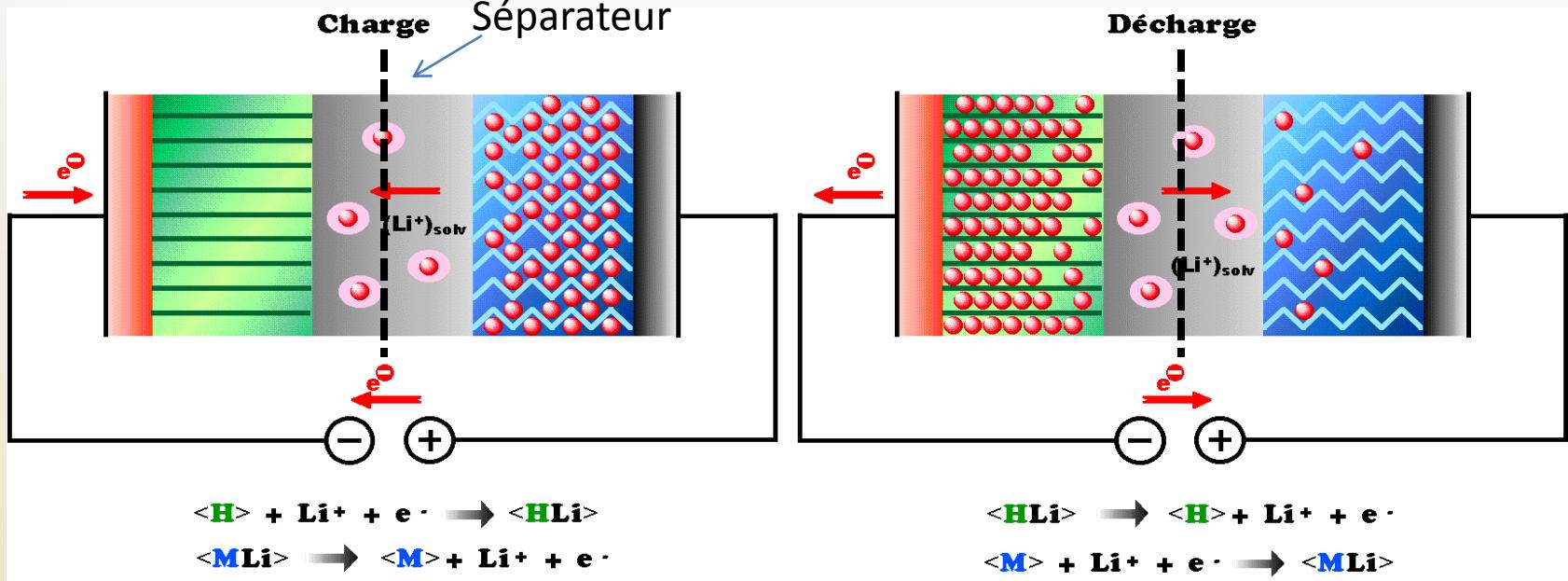




# Séparateurs macroporeux pour batterie lithium-ion. Relations structure/propriétés

F. Alloin





- ✓ Matériaux d'insertion réversible de  $\text{Li}^+$ 
  - (-) graphite  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $0,3 \leq E_0 \leq 0,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ )
  - (+)  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $E_0 \approx 4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ), ex :  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

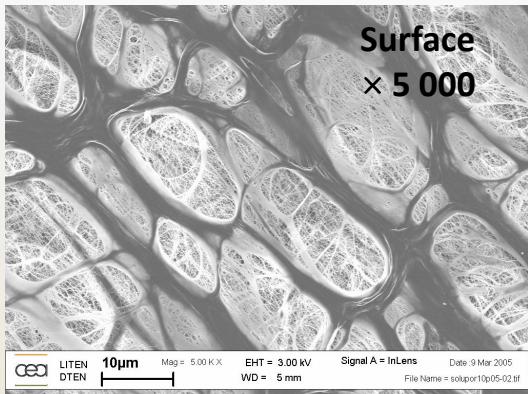
- ✓ Séparateur Polyoléfine
  - ✓ Rôle essentiel : éviter les courts-circuits

# Propriétés requises pour un séparateur performant

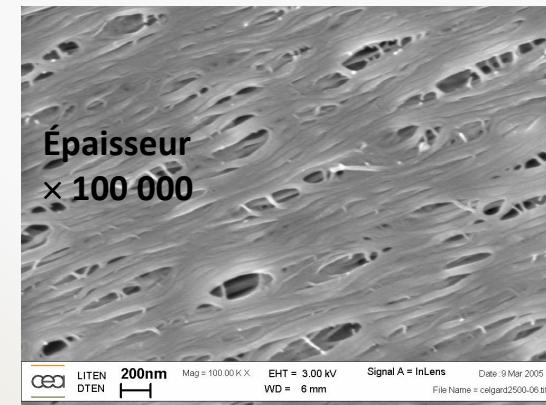
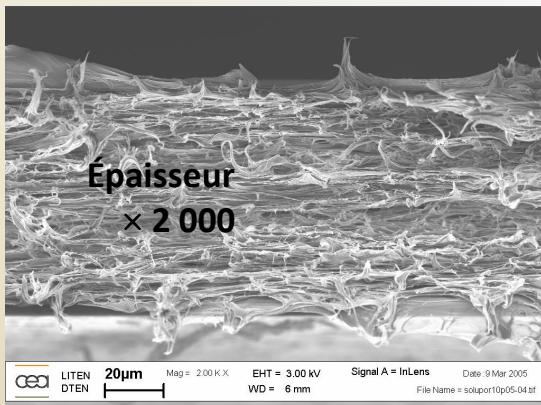
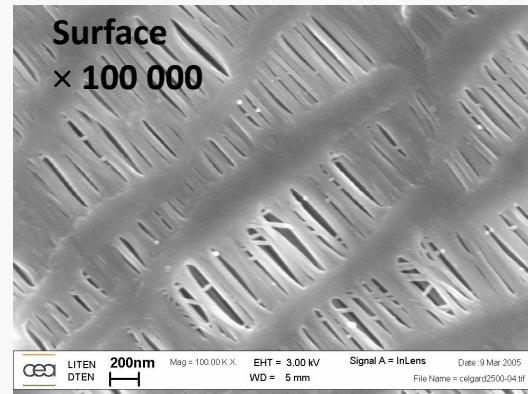
- ✓ Inerte chimiquement et électrochimique
- ✓ Propriété mécanique (bobinage des accumulateurs/tenue à chaud)
- ✓ Faible épaisseur 20 à 30 µm
- ✓ Porosité importante > 50%
- ✓ Taille des pores < 1 µm
- ✓ Affinité **contrôlée** vis-à-vis de l'électrolyte
  - ✓ Bonne mouillabilité séparateur/électrolyte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

