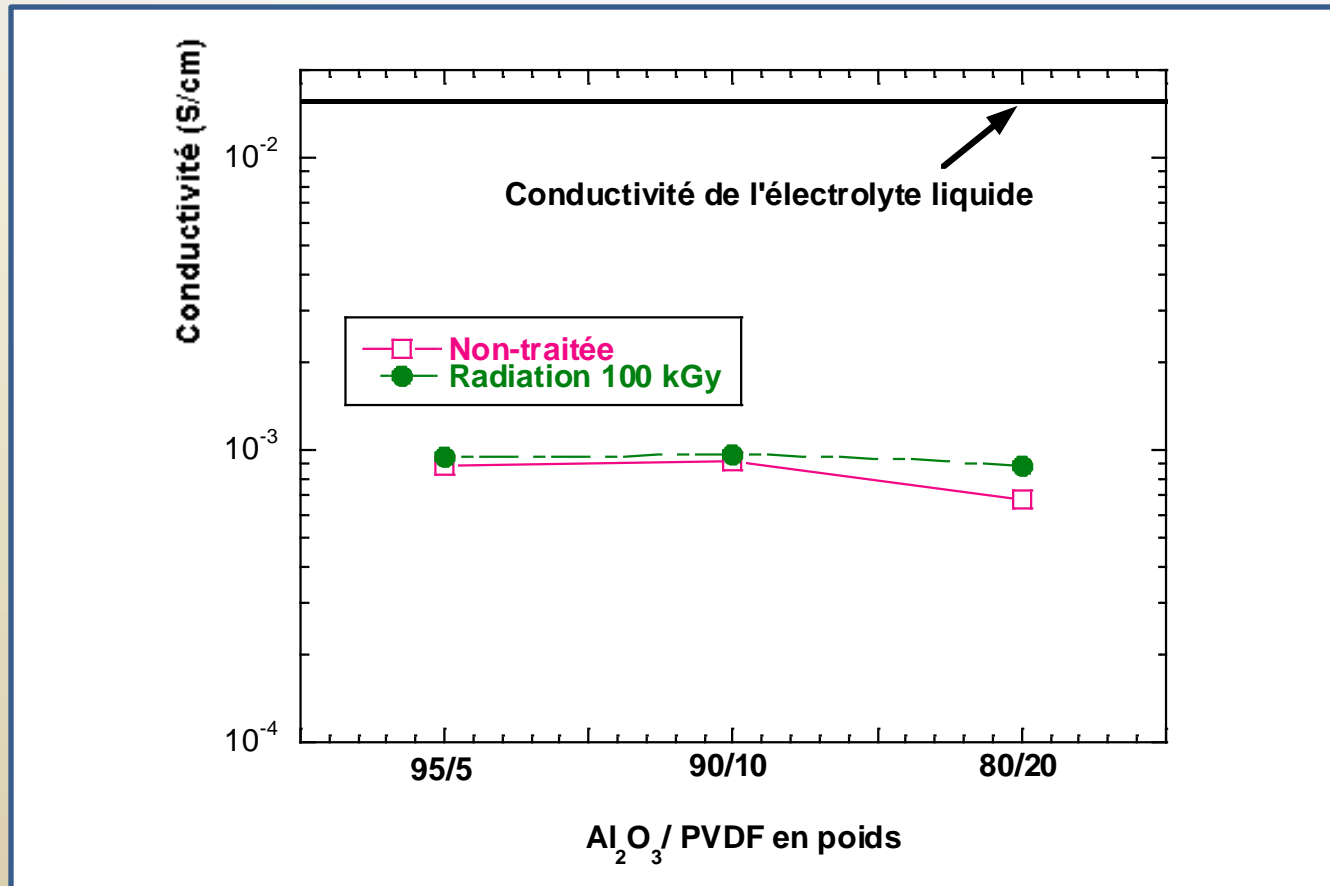
Al₂O₃ 0,3 μm rapport massique 10/1



Augmentation des propriétés mécaniques / enroulement

Réticulation du PVDF-HFP irradiation 100 kGy

- ✓ Amélioration des propriétés mécaniques
- ✓ Très légère perte de poids jusqu'à 400 C
- ✓ Faible diminution de conductivité



Conclusion

Les séparateurs les + étudiés

- ✓ PE, PP, PVDF

Difficulté d'obtenir un compromis

- ✓ Affinité vis-à-vis de l'électrolyte
 - Conductivité ionique
 - Performance à fort régime de charge/décharge
- ✓ Inertie chimique
- ✓ Tenue mécanique à chaud / procédé d'élaboration

Essai de compromis par la voie composite

- ✓ polymère + polymère
- ✓ polymère + céramique