



HAL
open science

Etude et développement de séparateurs pour une nouvelle architecture de batteries Li-ion à charge rapide.

Damien Djian

► To cite this version:

Damien Djian. Etude et développement de séparateurs pour une nouvelle architecture de batteries Li-ion à charge rapide.. Autre. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. Français. NNT: . tel-00011543

HAL Id: tel-00011543

<https://theses.hal.science/tel-00011543>

Submitted on 6 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Remerciements

Voilà enfin le moment béni où je conclus ma thèse par les fameux remerciements. Cet instant est toutefois délicat car je sais déjà que je ne pourrai citer toutes les personnes sur lesquelles j'ai pu compter durant ces années de dur labeur. Mais attelons nous quand même à la tâche.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Jean-Yves Sanchez et Sébastien Martinet de m'avoir encadré au CNRS-LEPMI et co-encadré au CEA Grenoble durant ces trois années et même plus. Les discussions menées et les remarques toujours judicieuses m'ont permis de voir sous des angles différents le travail effectué pendant la thèse. C'est le petit truc en plus qui manque parfois au thésard qui a le nez dans le guidon.

Je remercie sincèrement mes deux rapporteurs M. Quang Trong Nguyen et M. Daniel Lemordant pour leurs remarques constructives et leur réactivité face à des délais quelque peu écourtés. Merci aussi à mes deux examinateurs M. Patrick Ozil et M. Gérard Gébel (qui m'a permis d'avoir un œil plus critique sur mes travaux).

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude envers les deux personnes sans qui ce mémoire aurait vraiment eu du mal à voir le jour : Hélène Rouault et Fannie Alloin. Vous avez su faire preuve d'une disponibilité, d'une patience et d'une compréhension incroyable dans des moments parfois difficiles. Encore merci.

Je remercie toute l'équipe de l'ancien LSEM et du nouveau LSEC du CEA Grenoble pour leur soutien sans faille durant toutes ces années d'incertitudes et de questions tordues. Il y a tant de noms à citer... Excusez-moi d'avance pour ceux que je ne citerai pas, désolé... Dans le désordre, je remercie donc Djamel Mourzagh, Dominique Perrin, Manu Damery, Audrey Martinet-Beaumont, Pierre Jost, Jérôme Laurent, Francis Ternay (ah la modélisation), Sébastien Patoux, Stéphane Bancelle, Nelly Martin (ce fut bref hélas), Yvan Régnier, Rémy Mingand et bien sûr Carole Bourbon (à quand la prochaine via...), Séverine Jouanneau et Fred Le Cras. Et enfin, je gardais la meilleure pour la fin, ma colocataire de bureau : Hélène Lignier, merci de m'avoir supporté pendant trois longues années dans ton bureau ; si c'était à refaire je recommencerais sans aucune hésitation ;-) Tant de souvenirs avec vous tous, ça fait chaud au cœur.

Une mention spéciale pour Christine Nayoze et Benoît Marie (on est tous ensemble...) !

Je ne vous ai pas oublié, ceux du C1 et du bâtiment E : Isabelle Rougeau, Pascal Tiquet, Christophe Largeron, Philippe Capron, Yvette Dextre (pour ses merveilleuses photos) et Jean-Louis Gabelle.

N'oublions pas les compagnons de galère et les futures « victimes » de la fin de thèse, d'abord les dames : Christelle Navone et Jennifer Ubrig. Et ensuite les hommes : Antoine Latour, Benjamin Laforge, Mauricio Schieda, Alejandro A. Franco, Franck Medlege et tous les autres y compris le vétéran : Stève Baranton. Courage aux petits nouveaux.

Un remerciement aussi à l'équipe du LEPMI qui ne m'a pas beaucoup vu mais qui a su être là au bon moment.

Et voilà qu'arrivent les amis :

- Les grenoblois : Vincent (on se tel et on se fait un toile) et Virginie, Christophe et Caro.
- Les ex-clermontois : Julien (sans oublier sa moitié) et Tételle, Olivier (dans ses cartons), Sandrine et Olivier (oui oui), Chloée, Jim et tous les autres qui se reconnaîtront.
- Les ex-grenoblois : Julien et Anne-Laure (et vive la grimette en Ardèche).

Merci à toute la famille Ackermann and co : les beaux parents, les (trop) nombreuses sœurs, le bof et une mention spéciale pour Digou.

Encore une fois merci à tous ceux que je n'ai pas cité mais à qui je pense très fort.

Et enfin, pour conclure, la pensée du jour : « Le doute est le moteur de la science. L'imagination est son carburant. La certitude est son frein. » A bon entendeur...

Je dédie ce mémoire à mes parents et Manu sans qui je n'en serais sans doute pas là !

SOMMAIRE

Introduction générale	11
1 Bibliographie	13
1.1 Contexte et marché actuel	13
1.1.1 Les différentes technologies d'accumulateurs	13
1.1.2 Les accumulateurs Li-ion	14
1.1.2.1 Le lithium	14
1.1.2.2 Les différentes technologies	15
1.1.2.2.1 Les accumulateurs Lithium	15
1.1.2.2.2 Les accumulateurs Li-ion	15
1.1.2.2.3 Les accumulateurs Lithium-polymère	16
1.1.2.3 Les accumulateurs Li-ion face au marché	16
1.2 Les matériaux d'électrodes	18
1.2.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion	18
1.2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: un matériau d'électrode négative pour la charge rapide	19
1.2.3 Le spinelle LiMn_2O_4 : un matériau d'électrode positive adapté au cyclage rapide	23
1.3 Les électrolytes dans les accumulateurs Li-ion	25
1.3.1 Généralités	25
1.3.2 Les électrolytes liquides	25
1.3.2.1 Formulation des électrolytes liquides	26
1.3.2.1.1 Les solvants	26
1.3.2.1.2 L'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6	29
1.3.2.2 Propriétés électrochimiques	29
1.3.2.2.1 Conductivité ionique	29
1.3.2.2.1.1 Influence de la teneur en sel	30
1.3.2.2.1.2 Effet de la température	30
1.3.2.2.2 Nombre de transport	32
1.3.2.2.3 Diffusion des ions	33
1.3.2.3 Les électrolytes liquides pour les applications de puissance	34
1.3.3 Les séparateurs	35
1.3.3.1 Les séparateurs commerciaux	35
1.3.3.2 Les électrolytes polymères gélifiés	38
1.3.3.3 Les membranes à base de PVdF	39
1.3.3.3.1 Le poly(fluorure de vinylidène) PVdF	39
1.3.3.3.2 Procédés de mise en œuvre des membranes PVdF	41
1.3.3.3.2.1 Le procédé Bellcore®	41
1.3.3.3.2.2 L'inversion de phase	42
1.3.3.3.2.3 Les membranes gélifiées denses	42
1.3.3.3.3 Le cas du PVdF-HFP	43
1.4 Transports dans les milieux poreux : problématique sur la puissance	43
1.4.1 Conductivité dans les milieux poreux	43
1.4.1.1 La tortuosité	44
1.4.1.2 Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman	44
1.4.2 Notion de courant limite	45
1.5 Conclusion	46

2	Evaluation de séparateurs commerciaux dans les systèmes à charge rapide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$	49
2.1	Les séparateurs poreux commerciaux	49
2.1.1	Caractérisation de la structure poreuse	49
2.1.1.1	Epaisseur et taux de porosité	50
2.1.1.2	Structure poreuse	52
2.1.1.2.1	Les séparateurs Celgard®	52
2.1.1.2.2	Les séparateurs Solupor®	55
2.1.1.3	Taille de pores	57
2.1.1.3.1	Estimation par imagerie MEB-FEG	57
2.1.1.3.2	Mesures par porosimétrie mercure	58
2.1.1.3.2.1	Courbes d'intrusion, distribution de tailles de pores	58
2.1.1.3.2.2	Analyse des courbes d'extrusion	61
2.1.1.4	Perméabilité gazeuse	64
2.1.2	Tenue mécanique des séparateurs	66
2.1.2.1	Tests en tractions sur les séparateurs Celgard®	67
2.1.2.2	Tests en traction sur les séparateurs Solupor®	70
2.1.2.3	Considérations sur la contrainte à la rupture	73
2.1.3	Conductivité ionique et porosité	74
2.1.3.1	Conductivité ionique dans les milieux poreux	75
2.1.3.2	Nombres de MacMullin et coefficients de Bruggeman des séparateurs commerciaux	75
2.1.3.2.1	Mesures et résultats	75
2.1.3.2.2	Relation entre la perméabilité gazeuse et le nombre de MacMullin	77
2.2	La technologie Li-ion à charge rapide étudiée : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$	79
2.2.1	Courbe de potentiel de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	79
2.2.2	Courbe de potentiel de LiMn_2O_4	81
2.2.3	L'accumulateur lithium-ion complet, test de cyclage en vieillissement	83
2.3	Effets des séparateurs sur les performances électrochimiques des accumulateurs	85
2.3.1	Test en accumulateurs Li métal/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	85
2.3.1.1	Protocole	85
2.3.1.2	Résultats et interprétations	87
2.3.1.2.1	Courbes de capacité en fonction du régime de charge	87
2.3.1.2.2	Courbes de tension	89
2.3.1.2.3	Influence de la résistance interne	90
2.3.1.2.4	Effet du facteur $N_{M,e}$	94
2.3.2	Test en accumulateurs lithium-ion $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$	95
2.3.2.1	Protocole	95
2.3.2.2	Résultats et interprétations	96
2.3.2.2.1	Profils de charge	96
2.3.2.2.2	Courbes de capacité	97
2.3.2.2.3	Courbes de tension	99
2.3.2.2.4	Influence de la résistance interne	100
2.3.2.2.5	Effet du facteur $N_{M,e}$	102
2.3.2.3	Effet du grammage de l'électrode négative	104
2.4	Conclusion	106

3	Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide	109
3.1	Bibliographie : interactions polymère-solvant et inversion de phase	109
3.1.1	Solubilité des polymères	110
3.1.1.1	Enthalpie libre de mélange	110
3.1.1.2	Théorie de Flory-Huggins	111
3.1.1.3	Paramètres de Hansen	113
3.1.1.4	Miscibilité polymère-solvant	114
3.1.2	Les mélanges ternaires et l'inversion de phase	118
3.1.2.1	Inversion de phase par immersion	118
3.1.2.2	Inversion de phase par évaporation sélective	122
3.2	Mise en œuvre des membranes à base de PVdF et caractéristiques physico-chimiques	122
3.2.1	Choix des polymères	122
3.2.2	Choix du couple solvant/non-solvant	122
3.2.3	Mode opératoire	124
3.2.4	Reproductibilité de la mise en œuvre	124
3.2.5	Epaisseurs d'enduction et concentrations des solutions de PVdF	126
3.2.6	Effet de la nature du non-solvant	127
3.2.7	Temps d'inversion de phase	131
3.2.8	Mécanisme de cristallisation, cas particulier des sphérulites	131
3.2.9	Distribution de taille de pores	135
3.2.10	Perméabilité gazeuse	137
3.2.11	Tenue mécanique d'une membrane poreuse sèche	138
3.2.12	Conclusion	139
3.3	Caractéristiques électrochimiques des membranes PVdF et utilisation en accumulateurs Li-ion à charge rapide	140
3.3.1	Conductivités ioniques des membranes PVdF	140
3.3.1.1	Conductivité ionique et coefficient de diffusion	140
3.3.1.2	Perméabilité gazeuse et nombre de MacMullin	141
3.3.2	Utilisation des membranes en accumulateurs Li-ion	143
3.3.2.1	Stabilité électrochimique des membranes PVdF en accumulateurs Li-ion	143
3.3.2.2	Tests en puissance des accumulateurs Li-ion	144
3.3.3	Conclusion	145
3.4	Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide en accumulateurs Li-ion	145
3.4.1	Contexte	145
3.4.2	Présentation du plan d'expériences	146
3.4.2.1	Les variables	146
3.4.2.2	Les réponses	147
3.4.2.3	La construction du plan	148
3.4.2.4	Exploitation des résultats	149
3.4.3	Mode opératoire	149
3.4.3.1	Préparation des solutions de polymère	149
3.4.3.2	Mise en œuvre des membranes	150
3.4.3.3	Caractérisations physiques et électrochimiques	150
3.4.3.3.1	Epaisseur et porosité	150
3.4.3.3.2	Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman	150
3.4.3.3.3	Tests en accumulateurs Li-ion	151
3.4.4	Résultats pour le PVdF	152
3.4.4.1	Résultats expérimentaux	152

3.4.4.2	Caractéristiques physiques des membranes	153
3.4.4.2.1	Caractérisation par microscopie électronique à balayage	153
3.4.4.2.2	Epaisseur	153
3.4.4.2.3	Porosité	154
3.4.4.2.4	Interprétation du processus de formation des membranes	156
3.4.4.3	Comportement électrochimique	157
3.4.4.3.1	Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman	157
3.4.4.3.1.1	Nombre de MacMullin	157
3.4.4.3.1.2	Coefficient de Bruggeman	158
3.4.4.3.2	Tests en accumulateurs Li-ion	159
3.4.4.3.2.1	5C	159
3.4.4.3.2.2	10C	160
3.4.4.3.2.3	20C	161
3.4.4.4	Conclusions sur les résultats obtenus pour les membranes en PVdF	162
3.4.5	Résultats pour le PVdF-HFP	162
3.4.5.1	Résultats expérimentaux	162
3.4.5.2	Caractéristiques physiques des membranes	163
3.4.5.2.1	Epaisseur	163
3.4.5.2.2	Porosité	164
3.4.5.3	Comportement électrochimique	165
3.4.5.3.1	Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman	165
3.4.5.3.2	Tests en accumulateurs Li-ion	165
3.4.5.3.2.1	5C	165
3.4.5.3.2.2	10C	166
3.4.5.3.2.3	20C	167
3.4.5.4	Conclusion sur les résultats du plan d'expériences appliqué au PVdF-HFP	168
3.4.6	Conclusion générale sur les plans d'expériences	168
3.5	Comportement des membranes à base de PVdF face aux séparateurs commerciaux, synthèse des résultats	170
3.6	Conclusion	172
4	MODélisation des Accumulateurs Lithium-ion : MODAL	175
4.1	Motivations	175
4.2	Le modèle physique	176
4.2.1	Structure des accumulateurs Li-ion modélisés	176
4.2.2	Equations et lois de comportement	177
4.2.2.1	Inconnues et équations	178
4.2.2.2	Flux d'ions lithium à travers le séparateur poreux	179
4.3	La base de données dans MODAL	181
4.3.1	Caractéristiques physiques et électrochimiques prises en compte dans le modèle	181
4.3.2	Considérations sur les valeurs des paramètres	182
4.3.2.1	Le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	183
4.3.2.1.1	Courbe de potentiel E_0	183
4.3.2.1.2	Coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau	184
4.3.2.1.3	Diamètre des particules	184
4.3.2.1.4	Conductivité électronique	185
4.3.2.1.5	Constante cinétique	185
4.3.2.2	Le spinelle LiMn_2O_4	185
4.3.2.2.1	Courbe de potentiel E_0	185
4.3.2.2.2	Coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau	186
4.3.2.2.3	Conductivité électronique	187

4.3.2.2.4	Constante cinétique	187
4.3.2.3	L'électrolyte	188
4.3.2.3.1	Conductivité ionique	188
4.3.2.3.2	Coefficient de diffusion et nombre de transport cationique	190
4.3.2.4	Les séparateurs	192
4.3.2.5	Remarque finale sur les données alimentant le modèle	193
4.4	Simulation de la charge rapide des accumulateurs Li-ion	193
4.4.1	Utilisation des paramètres physico-chimiques et électrochimiques tirés de la base de données	193
4.4.1.1	Charge à C	194
4.4.1.2	Charge à 20C	196
4.4.2	Ajustement des paramètres	198
4.4.2.1	L'électrode	198
4.4.2.2	L'électrolyte	200
4.4.3	Etude de cas types, effet du séparateur sur les charges à 20C	203
4.4.3.1	Rappel sur le critère $N_{M,e}$	204
4.4.3.2	Les séparateurs commerciaux	204
4.4.3.3	Les membranes à base de PVdF	206
4.4.3.3.1	Particularité des membranes PVdF-HFP	206
4.4.3.3.2	Les membranes PVdF	207
4.5	Conclusion	209
	Notations	211
5	Techniques expérimentales	213
5.1	Techniques de caractérisations des milieux poreux	213
5.1.1	Taux de porosité	213
5.1.2	La porosimétrie mercure	214
5.1.2.1	Principe	214
5.1.2.2	Appareillage	215
5.1.3	Microscopie électronique à balayage	215
5.1.4	La perméabilité gazeuse	216
5.1.4.1	Principe	216
5.1.4.2	Protocole expérimental	217
5.2	Mesure de conductivité ionique	218
5.2.1	Rappel sur la spectroscopie d'impédance électrochimique, SEI	218
5.2.2	Appareillage	219
5.3	Tests de cyclage en accumulateurs	220
5.3.1	Mise en œuvre des électrodes	220
5.3.2	Les piles bouton	221
5.3.3	Les prototypes à emballage souple	222
5.3.4	Protocole de test des accumulateurs sur banc multivoies Arbin®	223
5.4	La calorimétrie différentielle à balayage modulée	224
5.4.1	Principe	224
5.4.2	Appareillage et programme de température	225
	Conclusion générale	227
	Table des annexes	229
	Références Bibliographiques	247

Introduction générale

Les accumulateurs Li-ion suscitent de plus en plus d'intérêts depuis l'essor des technologies dites « nomades » car ils peuvent stocker un maximum d'énergie pour un minimum de poids et d'encombrement avec une très bonne fiabilité. Le couple de matériaux d'électrodes $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$, le plus utilisé actuellement dans les accumulateurs Li-ion, a une tension nominale de 3,9 V et une énergie spécifique de 160 Wh/kg. Les accumulateurs font encore aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches afin d'améliorer leur capacité, leur sécurité d'utilisation, de réduire leur temps de charge. Ces travaux se font notamment en étudiant de nouveaux couples d'électrodes et de nouveaux types d'électrolytes.