# Les séparateurs commerciaux

Solupor 10P05A



Celgard 2500



## Elaboration par voie Humide

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

## Elaboration par voie sèche

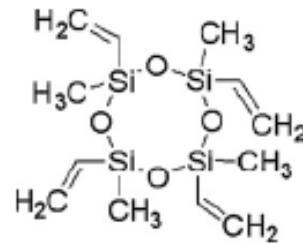
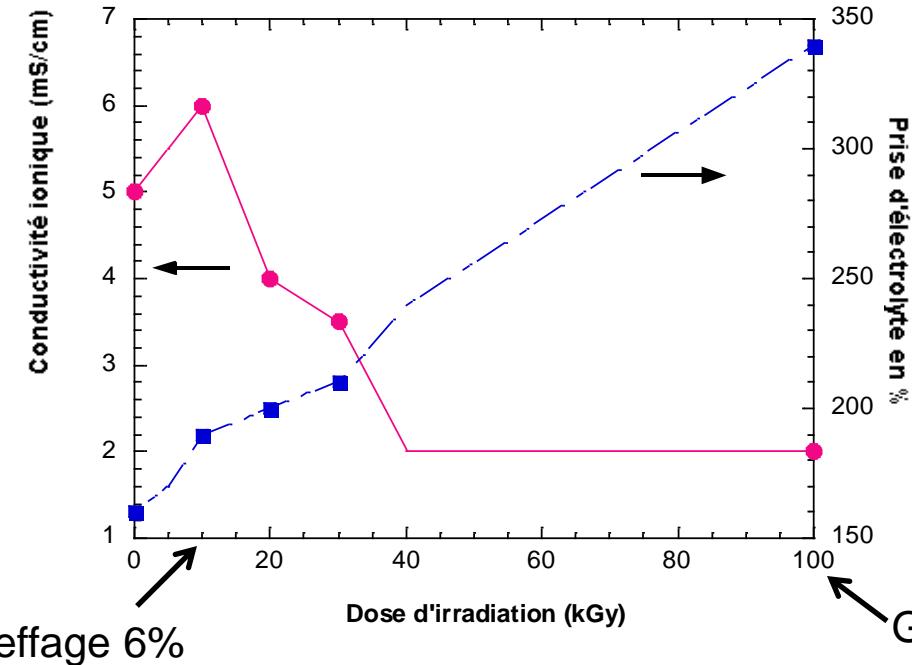
- ✓ Extrusion
- ✓ Vieillissement  $T < T_f$
- ✓ Etirage rapide faible T

Séparateur	Épaisseur (µm)	Taux de porosité (%)	N <sub>M</sub>
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

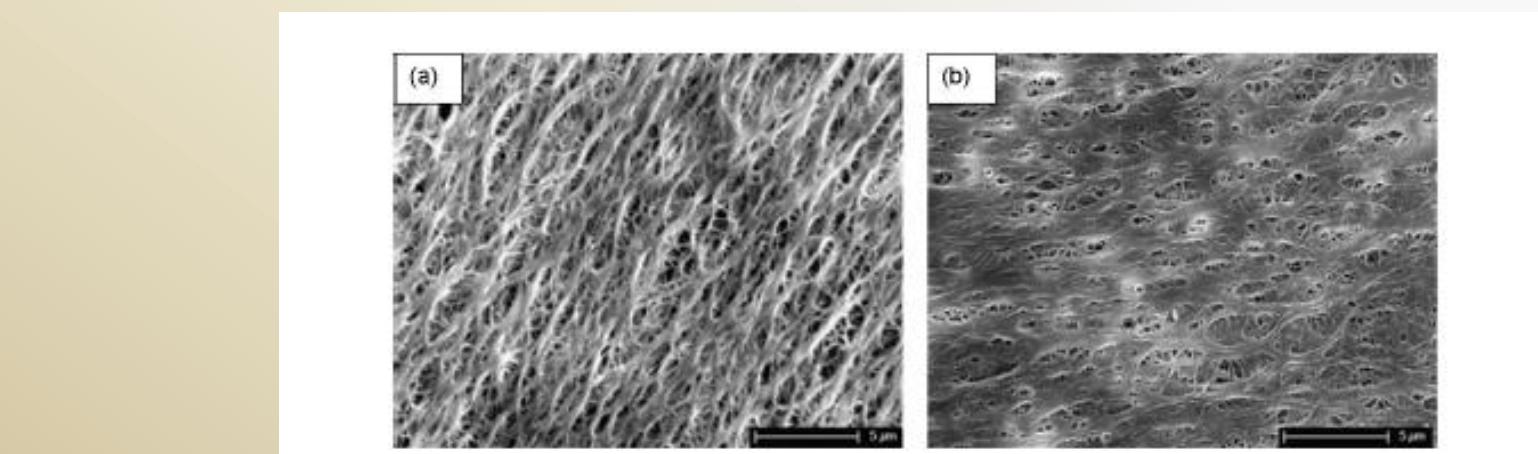
Conductivité LP30 (EC/DMC (1/1) + LiPF<sub>6</sub> 1M) = 9,7 mS/cm

$$N_M = \frac{\sigma_{membrane}}{\sigma_{electrolyte liquide}}$$

# PE : Modification chimique



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

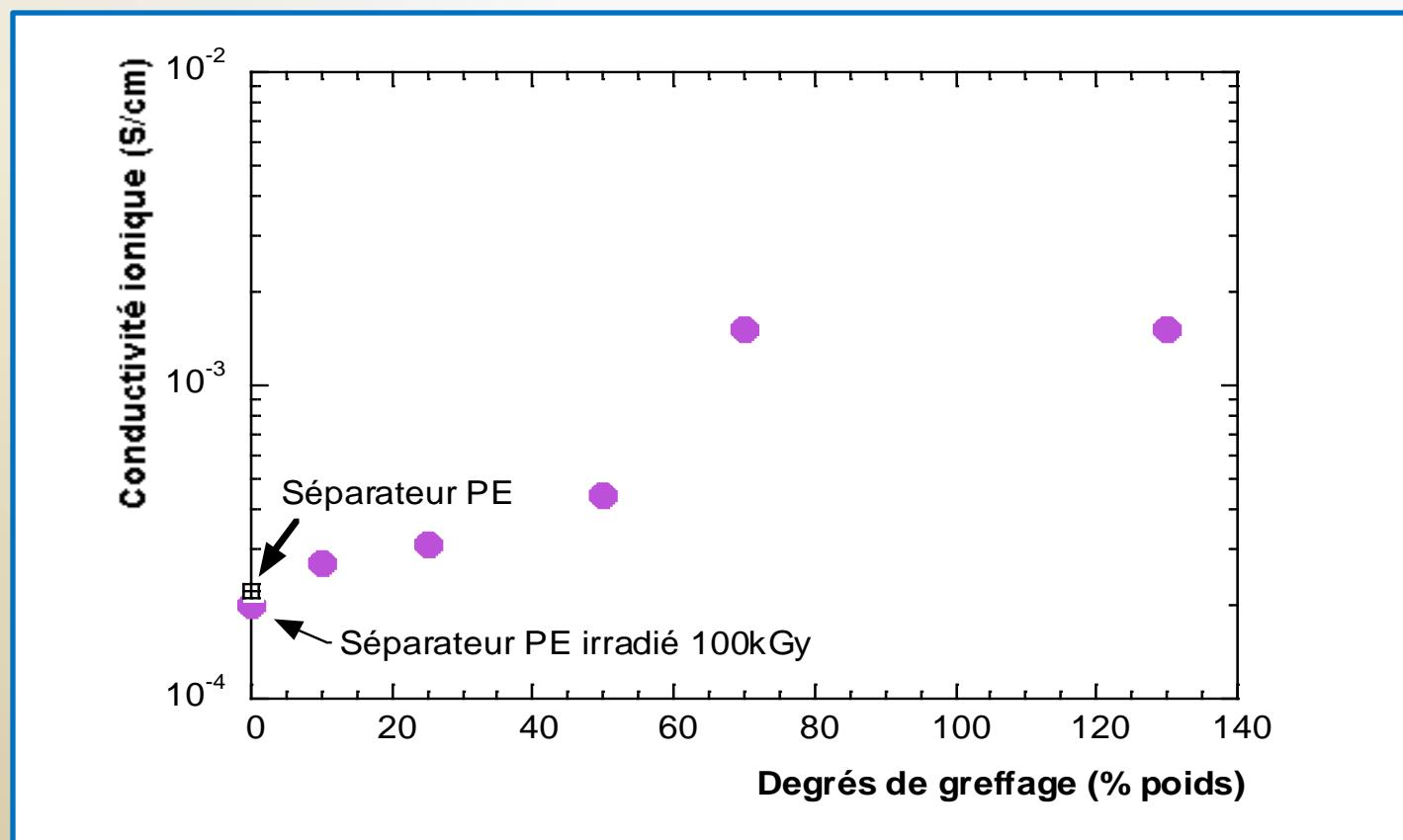
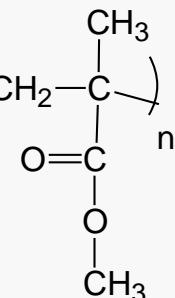