Le CEA développe actuellement divers matériaux d'électrodes pour les applications, telles que l'outillage portatif, les cartes à puces intelligentes ou encore la traction électrique, qui requièrent des temps de charge très courts, de l'ordre de quelques minutes contre une heure typiquement pour les technologies commerciales. Le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ semble être un des matériaux les plus prometteurs pour remplacer le graphite à l'électrode négative car il peut travailler sous de forts courants de charges sans risques de courts-circuits internes comme c'est le cas avec le graphite. De plus, son utilisation impose moins de contraintes sur le séparateur utilisé. En effet, avec une électrode négative de graphite, le séparateur, outre son rôle de conducteur ionique, doit bloquer la formation d'éventuelles dendrites de lithium à la surface du graphite lors des charges rapides. Or la structure poreuse des séparateurs a un impact non négligeable sur la conductivité des électrolytes.

Ainsi, le but de la thèse a été d'étudier en collaboration avec le LEPMI, d'une part, l'influence de séparateurs commerciaux sur les performances en cyclage rapide d'accumulateurs à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de corrélérer les caractéristiques électrochimiques à leurs structures poreuses. D'autre part, des membranes poreuses à base de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) ont été développées afin d'optimiser les performances en charge rapide et de les améliorer par rapport à celles obtenues avec les séparateurs commerciaux. Enfin, dans le cadre du code de simulation développé dans le laboratoire sur les accumulateurs Li-ion, MODAL, une discussion a été menée sur les limitations en charge rapide en relation avec la structure poreuse des séparateurs.

Le présent mémoire s'articulera donc en cinq chapitres. Le premier propose une bibliographie revenant sur le contexte et le marché actuel des accumulateurs, sur la technologie Li-ion, ainsi que sur la problématique de la conductivité ionique dans les milieux poreux. Le second présente une étude détaillée des propriétés physico-chimiques et électrochimiques de séparateurs commerciaux, notamment de l'influence de leur structure poreuse sur les régimes de charges élevés des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. La mise en œuvre des membranes à base de PVdF dans le but d'optimiser les performances en charges rapides des accumulateurs sera vue dans le chapitre 3. Enfin, le chapitre 4 sera l'occasion de discuter des limitations rencontrées dans les accumulateurs lors des charges rapides grâce au code de simulation d'accumulateurs Li-ion MODAL. Le chapitre 5 reprend les différentes techniques expérimentales utilisées durant la thèse.

1 Bibliographie

1.1 Contexte et marché actuel

1.1.1 Les différentes technologies d'accumulateurs

De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de systèmes de stockage de l'énergie sous forme électrochimique. Ce stockage peut être assuré par des systèmes irréversibles non rechargeable (les piles), ou réversibles rechargeables, les accumulateurs pour un élément seul ou batteries secondaires lorsque plusieurs éléments sont associés. Le Tableau 1.1 récapitule les technologies d'accumulateurs qui se trouvent actuellement sur le marché avec quelques unes de leurs spécificités.

Technologie	Tension nominale [V]	Electrode négative	Electrode positive	Energie spécifique [Wh.kg ⁻¹]	Densité d'énergie [Wh.l ⁻¹]
Plomb-acide	2,1	Pb	PbO ₂	25-35	75-110
Nickel-cadmium	1,2	Cd	Ni(OH) ₂	40-50	90-150
Nickel-hydrure métallique	1,2	MH	Ni(OH) ₂	60-70	175-330
Lithium-ion	3,9	Graphite	LiCoO ₂	140-160	300-400

Tableau 1.1: Principales caractéristiques de différentes technologies d'accumulateurs. [Cai 01, Gui 98]

En terme d'énergie spécifique et de densité d'énergie, la technologie Lithium-ion présente les meilleurs atouts pour les appareils dits nomades tels que les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables ou encore les assistants personnels. En revanche, la mise en œuvre des accumulateurs Li-ion induit un surcoût pénalisant pour certaines applications. Les batteries Plomb-acide leur seront alors préférées pour les applications stationnaires telles que le stockage de l'énergie photovoltaïque, ou encore pour les batteries de démarrage des voitures dont les coûts sont toujours tirés vers le bas. Pour les applications de puissance telles que l'outillage portatif et les véhicules hybrides ou électriques, les accumulateurs Nickel-Cadmium (Ni-Cd) ou Nickel-hydrure métallique (Ni-MH) sont encore largement utilisés grâce aux faibles coûts et aux faibles risques en utilisation qu'ils présentent face aux accumulateurs Li-ion. Toutefois, de nombreuses recherches

sont menées pour palier tous ces problèmes, notamment coût et sécurité, grâce à leurs performances prometteuses. Cette technologie semble être un très bon candidat pour les véhicules dits à zéro émission et s'intègre dans le programme défini par « l'US Advanced Batterie Consortium » (USABC) [Net].

Le diagramme de Ragone (Figure 1.1) permet de comparer la puissance spécifique en fonction de la densité d'énergie des systèmes électrochimiques. Il montre que pour chaque technologie, il est possible d'avoir des batteries d'énergie ou de puissance. Pour une même densité d'énergie, les batteries Li-ion présentent une meilleure puissance spécifique que les batteries Ni-MH. De même, pour une puissance spécifique équivalente, les accumulateurs Li-ion ont une meilleure densité d'énergie que les Ni-MH.

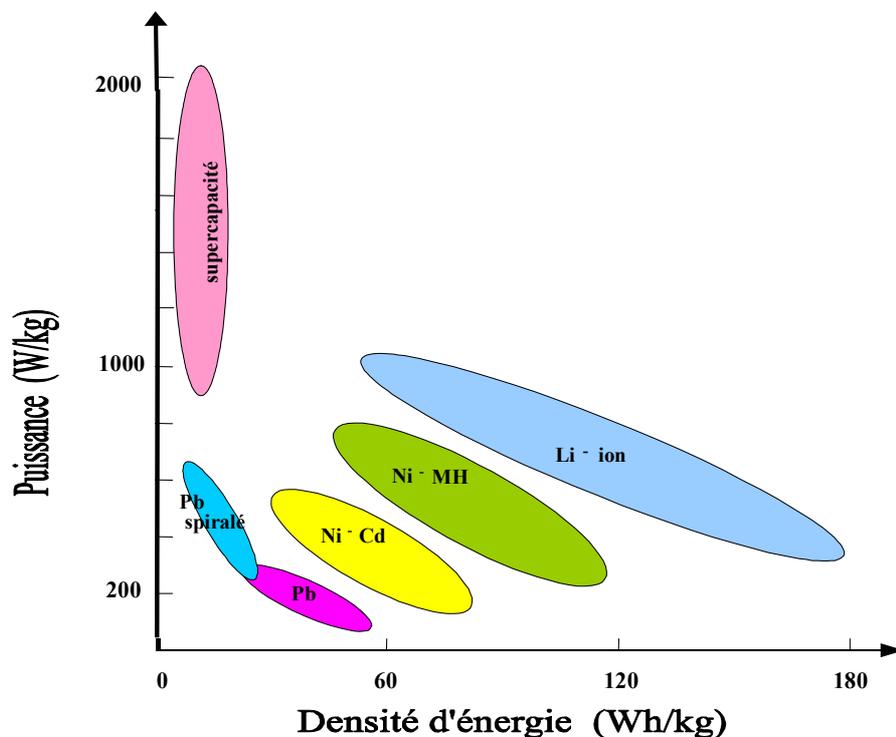


Figure 1.1 : Comparatif des performances des sources d'énergies. Diagramme de Ragone. [Tar 01, Wil 99]

1.1.2 Les accumulateurs Li-ion

1.1.2.1 Le lithium

Initialement et encore aujourd'hui, le lithium est utilisé sous forme métallique à l'électrode négative des piles. En effet, beaucoup de caractéristiques physiques et chimiques du lithium jouent en sa faveur [Tar 01] :

- Le lithium est un élément léger avec une masse molaire de $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$.
- Le potentiel du couple Li^+/Li est le plus faible de tous les couples oxydoréducteurs avec $E_0 = -3,04 \text{ V/ENH}$. Le lithium est ainsi l'élément le plus réducteur de la classification périodique. Couplé à un matériau d'électrode positive, le lithium permet d'obtenir des systèmes électrochimiques dont le potentiel peut atteindre 4 V et plus leur conférant une densité d'énergie supérieure aux autres systèmes.
- La capacité massique théorique du lithium est la plus importante de tous les couples utilisés en électrochimie (Tableau 1.2).

	Li^+/Li	Pb^{2+}/Pb	Ni^{2+}/Ni	Ag^+/Ag	Cd^{2+}/Cd	Na^+/Na
Capacité spécifique [Ah.kg ⁻¹]	3860	258	913	249	477	1165

Tableau 1.2: Capacités spécifiques de couples électrochimiques.

1.1.2.2 Les différentes technologies

1.1.2.2.1 Les accumulateurs Lithium

Le lithium métal est utilisé dans les piles qui sont les plus performantes en terme de durée de vie (faible autodécharge) et de capacité stockée. Mais pour les accumulateurs, l'utilisation du lithium sous forme métallique présente des problèmes de cyclabilité dus au changement de sa structure lors des cycles de charge/décharge. De plus, il est très réactif vis-à-vis des électrolytes liquides utilisés entraînant des risques d'échauffements excessifs, des dégagements gazeux, voire même l'explosion de l'accumulateur. Ainsi, la technologie dite lithium-ion a vu le jour.

1.1.2.2.2 Les accumulateurs Li-ion

Les accumulateurs lithium-ion se distinguent des accumulateurs lithium métal par le fait que l'électrode négative n'est pas constituée de lithium métal mais d'un composé d'insertion du lithium, typiquement du graphite. Ainsi, le lithium n'est théoriquement jamais sous forme

métallique dans les accumulateurs Li-ion d'où leur nom. Le matériau couramment utilisé pour l'électrode positive est l'oxyde de cobalt LiCoO_2 . Les accumulateurs Li-ion ont une densité d'énergie massique bien supérieure aux autres systèmes (Tableau 1.1). Ils sont donc performants pour toutes les utilisations « nomades » car ils stockent une grande quantité d'énergie pour une faible masse et un faible volume. Leurs autres avantages sont nombreux : ils présentent une faible autodécharge, une cyclabilité élevée (>500 cycles). Ils peuvent fonctionner à basse température, typiquement jusqu'à -20°C , et représentent un danger limité pour l'environnement contrairement aux batteries au plomb et ce, malgré l'utilisation du cobalt qui se trouve en faible quantité [Tar 01].

1.1.2.2.3 Les accumulateurs Lithium-polymère

Une nouvelle technologie d'accumulateurs Li-ion a vu le jour récemment sur le marché des accumulateurs : les accumulateurs Lithium-polymère ou Li-ion polymère. Ces accumulateurs se distinguent de la technologie Li-ion par leur procédé de fabrication différent, mais reprennent la même technologie d'électrodes que les accumulateurs Li-ion. Le procédé permet d'utiliser un emballage multicouche souple contrairement à la technologie classique qui demande un emballage rigide pour assurer la tenue mécanique nécessaire à une bonne cohésion des éléments constitutifs de l'accumulateur. En fait, il s'agit d'un abus de langage car ils ne sont pas exempts de solvants liquides.

1.1.2.3 Les accumulateurs Li-ion face au marché

Les nombreux atouts des batteries Li-ion, notamment en terme de densité d'énergie, ont donc contribué à leur essor (Figure 1.2).

Les années 2000 et 2001 représentent une période charnière pour la vente des batteries Li-ion. En effet, malgré la crise traversée par le marché de l'électronique portable qui a ralenti la vente des batteries, la technologie a continué à prospérer au détriment des technologies Ni-Cd et Ni-MH avec l'apparition des accumulateurs Li-polymère. En 2004, la quantité de batteries Li-ion représente 40% en volume du marché mondial des accumulateurs (Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion) et 72% du chiffre d'affaires.

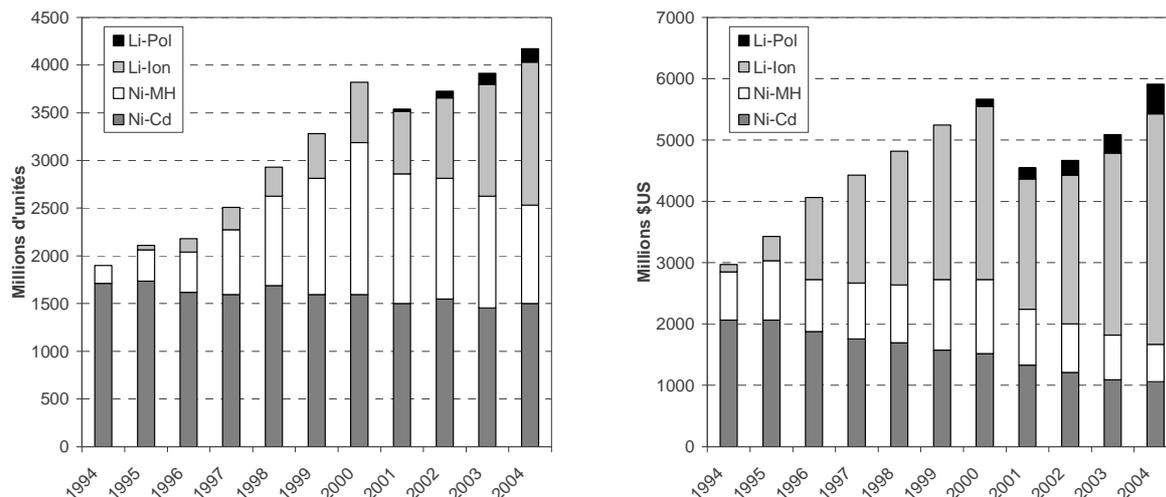


Figure 1.2 : Marché mondial des batteries de 1998 à 2004 en million d'unités. [Pil 05]

Les deux principaux marchés des batteries Li-ion et Li-polymère sont les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires comme le montre la Figure 1.3.

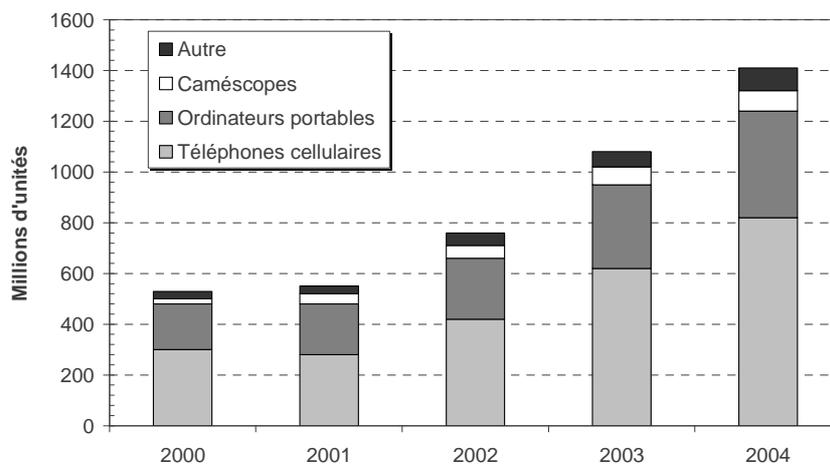


Figure 1.3 : Utilisation des batteries Li-ion et Li-polymère dans le monde entre 2000 et 2004. [Pil 05]

En effet, si le marché des batteries pour les téléphones cellulaires était encore dominé par les Ni-MH en 2002 avec 46% du marché, ils ne représentent plus que 15% en 2004 au profit de la technologie Li-ion.

En revanche, à la vue de leurs coûts (3 à 4 fois moins cher que le Li-ion) et de leur sécurité d'utilisation, les Ni-MH et les Ni-Cd sont et seront plus largement utilisés pour l'outillage portatif et les véhicules électriques. Ainsi le volume de leurs ventes est resté jusqu'à aujourd'hui constant malgré l'émergence de la technologie Li-ion (Figure 1.2).

1.2 Les matériaux d'électrodes

Les accumulateurs Li-ion sont composés d'un oxyde de métal de transition lithié à l'électrode positive et de graphite pour l'électrode négative. Ces matériaux sont formulés avec différents liants polymères afin d'assurer une cohésion mécanique, et avec des matériaux conducteurs électroniques tels que des noirs de carbone à grande surface spécifique ou des graphites. Le tout est déposé sur des feuilles, ou grilles, métalliques collectrices : cuivre pour le graphite à l'électrode négative et aluminium pour les oxydes à la positive [Lin 02].

1.2.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

Un accumulateur est un générateur électrochimique constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte. Durant la décharge, l'électrode négative est le siège de l'oxydation du lithium (Li_xC_6) qui produit les ions Li^+ et les électrons. Les ions traversent l'électrolyte et vont à l'électrode positive où se produit la réduction d'un matériau par l'intercalation des ions Li^+ . Ce type de matériaux a la particularité d'accepter des ions lithium en modifiant éventuellement leur structure. Les électrons alimentent en énergie le circuit extérieur. Durant la charge, les ions Li^+ effectuent le trajet inverse, les électrons étant fournis par le circuit extérieur (Figure 1.4).

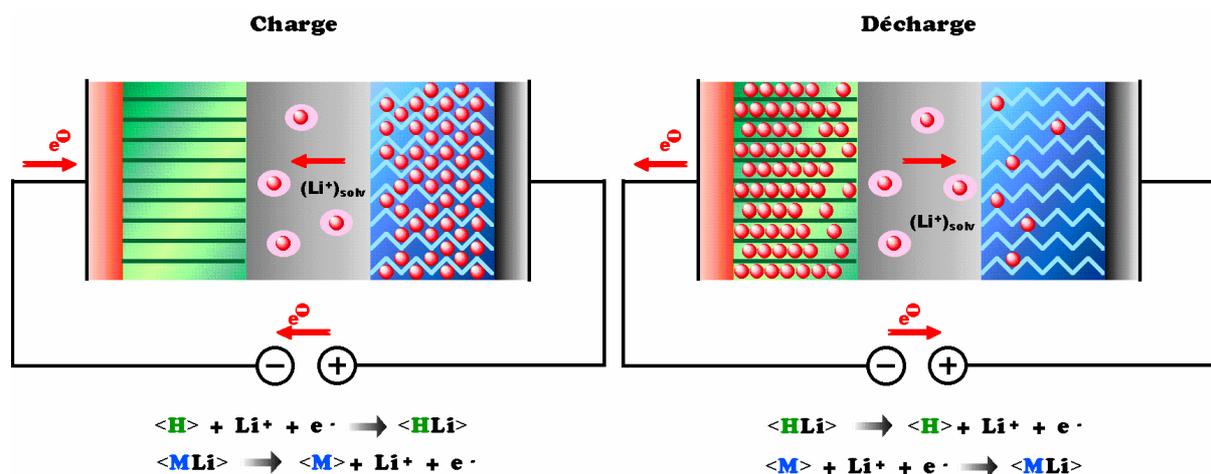


Figure 1.4 : Fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion ou « rocking-chair ».

L'atout principal de ce système est l'absence de lithium métallique qui est très réactif. Le potentiel du graphite lithié Li_xC_6 , est compris entre 0,1 V et 0,3 V vs. Li^+/Li . La densité de ce matériau est largement supérieure à celle du lithium, respectivement $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ [Aro 00] et $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$. Théoriquement, ceci réduit la capacité massique théorique de 3860 Ah.kg^{-1} pour le lithium pur, à 372 Ah.kg^{-1} pour Li_xC_6 [Hol 03]. En fait, dans la pratique, le lithium est toujours utilisé en excès, en moyenne 4 fois plus que nécessaire, la capacité massique effective est donc égale à $3860/4=965 \text{ Ah.kg}^{-1}$. De plus, si le lithium présente une capacité volumique de 2000 Ah.l^{-1} , son utilisation en excès la réduit à 500 Ah.l^{-1} . Or la capacité volumique du graphite est de 800 Ah.l^{-1} . Utilisé en léger excès, il présente donc une meilleure capacité volumique que le lithium dans les systèmes complets.

Si le graphite peut être utilisé pour les utilisations dites de puissance, avec des pics de décharge élevés, il est en revanche à proscrire pour les accumulateurs demandant des charges très rapides, typiquement en dessous d'une heure. En effet, les surtensions engendrées lors du passage de forts courants entraînent le dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode négative lors de la charge. Cette couche de lithium peut être responsable de courts-circuits internes néfastes à la batterie. Ainsi, d'autres matériaux font l'objet de recherches approfondies afin de remplacer le graphite à l'électrode négative et améliorer la sécurité des accumulateurs. Le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fait partie de ces matériaux et a été choisi pour les études menées au sein du CEA pour développer de nouveaux accumulateurs Li-ion à charge rapide pour les applications telles que les cartes à puces intelligentes, l'outillage portatif, ou encore la traction électrique.

1.2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: un matériau d'électrode négative pour la charge rapide

Le titanate lithié est un matériau d'électrode négative alternatif au graphite pour la charge rapide des systèmes Li-ion [Jan 99, Ors 99]. Sa formule brute est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Il possède une structure spinelle de type $\text{Li}[\text{M}_2]\text{O}_4$ de symétrie cubique $Fd\bar{3}m$, il se note donc aussi $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ [Shi 01, Tha 99, Wan 99]. Cette structure présente des tunnels dans les trois dimensions de l'espace permettant une diffusion des ions lithium dans les trois directions de l'espace (Figure 1.5).

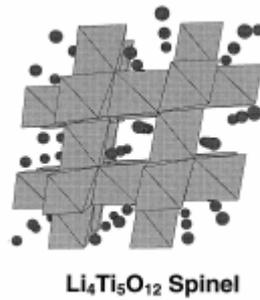
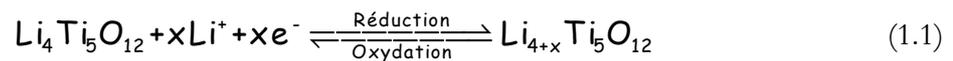


Figure 1.5 : Structure d'un spinelle du type $A[B_2]X_4$ avec une diffusion à 3 dimensions des ions lithium. [Jan 99]

Théoriquement, il est possible d'insérer de façon réversible trois ions Li^+ dans la structure de $Li_4Ti_5O_{12}$ en le réduisant à un potentiel de 1,55-1,56 V vs Li^+/Li (1.1) [Kub 03]. De plus, l'insertion du lithium n'induit quasiment pas de variations dimensionnelles, ce qui en fait un matériau stable dans lequel aucune contrainte n'est observée [Gue 04, Sin 04, Per 02, Ron 03, Zag 99].

La demi-équation d'oxydoréduction est la suivante :



avec x compris entre 0 et 3. La capacité spécifique théorique et donc de 175 mAh.g^{-1} d'après l'équation de Faraday (1.2) [Bes 99, Guy 99].

$$Q = \frac{n \times F}{M} \quad (1.2)$$

avec n le nombre d'électrons échangés égal à 3, $F=26,80 \text{ Ah}$ et M la masse molaire du titanate lithié égale à $459,16 \text{ g.mol}^{-1}$.

En pratique, la capacité maximale récupérée à faible courant est en moyenne de 165 mAh.g^{-1} [Nak 03], et dépend du mode de synthèse du matériau. Cette capacité correspond à un taux de lithium inséré de 2,83 moles. Avec une masse volumique de $3,477 \text{ g.cm}^{-3}$, la capacité volumique de $Li_4Ti_5O_{12}$ est donc de 575 Ah.l^{-1} .

Un exemple de courbes de potentiel en charge-décharge du matériau est représenté en Figure 1.6. Elles présentent un large plateau à 1,55 V vs Li^+/Li qui correspond à un matériau biphasé. En effet, l'insertion du lithium entraîne une transition de phase spinelle \leftrightarrow cubique à faces centrées type NaCl [Kub 03].

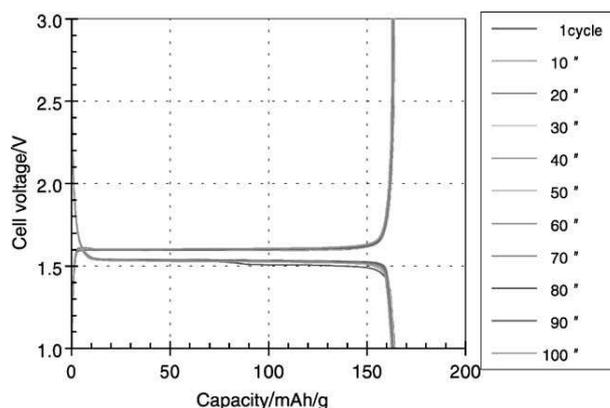


Figure 1.6 : Charges et décharges en 1 heure chacune d'un accumulateur $\text{Li} / \text{EC:DMC } 1:1 \text{ en masse} + \text{LiPF}_6 \text{ } 1\text{M} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [Nak 03]

La Figure 1.7 indique les domaines biphasé et monophasés du matériau selon son potentiel par rapport au couple Li^+/Li [Shi 01]. La phase α est pauvre en lithium alors que la phase β en est riche.

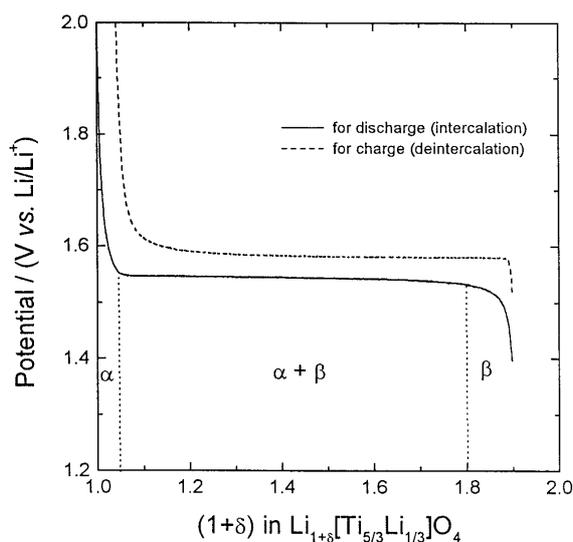


Figure 1.7: Courbe d'insertion et de désinsertion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [Shi 01]

L'intérêt de ce matériau réside dans le fait que lors de charges rapides, il ne peut y avoir de formation de dendrites à sa surface grâce à son potentiel élevé vis-à-vis de celui de la formation du lithium sous forme métallique. De plus, contrairement au graphite pour lequel se forme un film de passivation en surface lors des premiers cycles de charge-décharge, entre 0,8 et 0,6V vs Li^+/Li [Mar 01] responsable de surtensions à la surface de l'électrode, le titanate lithié ne donne pas lieu à la formation d'un tel film [Wan 99].

Les capacités de décharge en fonction de différents régimes obtenues par [Sin 04] sont présentées Figure 1.8 pour un accumulateur $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

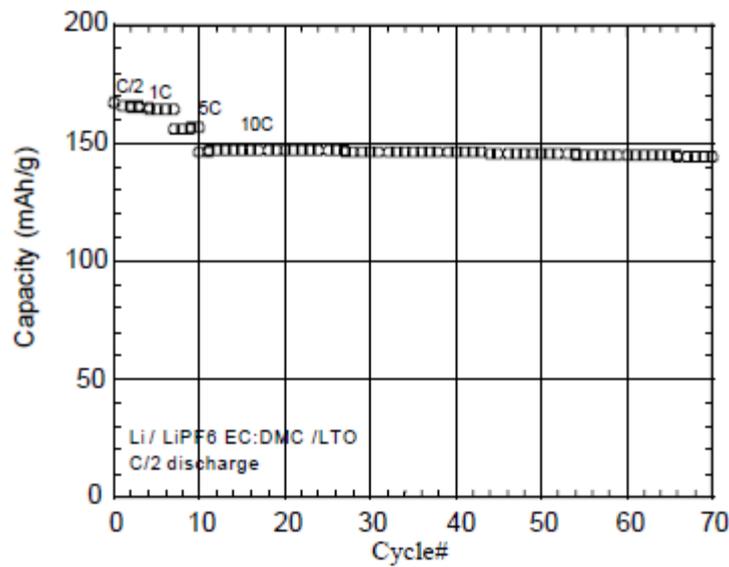


Figure 1.8 : Performances en fonction du régime de décharge d'un accumulateur $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [Sin 04]

Singhal et al. [Sin 04] ont montré récemment que la taille des particules a une influence sur la cinétique d'insertion du lithium dans le titanate (Figure 1.9).

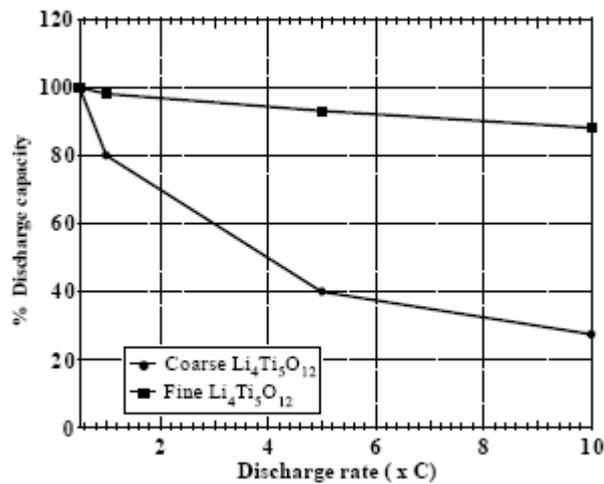


Figure 1.9: Effet de la taille des grains de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sur le taux d'insertion du lithium à différents régimes de charge. Coarse : 1-10 μm [Sin 04]

Pour les tailles de particule inférieures à 1 μm , la distance de diffusion étant plus faible, l'insertion au sein du grain est d'autant plus rapide.

1.2.3 Le spinelle LiMn_2O_4 : un matériau d'électrode positive adapté au cyclage rapide

Depuis la fin des années 70, les matériaux d'insertion ont été proposés comme la meilleure solution pour les batteries non-aqueuses [Bro 99]. Plusieurs matériaux d'électrodes ont été développés tels que Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ou Li_xFePO_4 .

Parmi ces matériaux, l'oxyde de manganèse possède certains avantages tels que son coût, sa faible toxicité avec un procédé de synthèse relativement aisé [Bro 99, Guy 99, Tar 01, Pic 03]. Mais malgré les efforts d'investigations réalisés sur ce matériau, il présente une capacité spécifique relativement faible, typiquement 120 mAh.g^{-1} , et une perte de capacité importante aux températures élevées.

Le spinelle présente une symétrie cubique, son groupe d'espace est $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [Pic 03]. Le réseau est stable et structuré en tunnels dans lesquels les ions Li^+ diffusent rapidement (Figure 1.10).

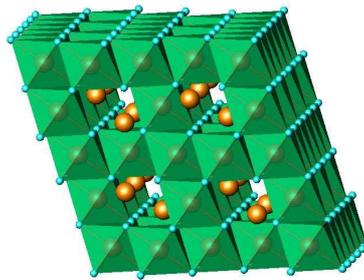
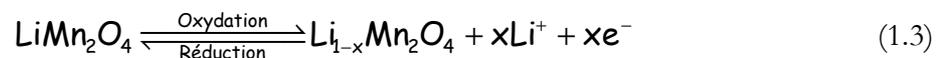


Figure 1.10 : Structure cristalline de LiMn_2O_4 , mise en évidence des tunnels où diffusent les ions Li^+ .