# PE : Modification chimique

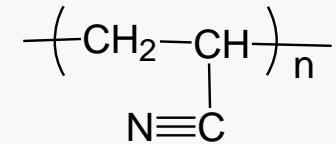
Polyméthylméthacrylate greffé sur PE (obtention de peroxyde)



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



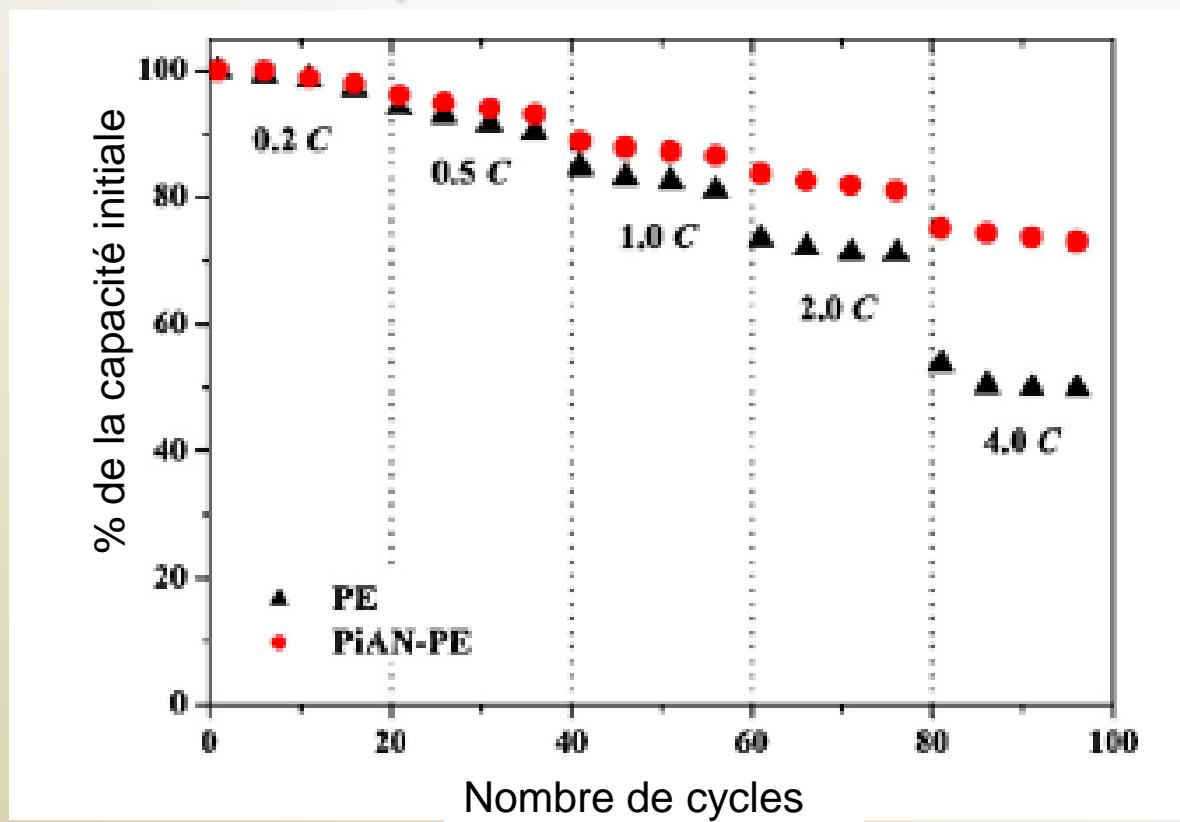
# PE : Modification chimique



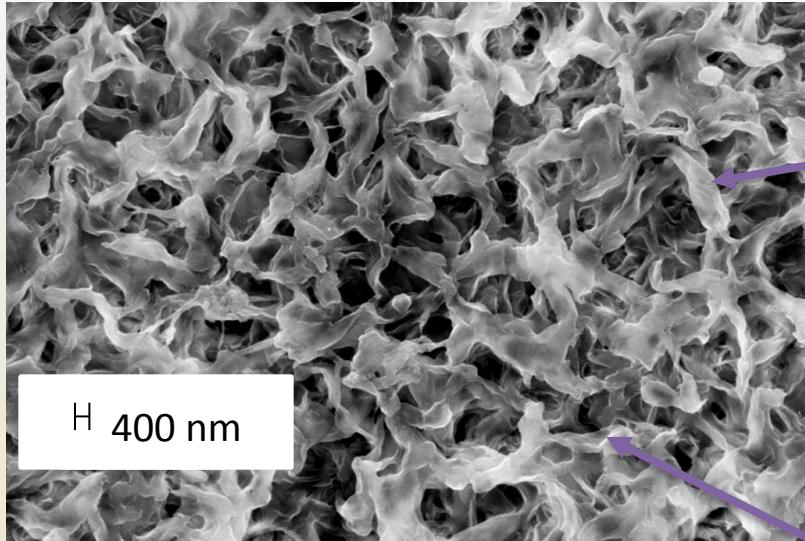
Polyacrylonitrile greffé sur PE (Procédé Plasma)