L'extraction du lithium des sites tétraédriques a lieu à 4 V vs Li^+/Li [Bes 99] suivant la demi-équation suivante :



Avec une masse molaire de $180,82 \text{ g.mol}^{-1}$, pour $x=1$, la capacité spécifique de LiMn_2O_4 est égale à 148 mAh.g^{-1} d'après l'équation (1.2). En pratique, seulement 80% sont effectifs à savoir ici 120 mAh.g^{-1} [DuP 03, Guy 92]. Cette capacité est inférieure à celle d'autres matériaux, comme l'oxyde de cobalt ou de nickel, mais son potentiel est plus élevé et relativement plus stable comme le montre la Figure 1.11.

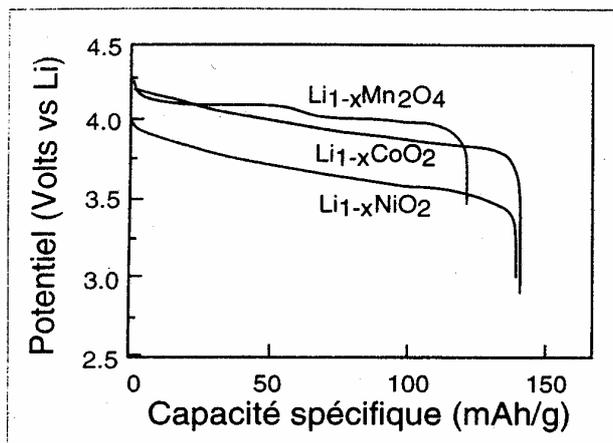


Figure 1.11 : Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents matériaux d'électrode positive dont $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. [Guy 99]

La courbe de potentiel du spinelle en fonction du taux de charge présente deux régions distinctes :

- x compris entre 0 et 0,5, le potentiel est d'environ 4 V vs Li^+/Li , il varie lentement,
- x compris entre 0,5 et 0,8, le potentiel est égal à 4,2 V vs Li^+/Li . Ce plateau correspond à la coexistence de deux phases cubiques [Van 02].

La Figure 1.12 présente l'évolution de la tension d'une cellule $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ pour différents régimes de décharges.

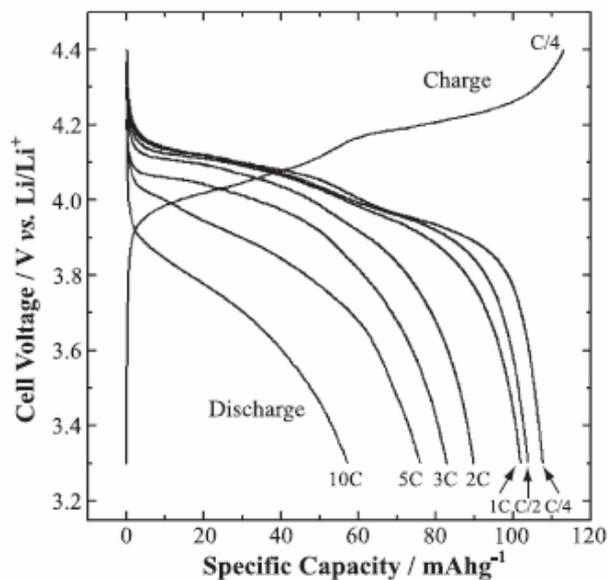


Figure 1.12 : Evolution de la tension d'un accumulateur $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en fonction des régimes de décharges. [Zba 04]

La perte de capacité en fonction du régime de décharge est plus importante sur le spinelle que celle enregistrée sur le titanate lithié.

1.3 Les électrolytes dans les accumulateurs Li-ion

1.3.1 Généralités

Les électrolytes utilisés dans les accumulateurs Li-ion doivent être organiques, aprotiques et anhydre en raison de la forte réactivité des matériaux (graphite lithié, oxydes métalliques, sels de lithium). Il existe aujourd'hui quatre types d'électrolytes utilisés [Xu 04] :

- Les électrolytes liquides utilisés en association avec des séparateurs poreux inertes,
- Les électrolytes polymères gélifiés avec des électrolytes liquides,
- Les électrolytes polymères dits secs,
- Les électrolytes liquides ioniques.

Nous ne présenterons ici que les électrolytes liquides supportés par des séparateurs poreux commerciaux, ainsi que les électrolytes polymères gélifiés et plus particulièrement les membranes à base de PVdF.

1.3.2 Les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont actuellement les plus utilisés dans les accumulateurs Li-ion. Ils présentent une très bonne conductivité ionique sur une large gamme de températures, -20 à 60°C, typiquement 10 mS.cm⁻¹ à 25°C [Xu 04]. La grande variété de mélanges possibles entre sels de lithium et solvants organiques permet d'adapter l'électrolyte aux besoins et contraintes rencontrés. Toutefois, leur utilisation implique la présence d'un séparateur poreux inerte afin d'assurer la séparation physique des deux électrodes. Les séparateurs utilisés ne sont pas sans effet sur le comportement des électrolytes et notamment sur leur conductivité ionique qui peut être fortement diminuée dans certains cas [San 05].

1.3.2.1 Formulation des électrolytes liquides

1.3.2.1.1 Les solvants

Pour assurer le transport ionique, les électrolytes liquides contiennent un sel de lithium. Il est solubilisé dans un mélange de solvants organiques polaires, afin de dissocier le sel, et aprotiques pour limiter sa réactivité face au lithium. Les carbonates d'alkyles cycliques et acycliques, les éthers, les formates, les esters et les lactones sont les plus utilisés. Une liste non exhaustive de solvants avec quelques unes de leurs propriétés est dressée dans le Tableau 1.3.

Solvant organique	Densité (g.cm ⁻³)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Point éclair (°C)	Viscosité (cP)
Ether diéthylique (DEE)	0,70768	34,6	-116,2	-40	0,224
Tétrahydrofurane (THF)	0,88	65	-108,5	-21,5	0,46
2-Méthyl-THF	0,848	80	-		0,457
1,3-Dioxolane	1,0600	78	-95	2	0,589
Carbonate d'éthylène (EC)	1,3218 (39°C)	248	39-40	150	1,85 (40°C)
Carbonate de propylène (PC)	1,19	241	-49	123	2,53
Carbonate de diméthyle (DMC)	1,07	90	3	14	0,585
Carbonate de diéthyle (DEC)	0,9693	127	-43	33	0,748
Formate de méthyle (MF)	0,9741	31,5	-99	-28	0,3298
γ-butyrolactone (BL)	1,13	202	-43	100	1,75
Acétate de méthyle	0,9279	56,9	-98,05	-13	0,364
Acétonitrile	0,7768	81,6	-45,7	2	0,3409
Nitrométhane	1,1312	101,2	-28,6	36	0,694
N,N-diméthyle formamide (DMF)	0,9443	158	-61	58	0,796
Diméthyle sulfoxyde (DMSO)	1,0955	189	18,55	87	1,991
Sulfolane	1,2619 (30°C)	287,3	28,86	177	10,284 (30°C)
Chlorure de méthyle	0,92	39,7	-95,1		0,413

Tableau 1.3 : Principaux solvants organiques utilisés dans les accumulateurs au lithium. [Aur 99b]

Si la comparaison des moments dipolaires et des constantes diélectriques des solvants permet d'apprécier au premier abord les interactions avec les solutés, elle n'est toutefois pas toujours suffisante. Afin de mieux connaître ces interactions, d'autres échelles ont été construites à partir de différentes approches [Aur 99b].

1. Bibliographie

Deux échelles définies par Gutmann pourront être citées en particulier : celle du nombre donneur [Gut 68] et celle du nombre accepteur [Gut 75]. Ces nombres sont basés sur les interactions de type accepteur-donneur de doublet électronique, acide-base de Lewis. Ces interactions correspondent à la formation des liaisons de coordination entre les molécules de solvant donneur et le soluté accepteur, le cation, ou solvant et soluté donneur, l'anion. Le Tableau 1.4 présente les nombres donneur et accepteur pour quelques solvants utilisés dans les électrolytes ainsi que leur constante diélectrique et moment dipolaire.

Solvant organique	DN	AN	Constante diélectrique (ϵ)	Moment dipolaire* (Debye)
Diéthyle éther (DEE)			4,265	1,18
Tétrahydrofurane (THF)	20,0	8,0	7,39	1,71**
2-Méthyl-THF			6,24	-
1,3-Dioxolane			7,13	1,47
Carbonate d'éthylène (EC)	16,4		89,6 (40°C)	4,8**
Carbonate de propylène (PC)	15,1	18,3	64,4	5,21**
Carbonate de diméthyle (DMC)			3,12	-
Carbonate de diéthyle (DEC)	16,0		2,82	0,9
Formate de méthyle (MF)			8,5(20°C)	1,77**
γ -butyrolactone (BL)		17,3	39,1	4,12**
Acétate de méthyle			6,68	1,61
Acétonitrile	41,1	18,9	35,95	3,94
Nitrométhane			35,94	3,5
N,N-diméthyle formamide (DMF)	26,6	16,0	36,71	3,86
Diméthyle sulfoxyde (DMSO)	29,8	19,3	46,45	3,96
Sulfolane			43,26 (30°C)	4,7
Chlorure de méthyle			8,93	1,14

* mesuré en phase gazeuse

** mesuré dans le benzène

Tableau 1.4 : Nombres donneur et accepteur, constantes diélectriques et moments dipolaires de quelques solvants utilisés pour la formulation des électrolytes. [Aur 99b, Cha 05]

Le plus souvent, un mélange de deux à quatre solvants est utilisé afin d'obtenir les propriétés adaptées : une forte constante diélectrique pour dissocier les sels, une faible viscosité afin de permettre une mobilité aisée des ions Li^+ associées à un nombre donneur élevé, une bonne imprégnation de l'accumulateur et la formation d'un film de passivation stable sur l'électrode négative à base de graphite [Blo 03].

Un rappel sur les propriétés des mélanges de solvants est fait dans [Aur 99b]. Elles peuvent être calculées à partir de celles de chaque solvant :

- Le volume molaire V_m du mélange en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$:
$$V_m = \sum_i x_i V_i \quad (1.4)$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i et V_i leur volume molaire.

- La masse molaire M_m en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:
$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (1.5)$$

où M_i est la masse molaire du corps i .

- La masse volumique ρ_m en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$:
$$\rho_m = \frac{M_m}{V_m} \quad (1.6)$$

- La viscosité η_m du mélange en Poise :
$$\eta_m = \sum_i x_i \log \eta_i \quad (1.7)$$

avec η_i la viscosité intrinsèque du solvant i .

- La constante diélectrique ϵ_m en Debye :
$$\epsilon_m = \sum_i y_i \epsilon_i \quad (1.8)$$

où ϵ_i est la constante diélectrique du corps i et y_i sa fraction volumique telle que $y_i = x_i V_i / V_m$ (1.9).

Ces formules sont définies dans le cas des mélanges idéaux qui ne prennent pas en compte les valeurs d'excès.

Le choix de l'électrolyte pour les accumulateurs Li-ion est très important car il doit présenter plusieurs caractéristiques incontournables pour en assurer un bon fonctionnement :

1. Une bonne conductivité ionique, supérieure à $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ de -20 à $+60^\circ\text{C}$, afin de minimiser la résistance interne.
2. Un nombre de transport de l'ion Li^+ le plus proche possible de l'unité afin de limiter les gradients de concentration.
3. Une large fenêtre de stabilité électrochimique, couramment entre 0 et 4,5 V par rapport au couple Li^+/Li .
4. Une bonne stabilité thermique jusqu'à plus de 90°C .
5. Une bonne compatibilité chimique avec les autres composants de l'accumulateur, tels que les liants, séparateurs, matériaux d'électrodes et emballage.
6. Une fiabilité et une sûreté lors de son utilisation (peu volatil, peu inflammable, et faiblement toxique).
7. Un faible coût.

Si beaucoup de sels de lithium existent (LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , ...) [Aur 99], les électrolytes les plus utilisés aujourd'hui dans le commerce sont composés de deux à quatre solvants (EC, DMC,

DEC et/ou PC) et de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Ces électrolytes ont des conductivités de l'ordre de 10 mS.cm^{-1} à température ambiante.

1.3.2.1.2 L'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6

Le LiPF_6 est le sel le plus utilisé pour les batteries Li-ion [Lem 05, Van 02b]. En effet, sa toxicité est faible, il présente une bonne conductivité ionique dans la plupart des solvants utilisés et sa fenêtre de stabilité électrochimique est large [Aur 99, Mar 01]. En revanche, il se décompose par voie thermique pour donner Li et PF_5 . De plus, si une espèce protique est présente dans la solution, telle que des traces d'eau, elle réagit avec PF_5 pour donner des espèces PF_yO_x et HF [Blo 03, Gna 03, Van 02c].

La stabilité thermique du LiPF_6 en présence de nombreux carbonates a été largement étudiée [Kaw 02, Kaw 05, Van 02d]. Kawamura et al. [Kaw 02] ont montré par analyse DSC, Differential Scanning Calorimetry, que les mélanges EC:DEC 1:1 en volume et EC:DMC 1:1 avec du LiPF_6 1M sont stables respectivement jusqu'à 220°C et 250°C .

Plus récemment, Kawamura et al. [Kaw 05] ont aussi montré que la vitesse de dégradation du LiPF_6 en présence d'eau est faible lorsque l'électrolyte est à base de PC. Cette vitesse dépend de la viscosité et de la polarité du mélange de solvants organiques utilisé pour solubiliser le sel. En effet, le LiPF_6 non dissocié réagit avec l'eau. Un solvant polaire favorisant la dissociation du sel ralentira ainsi la réaction de dégradation.

1.3.2.2 Propriétés électrochimiques

1.3.2.2.1 Conductivité ionique

Les électrolytes liquides couramment utilisés dans les accumulateurs ont une conductivité à température ambiante comprise entre 1 et 10 mS.cm^{-1} . Elle dépend de la concentration en sel et de la température.

1.3.2.2.1.1 Influence de la teneur en sel

La conductivité ionique d'un électrolyte dépend directement de la concentration en sel de lithium. En effet, aux faibles concentrations, plus celle-ci augmente plus le nombre de porteurs de charge est élevé. Par contre, au delà d'une certaine concentration, la mobilité des ions en solution diminue, induisant une diminution de la conductivité. Il existe donc une concentration optimale correspondant à une conductivité maximale de l'électrolyte. La Figure 1.13 montre un exemple tiré de [Lin 02b] de courbes de conductivité obtenues en fonction de la concentration en sel de lithium LiPF_6 pour deux mélanges EC:DMC et EC:DEC tous les deux de composition 1:1 en masse.

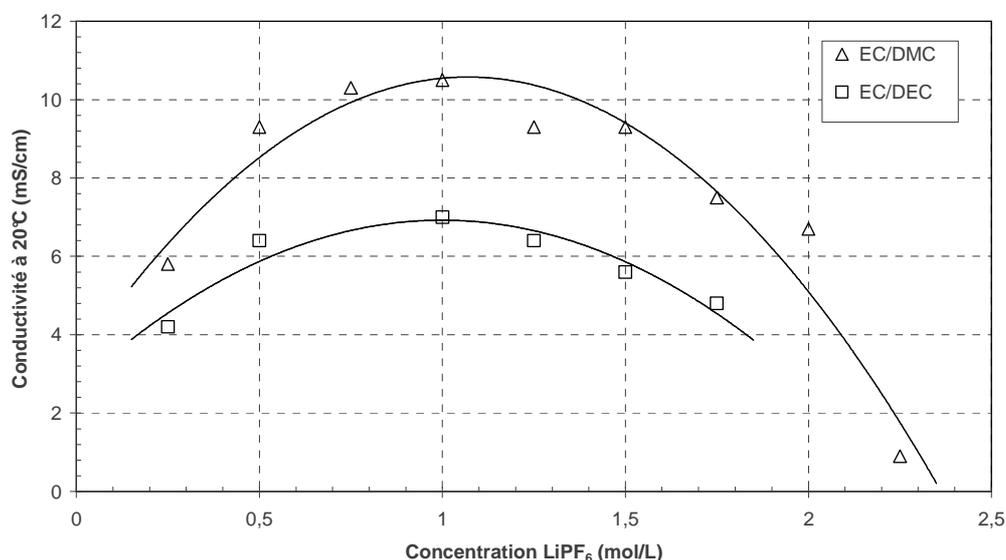


Figure 1.13 : Conductivité du mélange EC:DMC 1:1 en masse et EC:DEC 1:1 en masse suivant la concentration en LiPF_6 à 20°C. [Lin 02b]

A noter que pour la plus grande majorité des sels de lithium et solvants organiques utilisés, le maximum de conductivité est obtenu pour une concentration d'environ une mole par litre.

1.3.2.2.1.2 Effet de la température

La conductivité des électrolytes liquides dépend également de la température. L'évolution classique de la conductivité en fonction de la température est représentée sur la Figure 1.14 [Lin 02b].

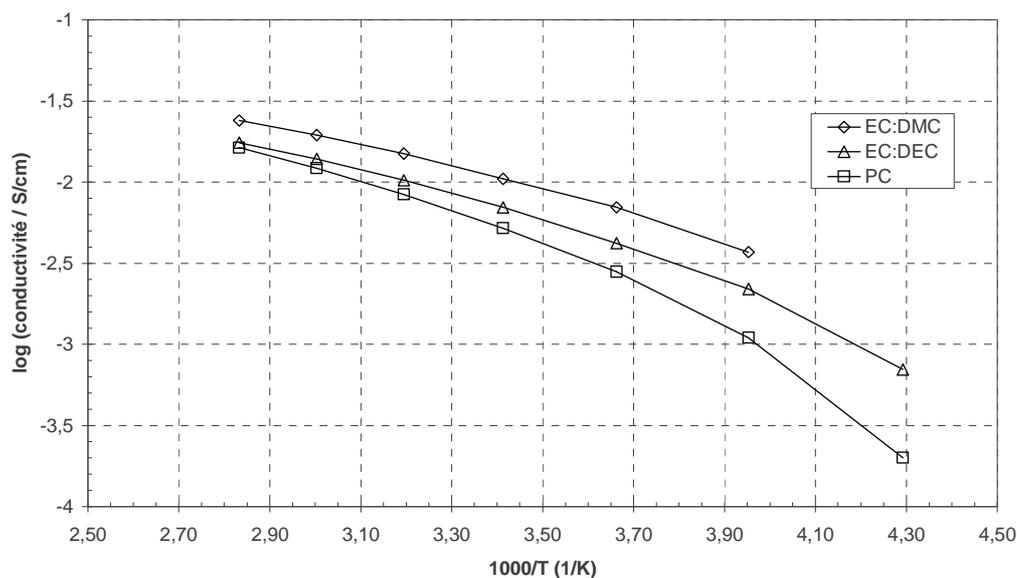


Figure 1.14 : Logarithme de la conductivité des électrolytes EC:DMC 1:1 en masse, EC:DEC 1:1 en masse et PC molaire en LiPF_6 , fonction de l'inverse de la température. [Lin 02b]

La conductivité dépend essentiellement, à concentration constante, de la viscosité fonction elle-même de la température. A l'aide de différents solvants organiques, il est possible de réaliser des électrolytes pour des utilisations à basse température. Par exemple, un mélange équimassique de EC, DEC et DMC 1M en LiPF_6 présente une conductivité supérieure à 1 mS.cm^{-1} à -20°C [Blo 03, Van 02e].

La conductivité ionique, à la différence de la conduction électronique, implique un transport de matière. Les lois comportementales de Vogel, Tamman et Fulcher (VTF) ou de William, Landel et Fery (WLF) sont actuellement les plus appropriées pour décrire la conductivité dans les systèmes liquides, les sels fondus, les polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse T_g [Bar 97, Sau 01], ou les polymères cristallins au-dessus de leur point de fusion T_f . En effet, si la loi d'Arrhenius fut un temps privilégiée, celle-ci semble mieux décrire la conductivité dans les électrolytes solides en dessous de T_g pour les systèmes amorphes ou de T_f pour les systèmes cristallins en tenant compte de la viscosité du milieu.

A l'état amorphe ou cristallin, le milieu est à l'état figé, les chaînes de polymères ou les molécules de solvants ont peu de degrés de liberté. La mobilité des ions est réduite. Le déplacement des ions a lieu alors par saut d'un site de solvation à l'autre. Ainsi, la conductivité σ suit une loi de type Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (1.10)$$

Où σ_0 est proportionnel au nombre de porteurs de charges et E_c est l'énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. R est la constante des gaz parfaits.

Par contre, au-dessus de T_g ou T_b , la conductivité s'exprime au moyen de la loi VTF (1.11).

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{R(T-T_0)}\right) \quad (1.11)$$

Où A est proportionnel au nombre de porteurs de charges en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{1/2}$, B est la pseudo énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans le cas des électrolytes polymères secs, elle peut rendre compte de l'entropie configurationnelle des chaînes et de leurs mouvements [Dia 00]. T_0 est la température idéale de transition vitreuse en Kelvin. Cette loi était initialement proposée pour décrire la dépendance en température de la viscosité de silicates fondus et a ensuite été étendue à tous les déplacements atomiques dont la conductivité ionique. Le déplacement local d'un cation solvaté se fait en plusieurs étapes, un transfert local de volume libre jusqu'à un site de solvation voisin sans échange d'énergie, le cation se déplace et le volume libre est redistribué.

1.3.2.2.2 Nombre de transport

Dans l'électrolyte, le sel de lithium qui y est partiellement dissocié assure la conductivité ionique. Cette dissociation partielle induit des équilibres entre espèces associées et libres [Eva 87]. Toutes ces espèces mobiles sont responsables du transport des charges. Il existe des ions actifs vis à vis des électrodes, par exemple l'ion Li^+ pour les accumulateurs Li-ion. Lorsqu'un courant continu est appliqué à travers l'électrolyte, le courant est initialement transporté par les anions et les cations du sel dissocié. Les électrodes étant bloquantes pour les anions, à l'état stationnaire, le déplacement des anions par diffusion contrebalance leur déplacement par migration. Seul le cation Li^+ devient alors responsable du transport du courant. La part de courant transporté par le cation est déterminée par la valeur du nombre de transport cationique. Dans le cas d'un électrolyte possédant seulement une espèce cationique et une espèce anionique, le nombre de transport cationique t_+ est défini par le nombre de charges faradiques portées par le cation quand la totalité d'une charge faradique traverse l'électrolyte :

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ - i_-} \quad (1.12)$$

Où i_+ et i_- sont les courants partiels portés respectivement par les cations et par les anions. Le nombre de transport des ions Li^+ caractérise donc leur flux entre les deux électrodes à travers l'électrolyte dû au champ électrique régnant.

Un nombre de transport cationique proche de l'unité permet de réduire la polarisation aux électrodes pendant les étapes de charge et de décharge et ainsi d'obtenir une plus grande densité d'énergie. Les électrolytes liquides ont des nombres de transport voisins de 0,5, c'est à dire que la moitié de la charge ionique est transportée par le mouvement des ions lithium. Plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour mesurer le nombre de transport, Olsen et al. [Ols 95] en dressent une liste :

- La méthode de Sørensen par mesure d'impédance [Sør 82].
- La polarisation, basée sur le rapport entre le courant à l'état initial et le courant à l'état stationnaire après une faible polarisation [Eva 87].
- La pile de concentration, basée sur l'analyse du potentiel de jonction entre deux électrolytes de même nature mais ayant une concentration en sel différente.
- RMN [Kat 02, Sai 01] et radio traceurs : mesure du coefficient de diffusion et utilisation de la relation de Nernst-Einstein [Bar 97, Ver 00].

Aucune méthode décrite à ce jour dans la littérature n'est adaptée aux électrolytes concentrés, non idéaux, utilisés dans les accumulateurs. L'utilisation de l'hypothèse de l'idéalité engendre une forte incertitude dans la détermination du nombre de transport cationique.

1.3.2.2.3 Diffusion des ions

La diffusion des ions dans un solvant peut être déterminée par la définition donnée par Einstein [Aur 99c] :

$$D = \frac{uRT}{|z|F} \quad (1.13)$$

où u est la mobilité ionique de l'espèce dans le milieu considéré et z sa charge. T est la température, R la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday. D'après la loi de Stokes la mobilité peut être exprimée par la relation (1.14) [Bar 83].

$$u = \frac{|z|e}{6\pi\eta r} \quad (1.14)$$

où η est la viscosité du solvant, r le rayon de l'espèce considérée et e la charge de l'électron. L'association des deux relations (1.13) et (1.14) aboutie à celle de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1.15)$$

Dans le cadre de la théorie des solutions salines diluées, la conductivité ionique molaire Λ peut être définie à partir des coefficients de diffusion des porteurs de charges dans le milieu [Doy 94] :

$$\Lambda = \frac{F^2 c}{RT} (z_+^2 D_+ + z_-^2 D_-) \quad (1.16)$$

Avec c la concentration de l'électrolyte, z_+ et z_- les nombres de charges portées respectivement par le cation et par l'anion, D_+ et D_- les coefficients de diffusion dans les solutions diluées du cation et de l'anion. Le nombre de transport cationique t_+ relatif aux coefficients de diffusion des espèces est déduit de l'expression (1.16) [Doy 94, New 73, van 02f] :

$$t_+ = \frac{z_+ D_+}{z_+ D_+ - z_- D_-} \quad (1.17)$$

Pour les solutions concentrées, la conductivité suit une loi différente afin de prendre en compte les interactions entre les espèces contrairement à la loi (1.16) [Doy 94, New 73] :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{-RT}{c_T z_+ z_- F^2} \left(\frac{1}{D_{\pm}} - \frac{c_0 z_-}{c_+ (z_+ D_{0+} - z_- D_{0-})} \right) \quad (1.18)$$

c_T est la concentration totale de la solution, c_0 la concentration du solvant. D_{\pm} est le coefficient de diffusion de la paire d'ions, D_{0+} et D_{0-} les coefficients de diffusion du cation et de l'anion pour la concentration initiale.

1.3.2.3 Les électrolytes liquides pour les applications de puissance

La propriété principale demandée pour un électrolyte de puissance est le déplacement rapide des ions. Pour cela il faut une grande dissociation du sel et une faible viscosité.

Les supercondensateurs utilisent principalement comme électrolytes des mélanges constitués de sels d'ammonium quaternaires dissous dans l'acétonitrile et le carbonate de propylène [Ue 97]. En effet, la faible viscosité et la forte constante diélectrique de l'acétonitrile en font l'un des solvants les plus appropriés pour les applications de puissance. Il ne peut être employé avec les matériaux carbonés classiquement utilisés dans les accumulateurs Li-ion. En revanche, l'emploi de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en matériau de substitution à l'électrode négative permet d'utiliser un tel solvant [DuP 03, Wan 04]. Toutefois, il faut prendre garde à sa compatibilité avec les autres éléments de

l'accumulateur et particulièrement avec le liant des électrodes ainsi que le séparateur. En effet, l'acétonitrile est un solvant de beaucoup de polymères et notamment ceux à base de poly(fluorure de vinylidène) couramment utilisés comme liant d'électrode ou encore dans la technologie des électrolytes polymères gélifiés [Bot 88].

1.3.3 Les séparateurs

Afin d'assurer la séparation physique entre les électrodes tout en assurant la conductivité ionique nécessaire au fonctionnement des accumulateurs, différentes technologies de séparateurs ont été développées.

Sont appelés séparateurs tous films poreux inertes vis-à-vis des électrolytes liquides utilisés. En revanche, les électrolytes polymères gélifiés ainsi que les membranes sont constitués d'un ou de plusieurs matériaux qui présentent des interactions avec les électrolytes.

1.3.3.1 Les séparateurs commerciaux

Actuellement, la technologie commerciale la plus répandue pour les batteries Li-ion grand-public utilise des séparateurs à base de polyoléfines, polyéthylène (PE) et/ou polypropylène (PP). Ces polyoléfines sont inertes chimiquement vis à vis des autres constituants de l'accumulateur et présentent une tenue mécanique suffisante pour les applications. De manière générale, ces séparateurs sont qualifiés de microporeux même si d'après les normes IUPAC ils devraient plutôt être nommés méso ou macroporeux à cause de la taille de leurs pores de l'ordre du μm . En effet, la classification IUPAC suivant les tailles de pores est la suivante :

- Micropores : diamètre $< 2 \text{ nm}$
- Mésopores : diamètre $2\text{-}50 \text{ nm}$
- Macropores : diamètre $>50 \text{ nm}$

Les séparateurs utilisés dans les accumulateurs Li-ion requièrent différentes propriétés :

- Une bonne résistance longitudinale pour le bobinage des accumulateurs.
- Une bonne résistance à la perforation provoquée par les matériaux d'électrodes (court-circuit électronique).
- Une taille de pores inférieure à $1 \mu\text{m}$ afin de bloquer la formation éventuelle de dendrites de lithium [Abr 93], ou empêcher le passage de grains de matériaux [Wal 05].

- Une bonne affinité face aux électrolytes.
- Un coût qui doit rester faible. Actuellement de 2 \$/m², il doit atteindre 1 \$/m² dans le cadre des batteries pour véhicules électriques [Wal 05].

Deux voies de mise en œuvre sont utilisées pour les produire :

- Une voie sèche par extrusion et étirement,
- Une voie humide en utilisant des méthodes d'extraction de plastifiants par des solvants.

Il existe sur le marché deux principaux fournisseurs de séparateurs : Celgard LLC avec les membranes Celgard®, et DSM Solutech avec les membranes Solupor®.

Les séparateurs poreux Celgard® sont produits par voie sèche. Ils ont une épaisseur comprise entre 20 et 30 µm, un taux de porosité entre 40 et 60% et des tailles de pores d'environ 0,10 µm × 0,04 µm [Lin 02c, Ven 99]. La Figure 1.15 présente la morphologie d'une membrane commerciale observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

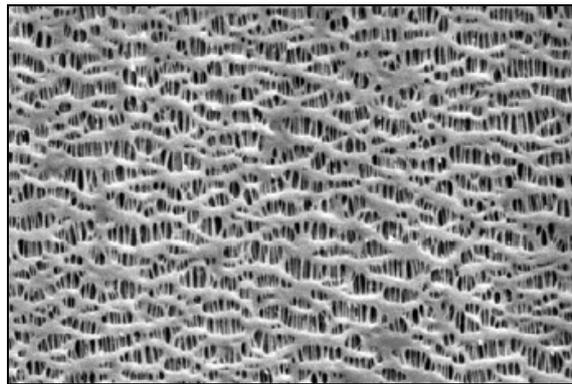


Figure 1.15 : Morphologie d'un séparateur Celgard®. Grossissement $\times 20000$. [Cel]

Les séparateurs Solupor® sont réalisés à partir de polyéthylène de très haute masse molaire, UHMWPE. Un gel de ce PE est extrudé puis étiré de façon bi-axiale [Oom 01]. Les séparateurs obtenus présentent des épaisseurs comprises entre 10 et 60 µm, et des taux de porosité allant de 40 à plus de 80%. Ainsi, contrairement aux séparateurs Celgard®, celles-ci présentent des structures en dentelles et des tailles de pores allant de 0,1 à 2 µm comme le montre la Figure 1.16 [Cal 97].

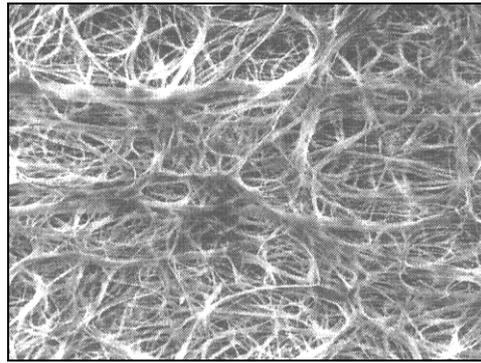


Figure 1.16 : Morphologie d'un séparateur Solupor®. [Solu]

Le PE présente une température de fusion de 135°C. Ainsi, les séparateurs qui en sont constitués présentent un effet appelé « shut-down ». Lorsqu'une batterie entre en court-circuit, elle chauffe et peut alors s'emballer. Le PE fond en fermant alors sa porosité. Les ions ne peuvent plus passer et l'emballage de la batterie est stoppé. Certains séparateurs présentent trois couches de polymères : PP/PE/PP. Le PE est responsable de l'effet shut-down alors que le PP, qui fond à 165°C, assure la tenue mécanique du film [Lin 02c, Sch 99]. Ces films sont obtenus par coextrusion ou colamination.