- ✓ ↗ 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 : 0,64µm

## Avantage

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

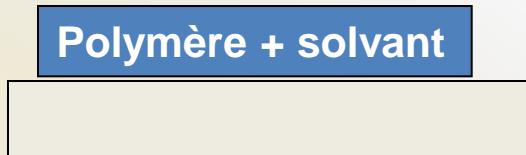
## Inconvénient

- ✓ Soluble dans l'électrolyte à chaud

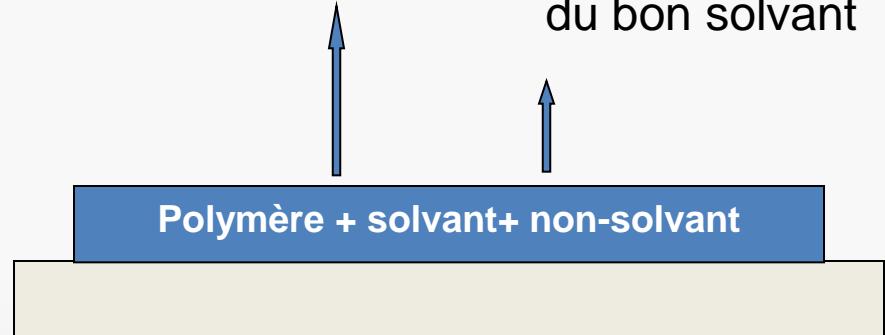
# Elaboration de membranes PVDF

- Inversion de Phase

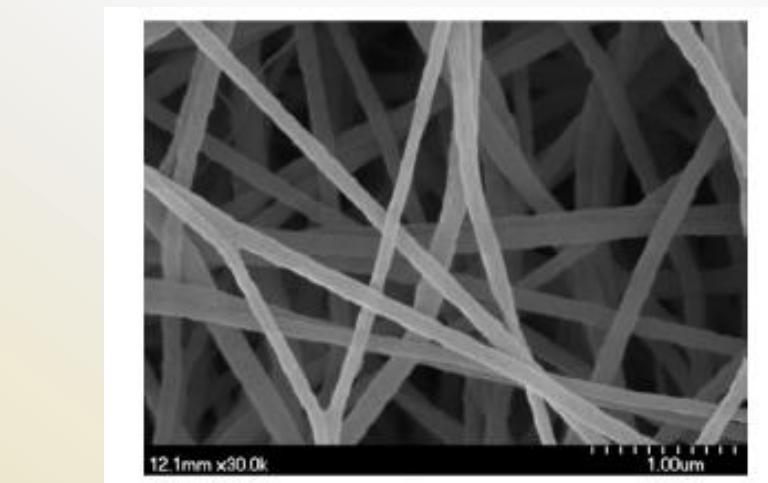
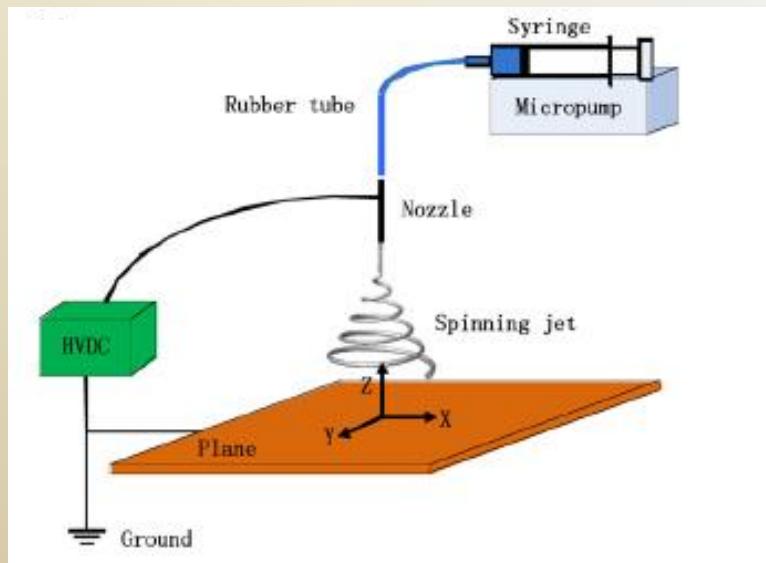
Addition de non-solvant  
sous forme  
vapeur ou liquide



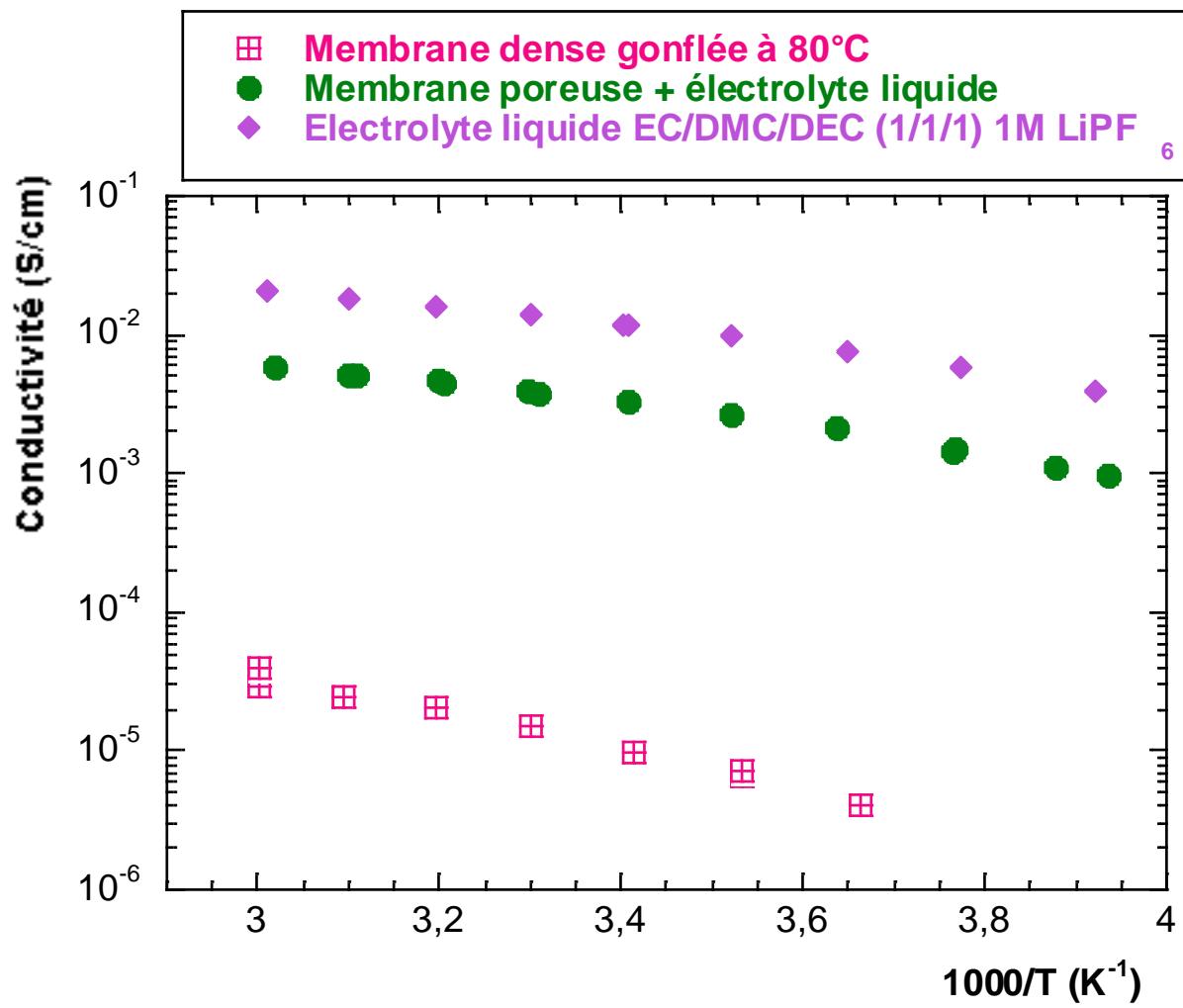
Evaporation + importante  
du bon solvant