L'utilisation indispensable de ces séparateurs pour les électrolytes liquides a cependant une influence sur les performances des accumulateurs. En effet, la porosité et la tortuosité des séparateurs induisent une diminution de la conductivité ionique des électrolytes liquides [Abr 93, Pat 03, Ven 99]. Ainsi, le séparateur peut faire chuter d'un facteur 15 voire même 25 la conductivité ionique. Cette perte entraîne une augmentation sensible de la résistance interne de l'accumulateur. La faible affinité des séparateurs à base de polyoléfines pour les solvants organiques fortement polaires empêche une bonne mouillabilité des séparateurs et est responsable de la chute de conductivité [Cha 03, Son 00]. Des travaux ont donc porté sur des traitements de surface des pores par des méthodes de polymérisation U.V. pour améliorer leur mouillabilité vis-à-vis des électrolytes, sans affecter la structure apolaire du séparateur. Cependant, ce procédé trop coûteux n'a jamais été exploité.

Pour pallier ces problèmes, d'autres familles d'électrolytes sont à l'étude. La technologie des accumulateurs Li-ion dits polymères est la plus prometteuse en terme de flexibilité sur la forme des batteries et sur leur sécurité d'utilisation. Plusieurs voies sont actuellement à l'étude dont les électrolytes polymères dits secs, les électrolytes polymères gélifiés et les membranes poreuses partiellement gélifiées.

Dans le cadre des applications de puissance à température ambiante, la conductivité des électrolytes polymères secs est encore trop faible pour pouvoir les utiliser. En revanche, les électrolytes gélifiés et les membranes semblent ouvrir une voie prometteuse pour développer de nouvelles technologies dans de nombreuses applications et notamment l'électronique portable.

1.3.3.2 Les électrolytes polymères gélifiés

Afin d'allier les avantages des électrolytes liquides et ceux des électrolytes polymères, les électrolytes polymères gélifiés ont été développés. Ils permettent une grande flexibilité dans la mise en forme des accumulateurs et apportent un gain de sécurité par rapport aux séparateurs microporeux inertes. En effet, les gels permettent de réduire les risques de fuite d'électrolyte [Van 02g] et la réactivité des gels est souvent moins importante qu'avec les électrolytes liquides. De plus, même si leur conductivité ionique reste encore faible face aux électrolytes liquides seuls (Tableau 1.5), lorsque ces derniers sont associés aux séparateurs poreux inertes, les gels peuvent être meilleurs.

Electrolyte	conductivité spécifique à température ambiante sauf indication contraire [S/cm]
Aqueux/KCl	0,1-0,5
Sel fondu	~0,1 (~50°C)
Solvant inorganique/sel de lithium	0,02-0,1
Solvant organique/sel de lithium	10^{-3} - 10^{-2}
Polymère gélifié/sel de lithium	10^{-5} - $5 \cdot 10^{-3}$
Polymère/sel de lithium	10^{-8} - 10^{-4} (40-100°C)
Solide inorganique	10^{-9} - 10^{-5}

Tableau 1.5: Conductivités des électrolytes communément utilisés. [Aur 99b]

Les électrolytes gélifiés sont constitués de polymères gonflés par un électrolyte liquide tel que ceux décrits précédemment. Les polymères les plus étudiés actuellement sont le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) ou des copolymères poly(fluorure de vinylidène) co poly(hexafluorure de propylène) (PVdF-HFP), le poly(acrylonitrile) (PAN) et le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) [Dia 00, Son 99]. Ils présentent tous plus ou moins d'affinités pour les électrolytes liquides utilisés. De par leur structure, les gels assurent une meilleure cohésion entre les électrodes par rapport à un séparateur de type Celgard® et sont susceptibles de limiter les risques de fuites d'électrolyte. En jouant aussi le rôle de séparateur capable de compenser les variations dimensionnelles dans l'accumulateur, ils permettent de réaliser des architectures souples. Ils

semblent être une bonne alternative aux électrolytes liquides supportés par des matrices poreuses. Ils font donc l'objet de nombreuses études et publications.

1.3.3.3 Les membranes à base de PVdF

Parmi les polymères présentés, le PVdF semble être un candidat de choix pour le développement des accumulateurs lithium et Li-ion polymères [Van 02h]. Il peut être utilisé soit sous forme de gels, soit sous forme de membranes poreuses imbibées d'électrolyte liquide.

1.3.3.3.1 Le poly(fluorure de vinylidène) PVdF

Le PVdF est synthétisé par voie radicalaire, à partir du difluoro-1,1 éthylène, en milieu aqueux en émulsion ou en suspension [Tou]. Les amorceurs les plus souvent utilisés sont le peroxyde de ditertiobutyle à 110-130°C, les percarbonates d'alkyle entre 30 et 80°C ou encore les persulfates entre 60 et 90°C. La formule chimique du PVdF est présentée Figure 1.17.

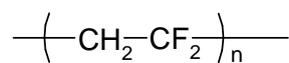


Figure 1.17 : Le poly(fluorure de vinylidène).

Le PVdF est un polymère cristallin. Le taux de cristallinité χ_c dépend de sa mise en œuvre ainsi que du taux de défauts tête-tête présents dans les chaînes de polymère [Tou]. Un exemple de défaut est présenté Figure 1.18.

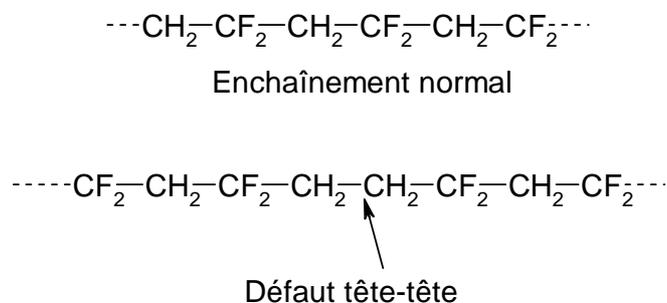


Figure 1.18 : Défauts tête-tête dans les chaînes de PVdF.

Le PVdF existe sous différentes formes cristallines, cinq au total [Nei 04, Pen 04, Tou, Wel 74]. La plus commune est la forme α , tandis que la forme β lui confère ses propriétés de piézo et pyroélectricité [Nei 04, Pen 04]. Une représentation des deux formes est donnée Figure 1.19.

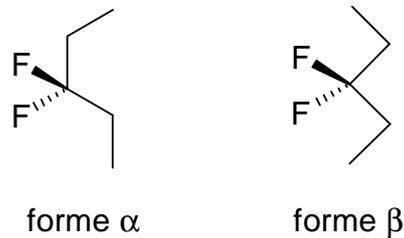


Figure 1.19 : Conformation des chaînes de PVdF pour les formes α et β de la phase cristalline. [Hol 98]

Les passages d'une forme à l'autre sont décrits dans la Figure 1.20.

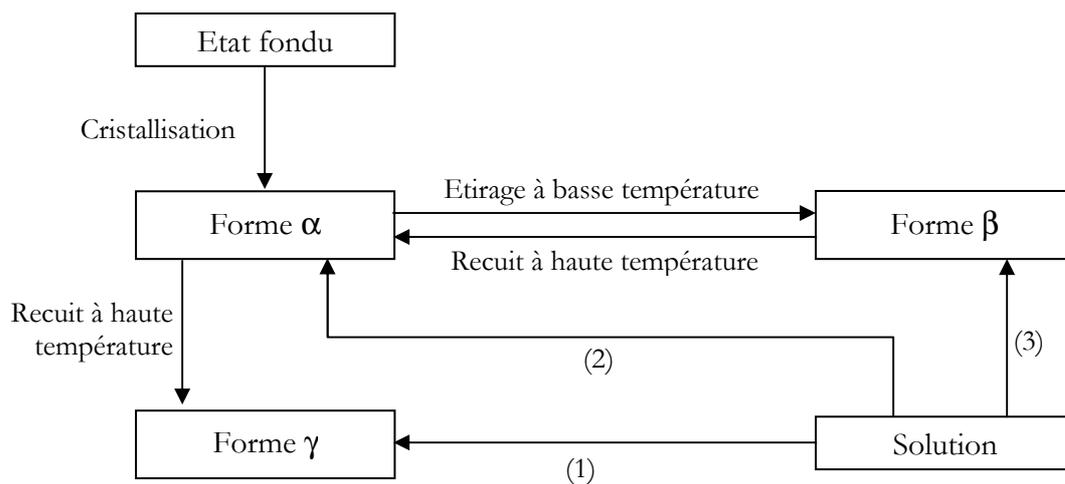


Figure 1.20 : Principales formes cristallines du PVdF.
Les liaisons (1), (2) et (3) dépendent de la nature chimique du solvant. [Tou]

La température de transition vitreuse du PVdF est donnée entre -30°C et -40°C [Lin 97, Solv] et sa température de fusion varie de 171°C pour la forme α à 177°C pour la forme β [Pen 04]. Le taux de cristallinité peut se mesurer de différentes manières : par diffraction des rayons X (DRX), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par résonance magnétique nucléaire (RMN) ainsi que par infra-rouge (IR) [Hol 98, Nei 04, Pen 04]. De l'enthalpie de fusion, calculée en intégrant l'aire du pic de fusion d'une courbe DSC, est déduit le taux de cristallinité χ_c en prenant $\Delta H_f = 105 \text{ J.g}^{-1}$ pour un polymère 100% cristallin [Bot 88, Nei 04, Qua 02, Van 90].

Les premières études menées sur l'utilisation du PVdF pour les électrolytes utilisant des sels de lithium ont été menées par Feuillade en 1975 sur des copolymères VdF-HFP [Feu 75]. Le PVdF est très stable en réduction car la liaison C-F est fortement électroattractive. Comme le PVdF possède une forte constante diélectrique ($\epsilon=8,4$), certaines hypothèses ont été faites sur l'obtention d'une meilleure dissociation des sels de lithium et donc une meilleure conductivité [Chi 03, Son 99]. Mais des études plus récentes ont infirmé cette hypothèse [Cap 00, Mus 99, Sau 03]. En effet, lorsque le PVdF est utilisé sous forme de membranes poreuses, la conductivité ionique est en majorité due à la phase liquide de l'électrolyte présente dans les pores. La contribution à la conductivité de la phase amorphe gélifiée est négligeable, de l'ordre de 10^{-5} S/cm [Sau 03].

La stabilité électrochimique du PVdF gélifié par différents électrolytes a été étudiée. Dans tous les cas, les systèmes sont stables en oxydation jusqu'à au moins 4,2 V vs Li^+/Li [App 99, Bou 98, Mag 01] et la limitation en oxydation n'est pas inhérente au PVdF.

1.3.3.3.2 Procédés de mise en œuvre des membranes PVdF

La mise en œuvre des membranes à base de PVdF a fait l'objet de nombreuses études. En effet, si le PVdF semble être un polymère de choix pour développer les électrolytes gélifiés pour les accumulateurs Li-ion, il était déjà largement utilisé pour les membranes de filtration et d'ultra-filtration pour sa bonne tenue mécanique et son inertie chimique vis-à-vis de nombreux produits. Ainsi, les procédés développés dans le cadre des électrolytes gélifiés ont été soit innovants en utilisant de nouveaux procédés de fabrication, soit issus de technologies déjà existantes.

1.3.3.3.2.1 *Le procédé Bellcore®*

Le procédé Bellcore® [Goz 95] consiste à préparer la membrane en incorporant un plastifiant de type phtalique. En extrayant par voie humide le plastifiant, juste avant l'ajout de l'électrolyte liquide dans la membrane, il y a création d'une microporosité qui permet d'augmenter la conductivité de la membrane gélifiée en piégeant plus d'électrolyte notamment sous forme liquide.

1.3.3.3.2.2 *L'inversion de phase*

L'inversion de phase peut être réalisée par évaporation sélective ou immersion dans un non-solvant [Van96]. Elle permet d'obtenir des membranes méso et macroporeuses d'après les normes IUPAC [Bot 91, Bou 98, Che 99, Qua 02, Sau 03].

Dans le cas de l'évaporation sélective, le PVdF ou le PVdF-HFP sont solubilisés dans un mélange solvant/non-solvant du PVdF. Le solvant doit avoir un point d'ébullition plus faible que celui du non-solvant. La solution est enduite sur une plaque de verre. L'évaporation du solvant avant celle du non-solvant permet la précipitation du PVdF dans le non-solvant formant ainsi une membrane macroporeuse.

Dans le cas de l'inversion de phase par immersion, le polymère est solubilisé dans l'un de ses solvants (diméthylsulfoxyde (DMF), N-méthylpyrrolidone (NMP)...). La solution est enduite sur une plaque de verre qui est trempée ensuite dans un bain de non-solvant. Le PVdF coagule ou précipite formant alors une membrane macroporeuse aux diverses structures et porosités. Ces dernières dépendent du grade du polymère et du couple solvant/non-solvant utilisé. Cette méthode laisse une grande latitude dans l'élaboration des membranes conduisant ainsi à un très grand nombre de structures diverses et variées : structures en réseau, nid d'abeille..., taux de porosité allant de 50 à plus de 85%. Ce choix dans l'architecture de la membrane permet de contrôler son taux de gonflement mais aussi de contrôler la diffusion des espèces et la conductivité ionique. Ces trois paramètres présentent une influence notable sur les performances des accumulateurs Li-ion.

L'inversion de phase fera l'objet d'une étude bibliographique plus poussée dans le Chapitre 3.

1.3.3.3.2.3 *Les membranes gélifiées denses*

Le PVdF peut être utilisé sous forme d'un gel dense sans passer par une membrane macroporeuse. Le PVdF est directement solubilisé, à chaud, dans l'électrolyte liquide. La solution obtenue donne un gel homogène en refroidissant [Kat 02]. Ce gel présente un module élastique inférieur à ceux des membranes poreuses et a une conductivité ionique sensiblement inférieure [Voi 97]. De plus, cette voie nécessite un contrôle strict de l'atmosphère tout au long du procédé pour éviter la présence de toute trace d'eau.

1.3.3.3.3 Le cas du PVdF-HFP

Le PVdF est un polymère semi-cristallin, la phase amorphe gonfle préférentiellement en présence de l'électrolyte liquide, la phase cristalline assure la tenue mécanique du gel. L'introduction du motif HFP (Figure 1.21) induit un désordre dans la microstructure du polymère augmentant ainsi la proportion de phase amorphe et par conséquent le gonflement [Mic 00, Son 00]. Mais les conductivités restent du même ordre de grandeur qu'en présence de PVdF.

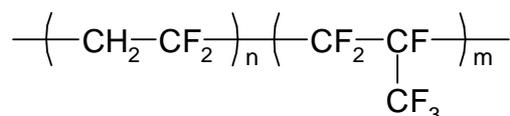


Figure 1.21 : Le poly(fluorure de vinylidène) co poly(hexafluorure de propylène).

Des études ont été menées sur les relations pouvant exister entre la morphologie des membranes et les performances en accumulateurs. Une brève revue est faite dans [San 05]. Outre le choix du polymère en lui-même, la conductivité dépend essentiellement de la structure poreuse de la membrane de par son volume, sa surface et sa tortuosité.

1.4 Transports dans les milieux poreux : problématique sur la puissance

L'utilisation d'un séparateur, quel qu'il soit, est indispensable dans les accumulateurs Li-ion afin d'éviter tout risque de court-circuit interne, ou passage de matériaux actifs d'une électrode à l'autre. Or, la séparation physique qu'il assure entraîne une diminution de la conductivité ionique face aux électrolytes liquides seuls qu'il est nécessaire de quantifier, surtout dans le cas d'applications de puissance qui demandent de forts passages de courant. Ces deux rôles antagonistes doivent être pleinement appréhendés afin de choisir au mieux le séparateur pour l'application visée. Différentes techniques physico-chimiques et électrochimiques, ainsi que des échelles de mesure ont été mises en place.

1.4.1 Conductivité dans les milieux poreux

La conductivité ionique est un facteur clé afin d'obtenir les meilleurs performances aux hauts régimes de charge des accumulateurs. Le séparateur induit nécessairement une perte de

conductivité ionique par rapport à l'électrolyte liquide utilisé seul. Cette diminution est liée à la structure poreuse du séparateur et/ou aux interactions entre l'électrolyte et le matériau qui le constitue. Plusieurs grandeurs ont été définies à partir de mesures électrochimiques pour en rendre compte.