## Electrospinning



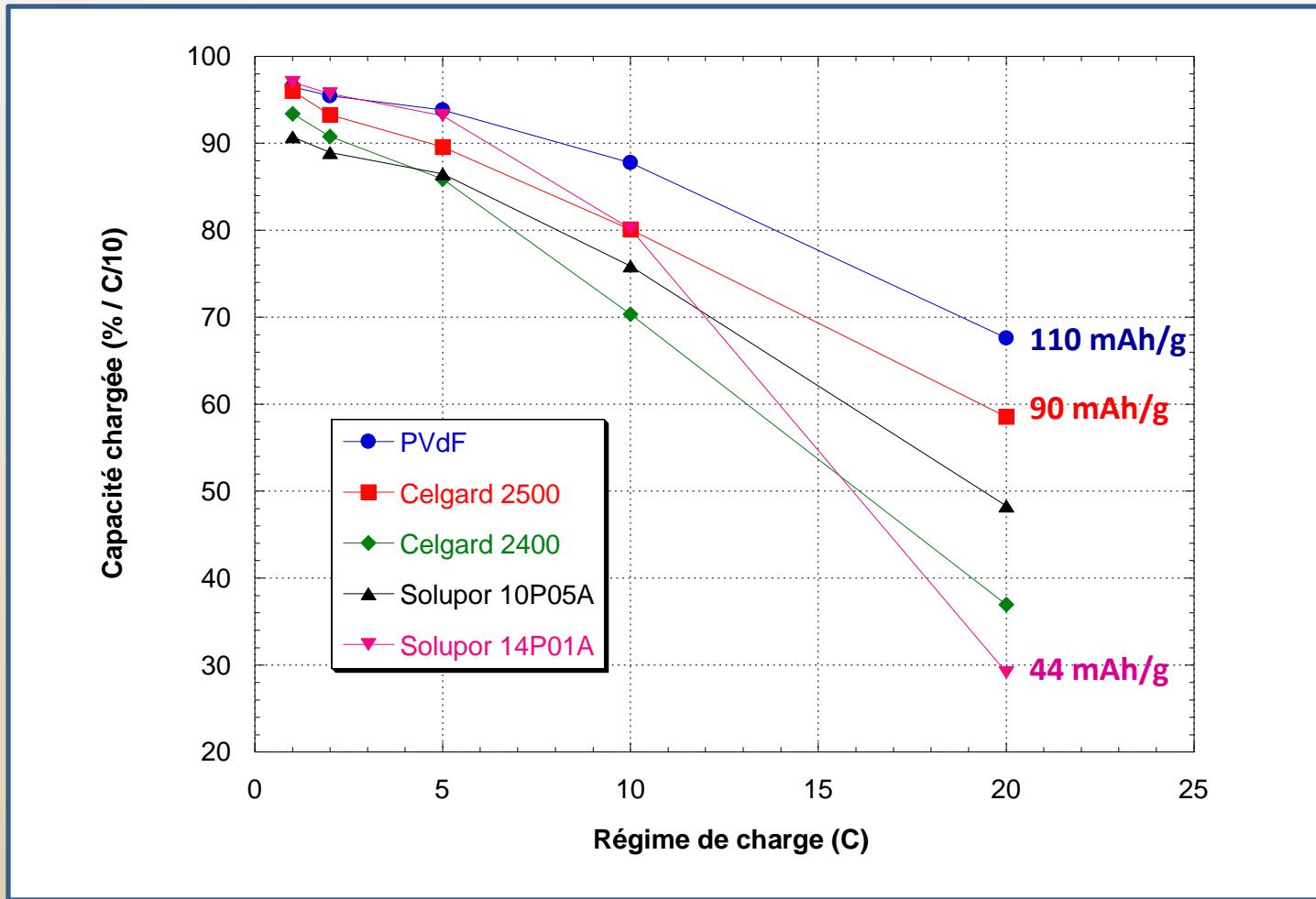
PVDF 15% dans DMF

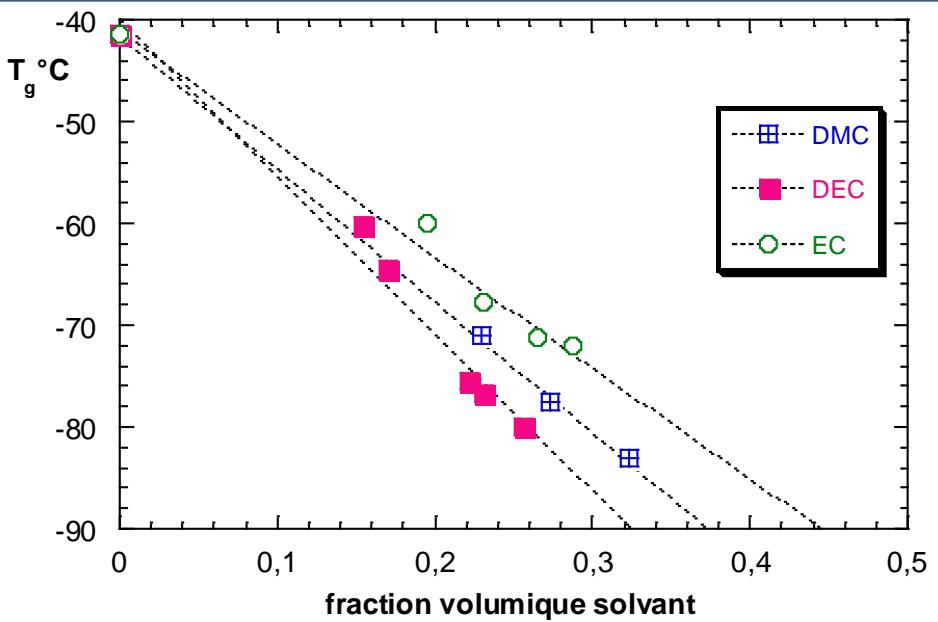
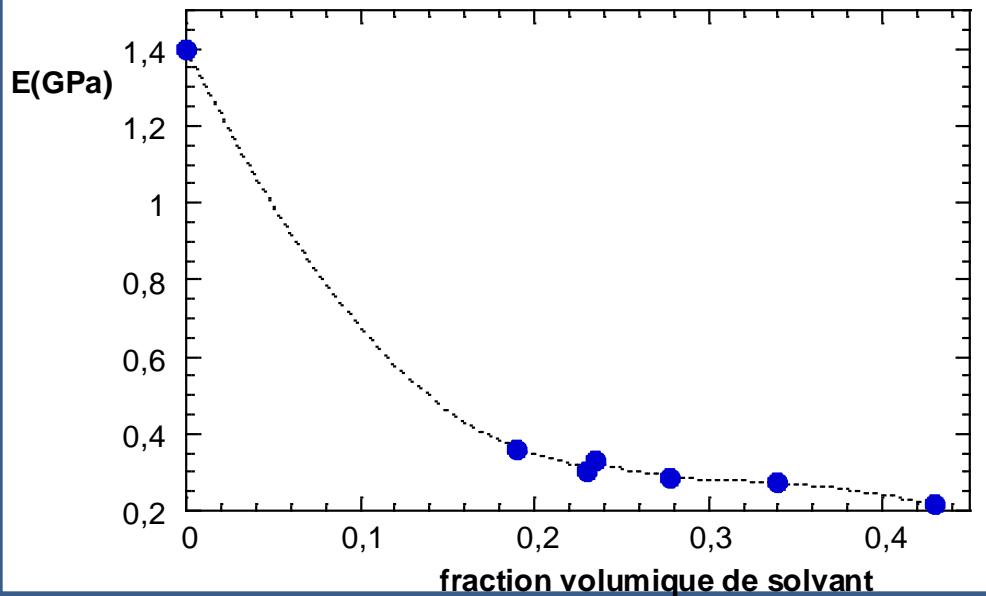


- Faible conductivité du gel PVDF
- Perte de conductivité d'un facteur 3,6
- ↗ coefficients de diffusion (solvant, anion, cation)

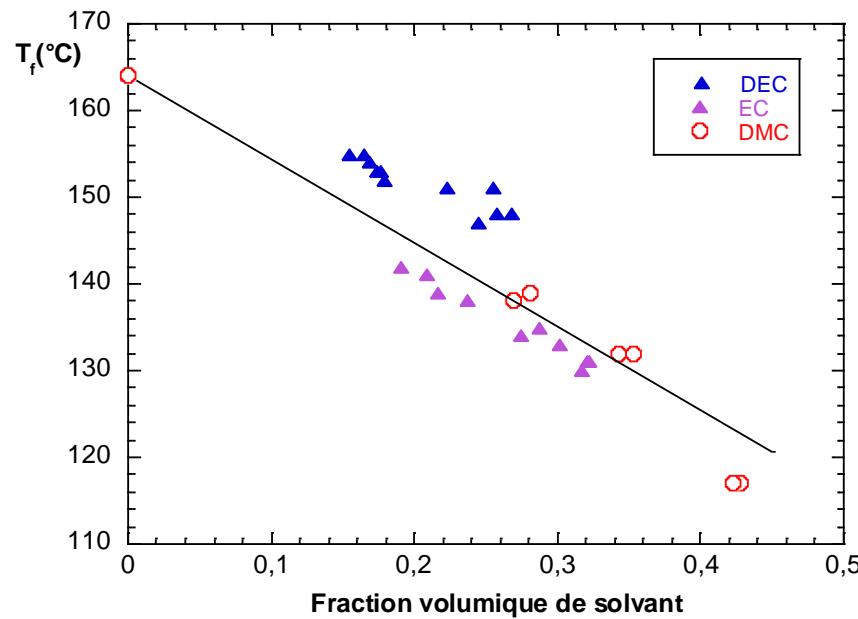
# Tests en accumulateurs

- (-)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (+)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$
- Électrolyte liquide : EC/DMC (1/1) +  $\text{LiPF}_6$  1M

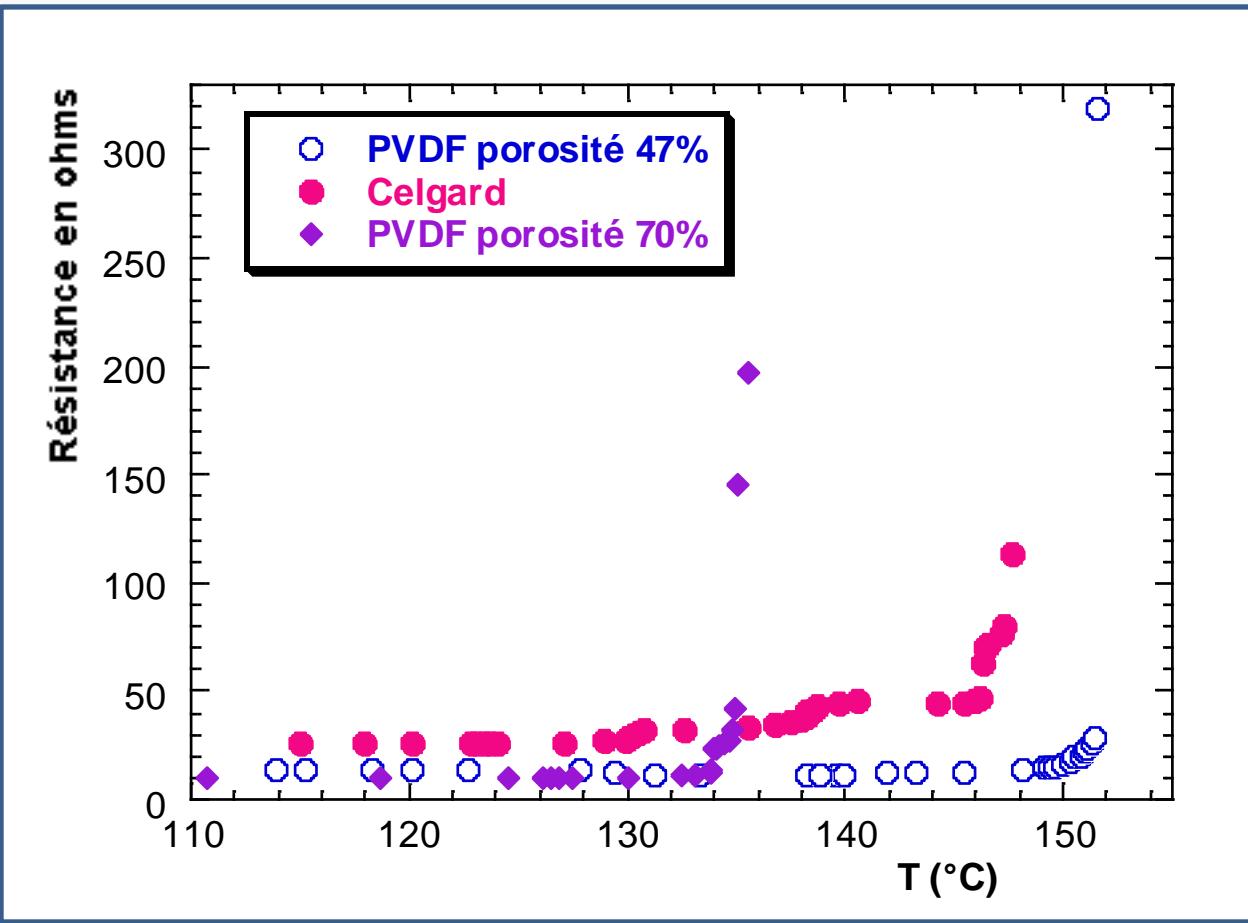




## Evolution des propriétés en fonction de la fraction volumique de solvant

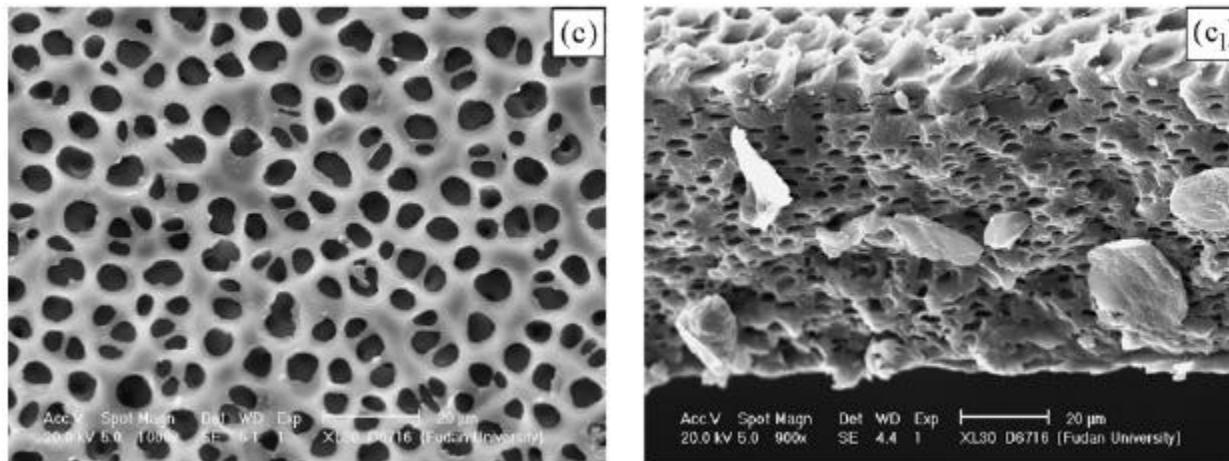


# Effet Shut-down



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

# Utilisation d'un agent porogène

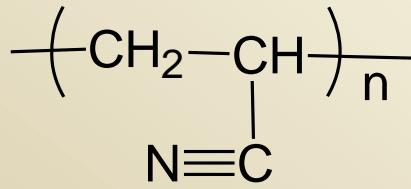
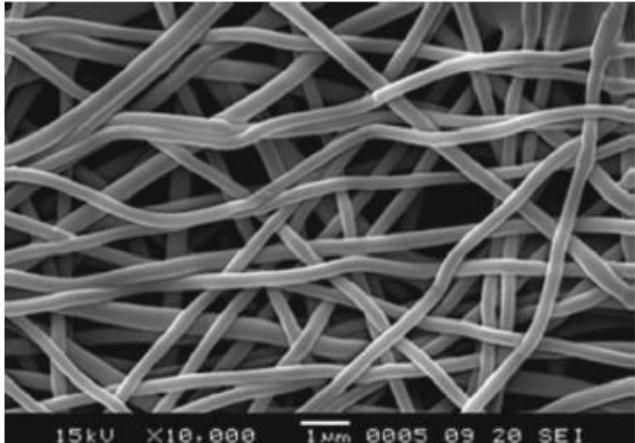