1.4.1.1 La tortuosité

La tortuosité τ caractérise la différence entre le chemin réel l que parcourt un fluide dans un milieu poreux et l'épaisseur e du milieu [Gar 01, Mor 04, Ver 03]. Elle est égale à :

$$\tau = \frac{l}{e} \quad (1.19)$$

Tye [Tye 83] puis Abraham [Abr 93] ont utilisé ce concept pour l'appliquer aux mesures de conductivités ioniques dans les séparateurs poreux. Tye prend en compte la contribution de chaque pore au courant total passant à travers la membrane sous l'action d'un champ électrique. En considérant que tous les pores ont la même tortuosité, il exprime la conductivité σ_{eff} du milieu considéré en fonction de la conductivité de l'électrolyte liquide seul σ_0 , de la porosité ϵ_p du milieu et de la tortuosité τ des pores par la relation (1.20) :

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 \frac{\epsilon_p}{\tau^2} \quad (1.20)$$

Abraham retrouve la même expression en travaillant sur les volumes poreux tout en posant la même hypothèse que Tye : les pores ont tous la même tortuosité. Or cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée. Si un séparateur présente une tortuosité homogène et qu'un autre séparateur présente une tortuosité hétérogène mais dont la moyenne est égale à la précédente, la diffusion sera différente dans les deux cas [Tye 83]. Ainsi, même si la tortuosité mesurée par conductivité permet de différencier l'influence des séparateurs, elle n'est pas réellement représentative de la tortuosité des pores.

1.4.1.2 Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman

Les modélisateurs, et notamment Newman [Doy 95, Doy 96, Aro 00], ont défini des paramètres intrinsèques à chaque séparateur afin de pouvoir modéliser le comportement des électrolytes et en particulier l'influence de leur porosité. Les plus utilisés sont le nombre de MacMullin et le coefficient de Bruggeman [Bru 35].

Le nombre de MacMullin N_M est égal au rapport entre la conductivité ionique de l'électrolyte seul σ_0 et celle lorsqu'il est associé au séparateur σ_{eff} [Abr 93, Cal 84, Pat 03] :

$$N_M = \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} \quad (1.21)$$

Mais la relation la plus utilisée pour modéliser la conductivité ou la diffusion dans les milieux poreux utilise le coefficient α défini par Bruggeman [Bru 35, Doy 96, Geo 04, Gom 02, Pat 03]. Elle met en relation les conductivités avec et sans le séparateur, et le taux de porosité ε_p de ce dernier :

$$\sigma_{eff} = \varepsilon_p^\alpha \sigma_0 \quad (1.22)$$

Le paramètre α est caractéristique de la géométrie de la porosité du milieu dans lequel est mesurée la conductivité. A partir des équations (1.21) et (1.22), le nombre de MacMullin peut être défini par la relation (1.23).

$$N_M = \varepsilon_p^{-\alpha} \quad (1.23)$$

Ainsi, en ajustant le paramètre α suivant les cas traités, électrolyte liquide associé à un séparateur poreux ou sous forme de gel avec différents polymères, il est possible de retrouver de façon satisfaisante l'évolution de la conductivité du système en fonction de la concentration en sel [Aro 00].

De plus, les lois comportementales définies pour la conductivité ionique, dans le cadre de la modélisation, sont applicables aussi à la diffusion des ions. Nous retrouverons donc :

$$D_{eff} = \varepsilon^\alpha D_0 \quad (1.24)$$

où D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux et D_0 celui sans le séparateur.

1.4.2 Notion de courant limite

Le courant limite correspond à l'intensité maximale applicable à un accumulateur sans que la concentration en ions Li^+ devienne nulle à la surface d'une des électrodes. Atlung et al. [Atl 79] ont calculé ce courant i_c^* à la surface de l'électrode positive :

$$i_c^* = \frac{2FC_0D_+}{L} \quad (1.25)$$

avec F la constante de Faraday, C_0 la concentration initiale en Li^+ dans l'électrolyte, D_+ le coefficient de diffusion et L la distance entre les deux électrodes.

Abraham [Abr 93] reprend l'expression de Atlung et al. [Atl 79] en y introduisant les notions de nombre de transport cationique t_+ et les paramètres morphologiques des séparateurs : la porosité ε_p et la tortuosité τ :

$$I_{\text{lim}} = \frac{2FC_0D_s\varepsilon_p}{\tau L(1-t_+)} \quad (1.26)$$

D_s est le coefficient de diffusion du sel défini par la relation (1.27).

$$D_s = \frac{2D_-D_+}{D_- + D_+} \quad (1.27)$$

Ainsi, le courant limite dépend de l'électrolyte liquide par le facteur $\frac{CD_s}{1-t_+}$ et de la morphologie du séparateur par le facteur $\frac{\varepsilon_p}{\tau L}$.

Newman et al. [Doy 95b, Naz 04] calculent le courant limite I_{lim} dans le cadre des électrolytes polymères solides en utilisant le coefficient de diffusion du sel D_s et le nombre de transport cationique t_+ :

$$I_{\text{lim}} = \frac{FD_s\Delta c}{(1-t_+)L} \quad (1.28)$$

où Δc représente la variation de concentration à travers la cellule, L est la distance entre les deux électrodes. Si la concentration devient nulle à la surface de l'électrode, alors Δc est égale à la concentration initiale dans l'électrolyte. La relation obtenue par Newman et al. prend en compte le nombre de transport et ne fait pas apparaître de facteur 2 contrairement à la relation (1.25) de Atlung.

En conclusion, la résistivité due au séparateur est liée à sa structure poreuse, il est donc nécessaire de la caractériser par des techniques physico-chimiques adéquates.

1.5 Conclusion

Les accumulateurs Li-ion représentent une solution intéressante au stockage de l'énergie sous forme électrochimique pour l'électronique portable actuellement en plein essor. La technologie commerciale actuelle utilise comme composants du graphite à l'électrode négative, de l'oxyde de cobalt lithié à l'électrode positive, un électrolyte liquide constitué d'un sel de lithium et de

solvants organiques, et un séparateur poreux inerte vis-à-vis des autres composants. Si cette technologie permet de stocker une grande quantité d'énergie par unité de volume et de masse, elle est toutefois limitée pour certaines applications par des temps de charges nécessairement supérieurs à une heure. C'est pourquoi le CEA s'est engagé dans le développement de matériaux d'électrodes autorisant des charges inférieures à 3 minutes avec de très bons rendements. L'une des solutions proposées est l'utilisation du titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour l'électrode négative associé au spinelle LiMn_2O_4 pour la positive. Si l'association de ces deux matériaux ne permet pas de stocker autant d'énergie que le couple $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$, les charges rapides, le gain en sécurité et la diminution du coût des matériaux utilisés, notamment pour l'électrode positive, permettent dans faire néanmoins une technologie tout à fait intéressante pour certaines applications dites de puissance peu consommatrices en énergie.

Les séparateurs commerciaux initialement développés pour l'utilisation du graphite présentent des porosités qui peuvent être limitantes pour les charges rapides. En effet, la porosité a pour rôle de permettre le passage des ions mais aussi de bloquer la formation de dendrites de lithium métallique à la surface du graphite lors du passage de forts courants de charges. L'utilisation du titanate lithié supprime ce problème et permet donc de développer des séparateurs ayant des porosités plus adaptées à ces forts courants, plus poreuses et moins tortueuses. Une faible porosité et une tortuosité élevée des séparateurs induisent nécessairement une baisse de la conductivité ionique face aux électrolytes liquides utilisés seuls. Plusieurs grandeurs et caractérisations électrochimiques ont donc été définies et élaborées afin de lier cette perte à la structure poreuse, permettant ainsi de prévoir les performances des séparateurs.

Le poly(fluorure de vinylidène) permet de réaliser des membranes présentant une grande diversité de structures poreuses qui dépendent de sa mise en œuvre. De plus, ce polymère, ainsi que ses copolymères, présentent les propriétés adéquates pour pouvoir les utiliser dans les accumulateurs Li-ion. Ainsi, le choix a été fait de développer des membranes poreuses à base de PVdF par inversion de phase adaptées à la puissance en association avec le couple d'électrodes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

2 Evaluation de séparateurs commerciaux dans les systèmes à charge rapide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Différents types de séparateurs microporeux commerciaux ont été développés spécifiquement pour les accumulateurs Li-ion classiques $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{LiCoO}_2$. Cette architecture ne permet pas les charges rapides en moins d'une heure. En effet, le passage de forts courants en charge entraîne le dépôt de lithium sous forme métallique à la surface du graphite pouvant être responsable de courts-circuits internes. Les séparateurs commerciaux ont donc le rôle de stopper la croissance éventuelle de dendrites dans l'électrolyte.

L'une des technologies développées par le CEA pour les accumulateurs à charge rapide, et choisie dans le cadre de cette thèse, utilise le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à l'électrode négative et le spinelle LiMn_2O_4 à l'électrode positive. Remplacer le graphite par le titanate supprime le problème de formation des dendrites.

Face à ces électrodes, nous avons évalué six types de séparateurs poreux polyoléfinés commerciaux. Chacun a été choisi pour les caractéristiques particulières qu'il présente : épaisseur et structure poreuse. Le choix s'est porté sur deux fournisseurs : Celgard d'une part avec les Celgard® 2400, 2500 et 2730 et DSM Solutech d'autre part, avec les Solupor® 3P07A, 10P05A et 14P01A. En choisissant ces séparateurs, nous avons pu étudier l'influence de la morphologie du séparateur dans les accumulateurs Li-ion et établir des relations entre les caractéristiques du séparateur et ses performances enregistrées.

2.1 Les séparateurs poreux commerciaux

Pour assurer le transport des ions Li^+ d'une électrode à l'autre, le caractère poreux du séparateur joue un rôle primordial. C'est pourquoi une étude de la structure poreuse de chaque séparateur a été réalisée.

2.1.1 Caractérisation de la structure poreuse

Il existe différents types de morphologies poreuses. Elles peuvent être plus ou moins ouvertes. Plusieurs familles ont été répertoriées : il y a les structures en réseau, en dentelle, en doigt de gant

ou encore en éponge. L'interconnexion des pores change suivant la structure rencontrée, ainsi la perméabilité et le flux de matière y seront différents.

Les séparateurs étudiés sont constitués de polypropylène (PP) ou de polyéthylène (PE), polymères inertes vis-à-vis des solvants organiques utilisés dans les électrolytes. Les procédés de fabrication de ces séparateurs ont été présentés dans le Chapitre 1 [§1.3.3.1]. Nous supposons que seule la structure poreuse de ces polyoléfines a une influence sur les performances des accumulateurs. Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser la structure poreuse qui sera alors mise en relation avec les mesures électrochimiques.

2.1.1.1 *Épaisseur et taux de porosité*

Dans une application de puissance, donc à régime de courant élevé, le séparateur doit être le plus fin possible tout en conservant une bonne tenue mécanique, afin de limiter au maximum l'augmentation de la résistance interne du système. Par ailleurs, une grande porosité ouverte est nécessaire pour garantir la mobilité des ions dans le volume poreux du séparateur. Or, dans le cas du graphite, le séparateur a plutôt pour fonction de stopper la formation des dendrites de lithium lors du passage de forts courants. Sa porosité ne doit donc pas être trop ouverte et la tortuosité doit être suffisamment importante.

Par conséquent, les séparateurs poreux à évaluer ont été sélectionnés sur la base de leur épaisseur et de leur porosité. Dans cette optique, nous avons mesuré à l'aide d'un palmer à pression contrôlée Mitutoyo® (0-25 mm \pm 0,001 mm) les épaisseurs des séparateurs afin de vérifier les données fournies à titre indicatif par les fabricants. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.1. Les dispersions données ont été déterminées à partir d'une dizaine de mesures réparties aléatoirement sur les rouleaux de séparateurs. En moyenne, elles représentent un écart-type de 7% sur les mesures, sauf pour le Solupor® 3P07A qui est de 15%. Les écarts entre les valeurs des fabricants et les mesures réalisées sont faibles sauf pour le séparateur Solupor® 3P07A où la différence représente 35% de la valeur donnée. Même si les risques d'écrasement des séparateurs lors des mesures ne sont pas à exclure, les écarts qui en résultent ne justifient pas une telle différence pour ce séparateur.

Séparateur	Polymère	Epaisseur fournisseur (µm)	Epaisseur mesurée (µm)
Celgard® 2400	PP	25	24 ± 2
Celgard® 2500	PP	25	23 ± 2
Celgard® 2730	PE	21	17 ± 2
Solupor® 3P07A	PE	20	13 ± 2
Solupor® 10P05A	PE	60	57 ± 5
Solupor® 14P01A	PE	25	23 ± 2

Tableau 2.1 : Epaisseurs des séparateurs commerciaux étudiés.

Pour vérifier leur taux de porosité, deux techniques ont été utilisées, toutes deux présentées dans le Chapitre 5 [§5.1] : la détermination par pesée et la porosimétrie mercure. Le Tableau 2.2 récapitule les résultats obtenus.

Séparateur	Porosité fournisseur (%)	Porosité mesurée par pesée (%)	Porosité mesurée par porosimétrie Hg (%)
Celgard® 2400	37	32 ± 4	31
Celgard® 2500	55	47 ± 8	53
Celgard® 2730	43	27 ± 6	39
Solupor® 3P07A	83	70 ± 5	72
Solupor® 10P05A	83	78 ± 2	80
Solupor®14P01A	42	40 ± 3	44

Tableau 2.2 : Comparaison des porosités données par les fabricants avec celles mesurées par pesée et par porosimétrie mercure.

L'incertitude sur les porosités déterminées par porosimétrie mercure provient de la pesée de l'échantillon et de la reproductibilité des mesures. Elle peut être estimée à ±2%.

Les résultats obtenus par les deux techniques de mesures sont comparables entre eux et sont cohérents avec les données des fabricants. Les dispersions sur les mesures réalisées par pesées sont toutefois relativement élevées dans le cas des Celgard®, entre 10 et 20% en relatif, alors que pour les Solupor® elles ne dépassent pas 7%. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que la porosité des Celgard® présente des inhomogénéités plus importantes que pour les Solupor®, sans doute dues à la différence des procédés de fabrication. Notons que le Solupor® 3P07A présente une porosité plus faible que celle annoncée, 70% au lieu de 83%. De plus, la porosité du séparateur Celgard® 2730 semble être sous estimée par pesée par rapport à la porosimétrie mercure qui est plus en adéquation avec la porosité annoncée par le fabricant.

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que les séparateurs Solupor® et Celgard® ont des structures poreuses différentes. Outre le taux de porosité, la distribution de la taille des pores, leur géométrie, ainsi que leur interconnectivité sont autant de paramètres clés dans le comportement des séparateurs au sein des accumulateurs.

Plusieurs approches ont été utilisées afin de caractériser les structures poreuses : l'imagerie en utilisant un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG), la porosimétrie mercure afin de déterminer la distribution de taille de pores, et enfin la perméabilité gazeuse pour quantifier la connectivité des pores entre eux. Ces trois techniques sont détaillées dans le Chapitre 5 [§5.1].