PVDF-HFP + Urée Fraction massique 5/6

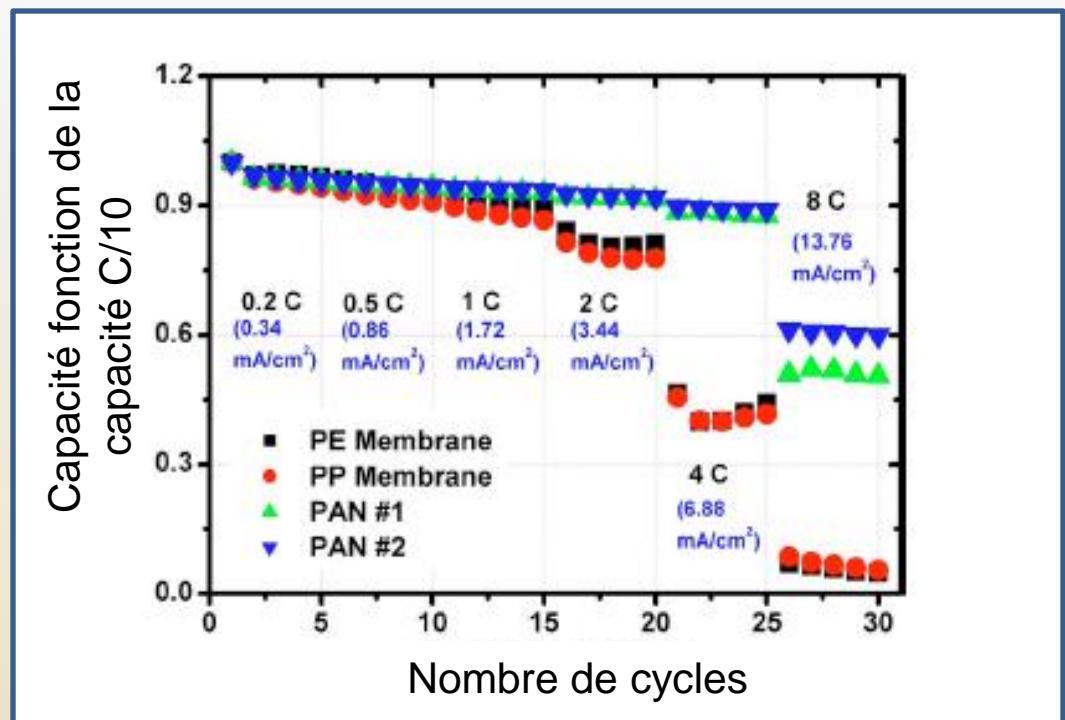
- ✓ Décomposition de l'Urée à 120 °C pendant 6 Heures
- ✓ Porosité 70% , taille des pores 2 μm à 5 μm
- ✓ Conductivité  $1.5 \cdot 10^{-3}$  S/cm,  $N_M=6$

$$N_M = \frac{\sigma_{membrane}}{\sigma_{électrolytliquide}}$$

# Microfibres non-tissées de Polyacrylonitrile : Electrospinning

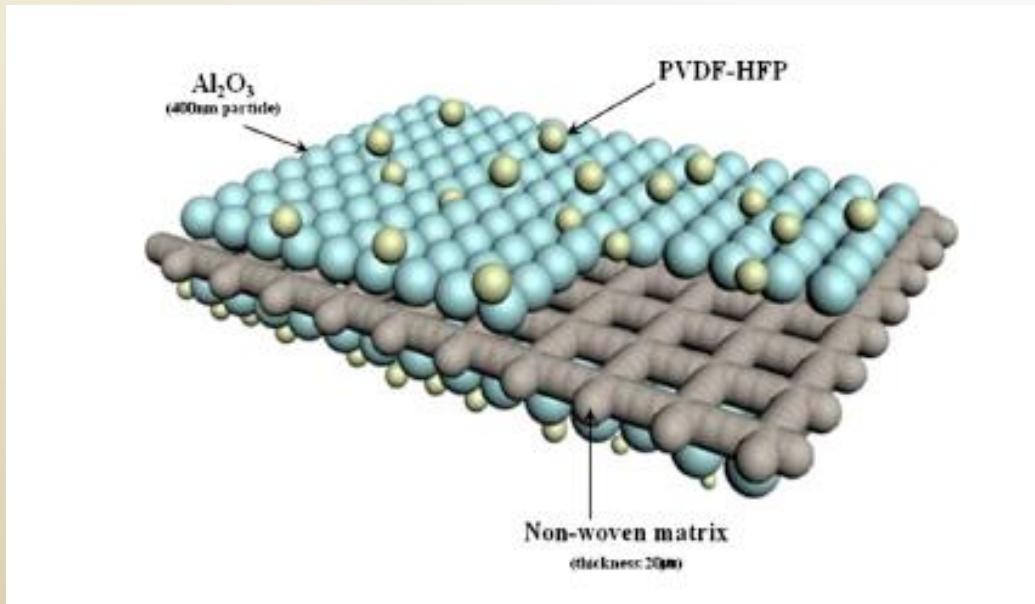


Épaisseur de la membrane : 33 µm  
Taille des pores : 0,23 µm et 0,38 µm  
Porosité : 64% et 76%



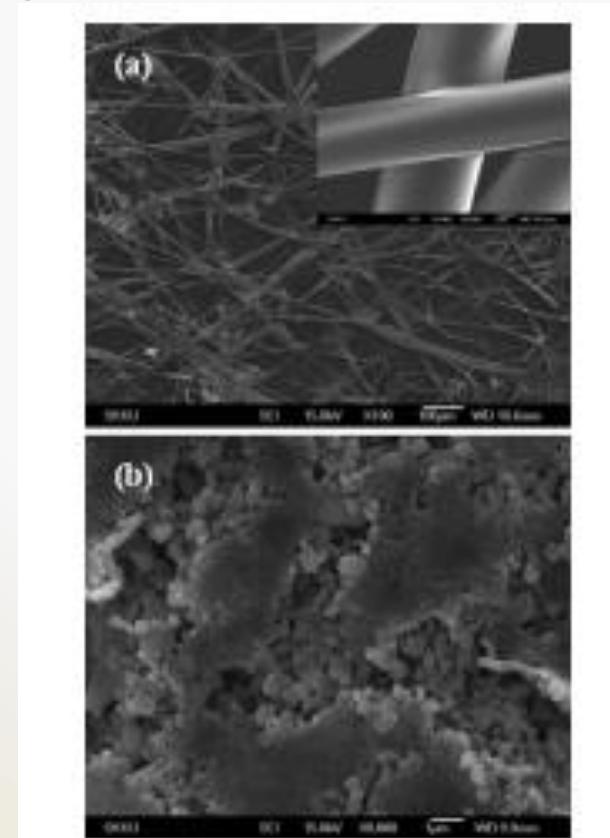
# Séparateur céramique : SEPARION® Degussa

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



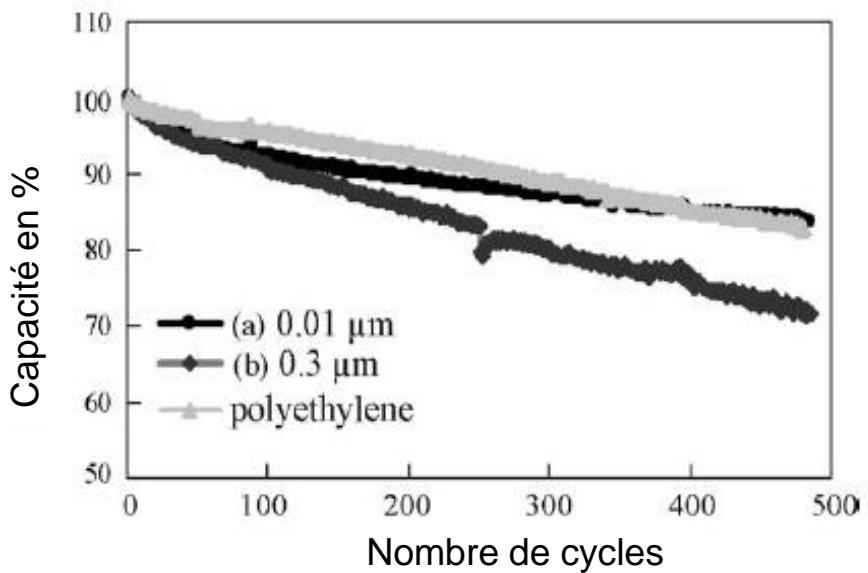
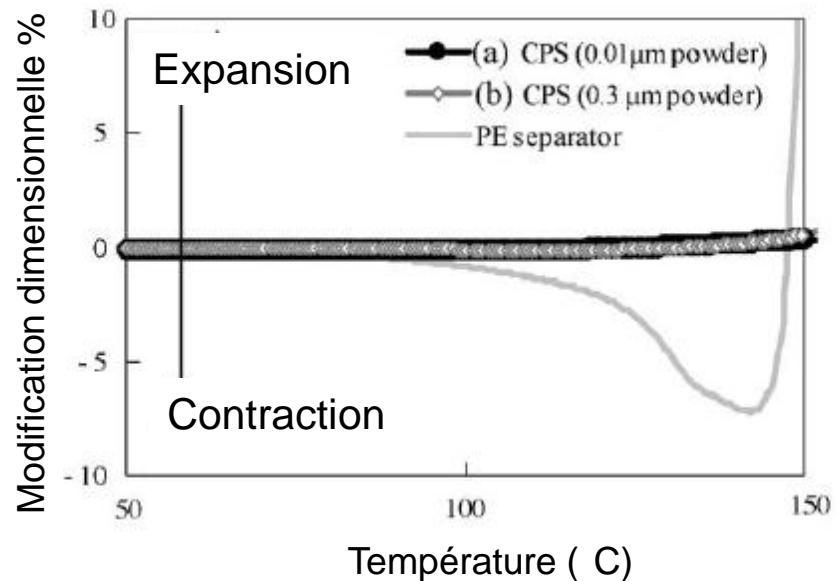
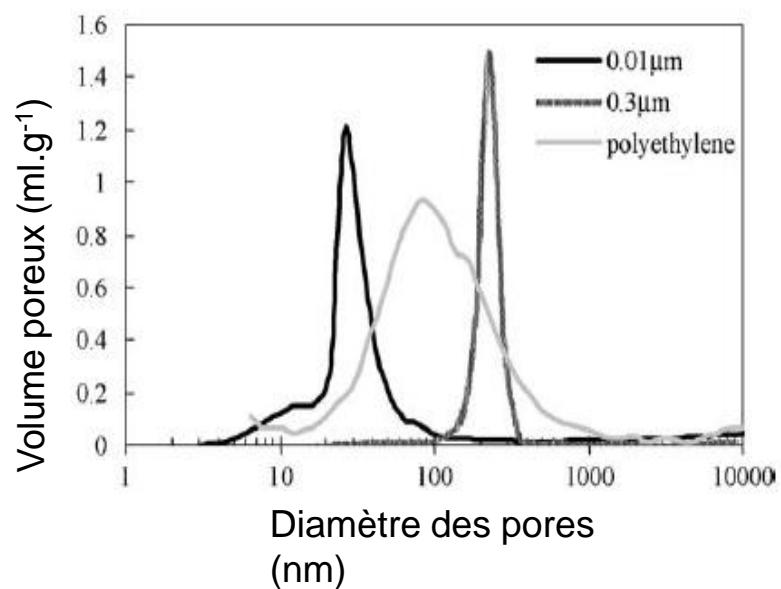
Poudre de céramique + liant polymère

M.Kim et al. Journal of the Electrochemical Society, 157, A31-A34, 2010



## $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PVDF

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0,01 $\mu\text{m}$  rapport massique 3/2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,3  $\mu\text{m}$  rapport massique 10/1

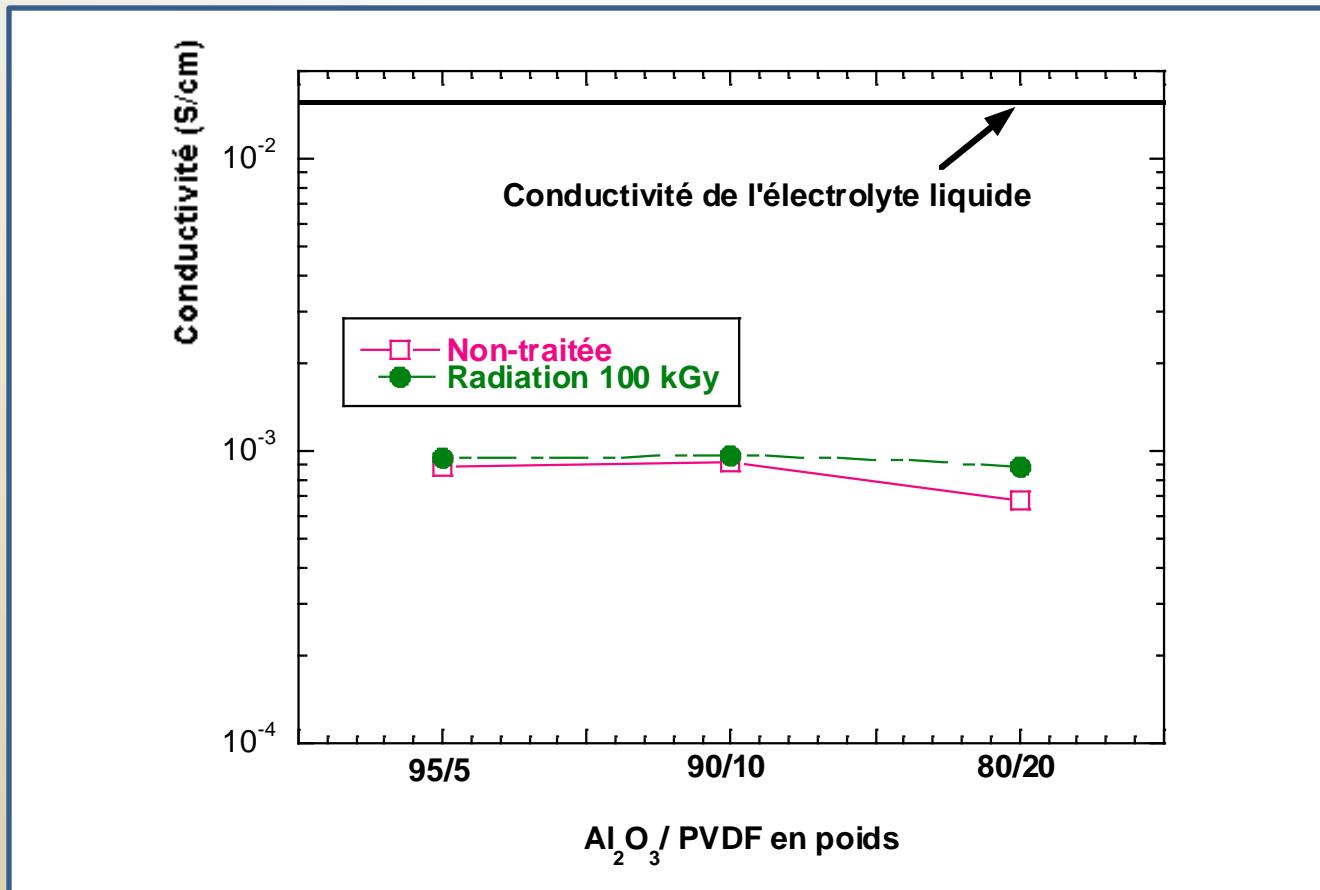


## Augmentation des propriétés mécaniques / enroulement

### 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
  - ✓ Inertie chimique
  - ✓ Tenue mécanique à chaud / procédé d'élaboration
- ↳ Conductivité ionique  
↳ Performance à fort régime de charge/décharge

Essai de compromis par la voie composite

- ✓ polymère + polymère
- ✓ polymère + céramique