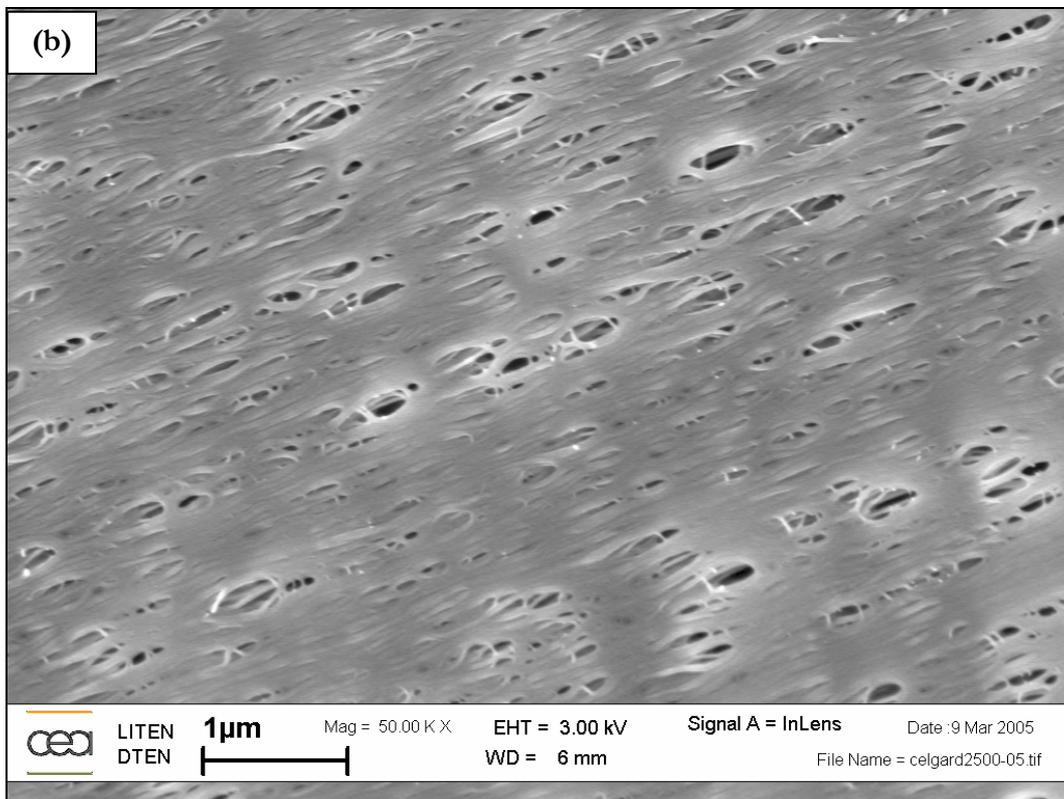
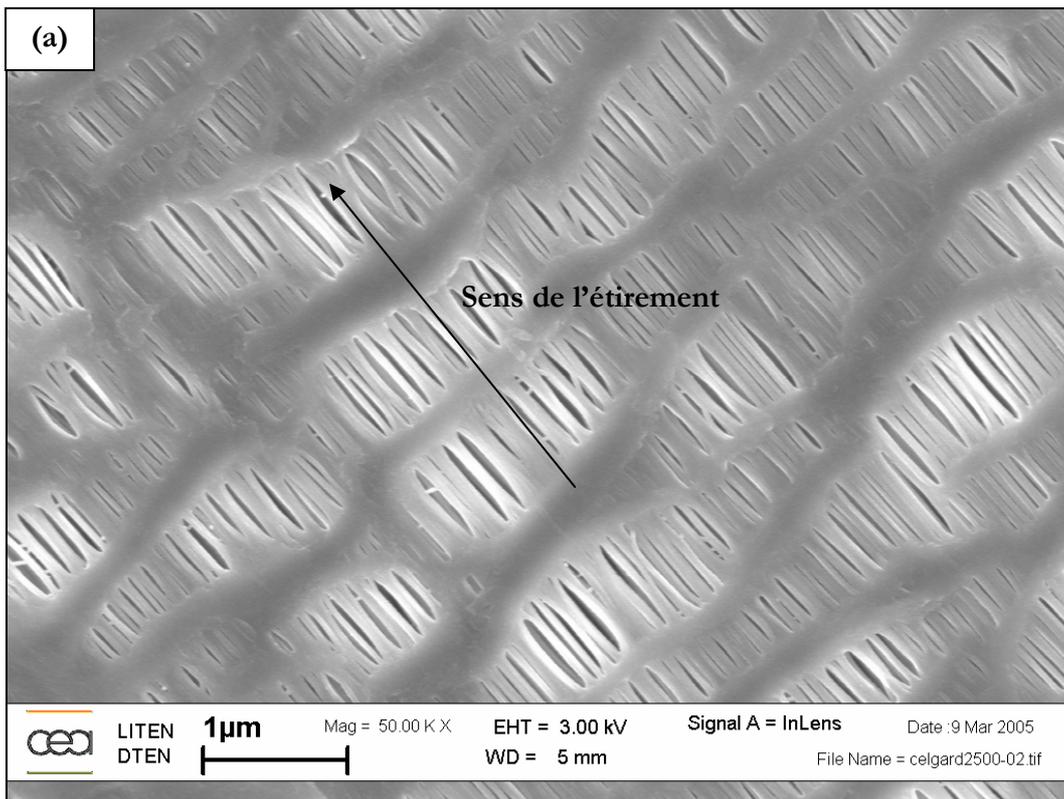
2.1.1.2 Structure poreuse

La structure poreuse des différents séparateurs commerciaux a été observée par imagerie MEB-FEG. Surface et épaisseur pour chaque échantillon ont ainsi été examinées. Pour les observations des épaisseurs, les séparateurs ont été préparés par cryofracture dans l'azote liquide.

2.1.1.2.1 Les séparateurs Celgard®

Comme le montrent les Figures 2.1 (a) et (b), la structure de la matrice PP du Celgard® 2500 présente des pores très allongés, tous orientés dans la même direction. Cette structure résulte de l'étape d'étirement du polymère d'un facteur 1,5 à 2,5 après son extrusion, le sens est indiqué par la flèche sur la Figure 2.1 (a). La structure apparaît fibreuse, les zones denses entre les zones fibreuses étant constituées par le PP cristallin d'après [Sar 83, Sch 99]. A noter cependant que les pores observés dans la couche du séparateur présentent une forme plus hétérogène que ceux en surface, cette différence étant certainement due à la préparation de l'échantillon.

Pour le Celgard® 2400, la même morphologie a été observée (annexe A) avec cependant une taille de pores apparemment moins importante.



Figures 2.1 : Celgard® 2500 : (a) Surface, (b) Coupe transversale.

MEB-FEG, grossissement $\times 50000$.

La micrographie par transmission électronique permet de vérifier que les Celgard® 2400 et 2500 ont la même structure tridimensionnelle mais avec des pores un peu plus importants pour le 2500. Sawyer et al. [Saw 96] propose une reconstitution tridimensionnelle du séparateur Celgard® 2500 (Figure 2.2) basée sur l'organisation de canaux parallèles séparés par des zones lamellaires elles-mêmes constituées de fibres étirées.

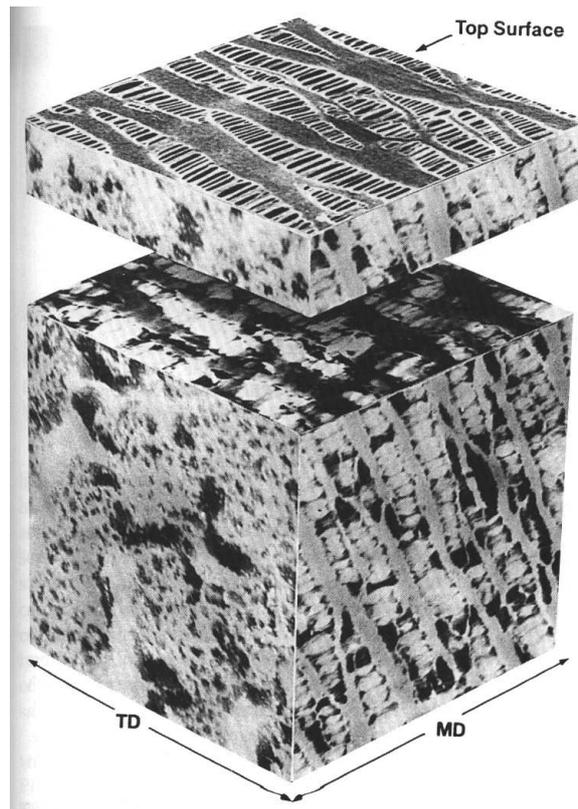


Figure 2.2 : Modèle tridimensionnel du Celgard® 2500 obtenu par micrographie MEB tiré de [Saw 96].

Comparé aux séparateurs Celgard® 2400 et 2500, le 2730 présente un aspect très différent avec de longs filaments tous alignés dans la même direction (cf. Figure 2.3). Cette différence est certainement liée à la nature du polymère qui le constitue, le PE, dont le comportement lors du procédé de mise œuvre diffère de celui du PP des Celgard® 2400 et 2500.

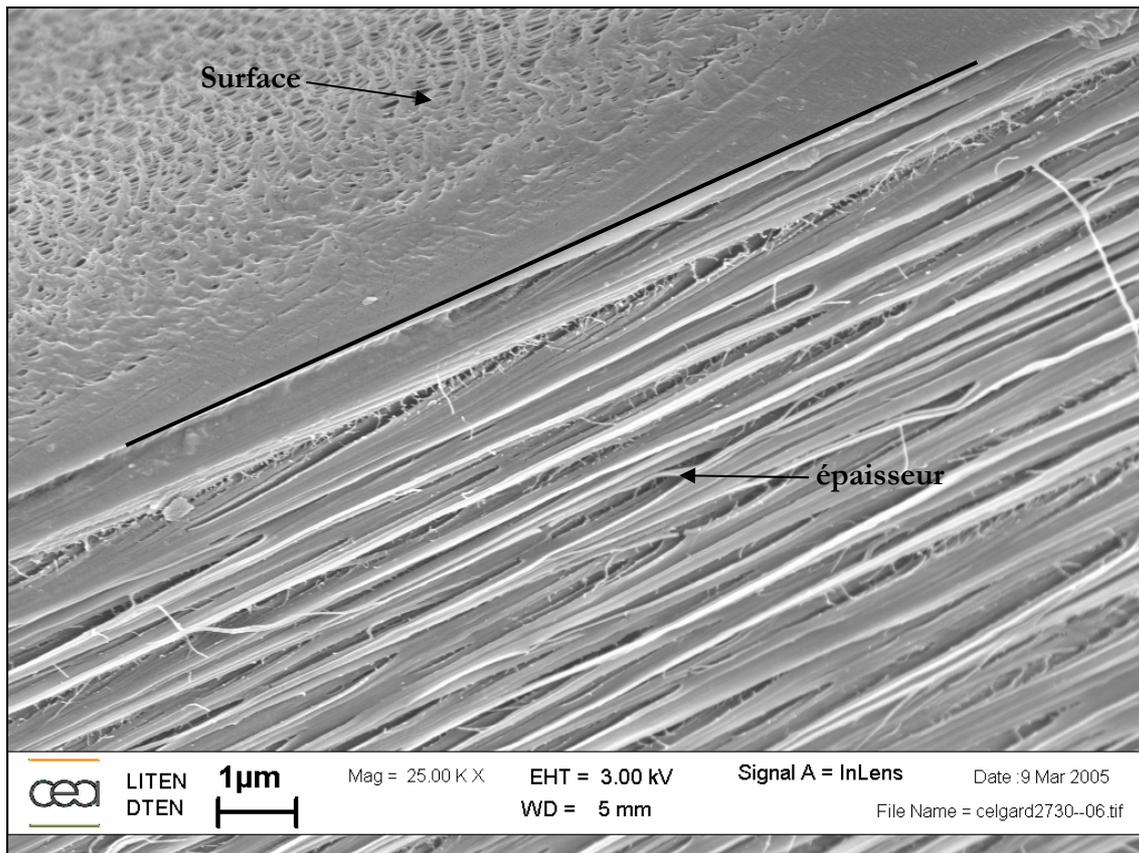
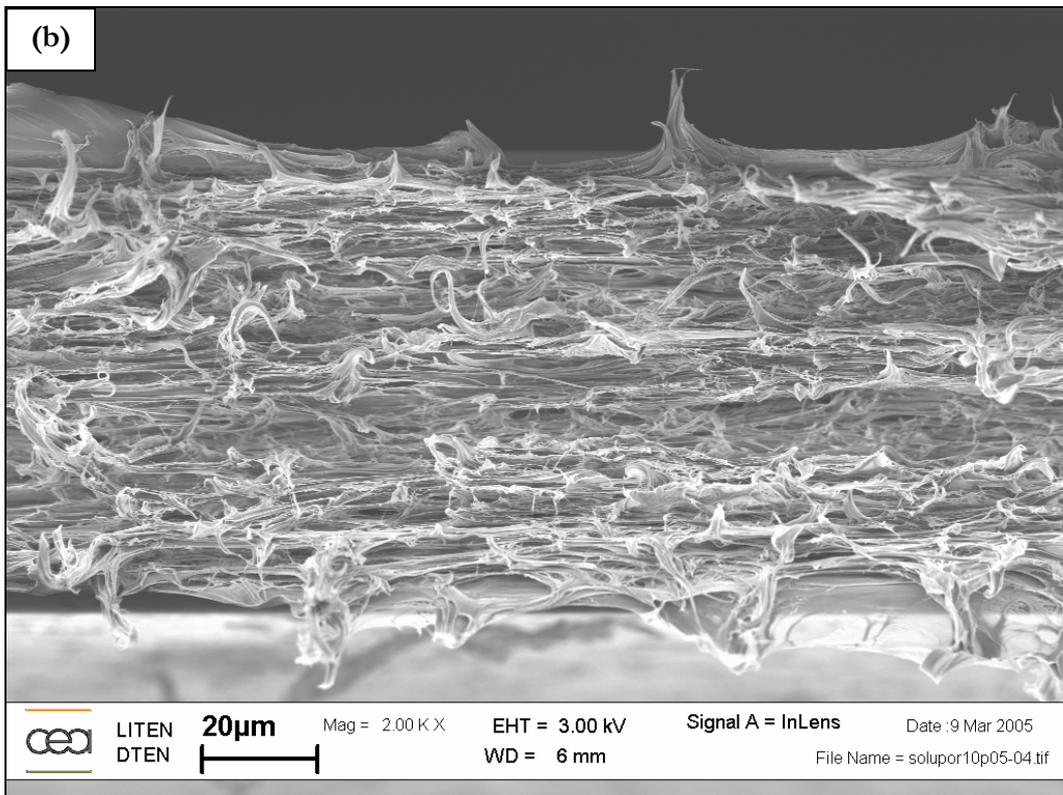
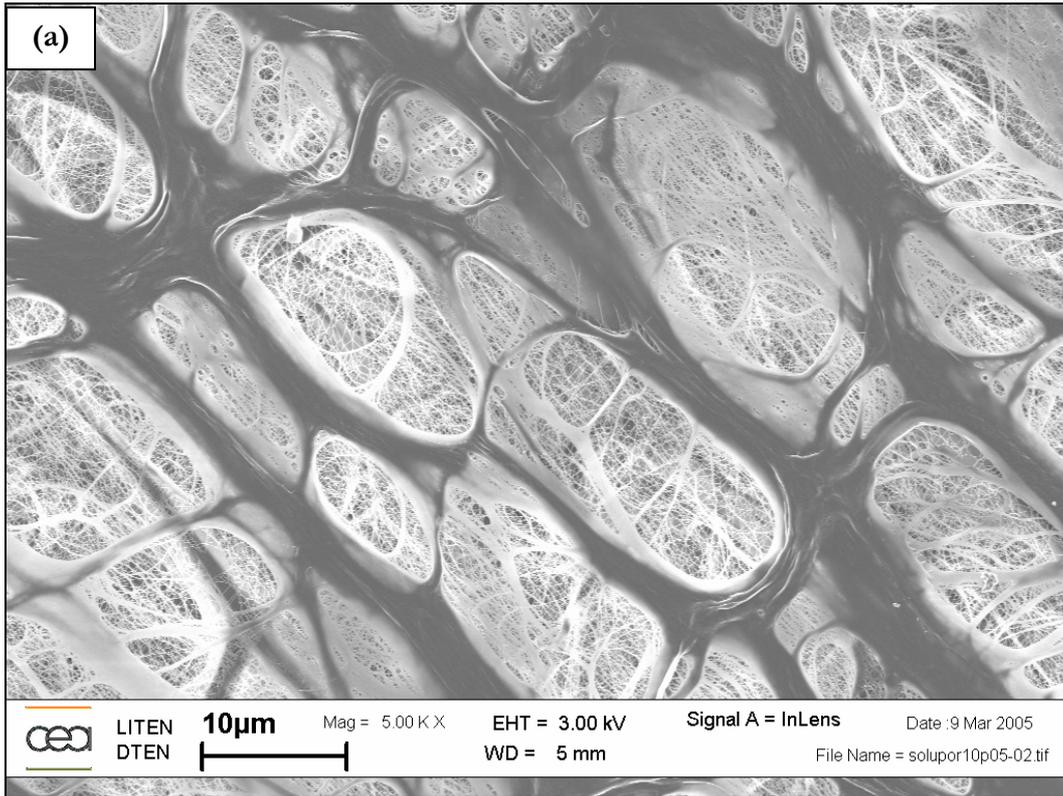


Figure 2.3 : Coupe transversale du séparateur Celgard® 2730.
MEB-FEG, grossissement $\times 25000$.

2.1.1.2.2 Les séparateurs Solupor®

Les séparateurs Solupor® présentent une toute autre structure. Contrairement aux séparateurs Celgard®, les pores forment un réseau en dentelle, globalement dix fois plus important. Les Figures 2.4 (a) et (b) présentent respectivement la surface et la tranche du séparateur Solupor® 10P05A. Les micrographies des Solupor® 3P07A et 14P01A, similaires à celles du 10P05A, sont présentées en annexe A. Les nombreux filaments forment une structure plus ouverte que pour les Celgard®. Ils apparaissent tous orientés dans une même direction, correspondant à celle de l'étirement du polymère.



Figures 2.4 : Solupor® 10P05A : (a) Surface $\times 5000$ (b) Coupe transversale $\times 2000$.
MEB-FEG.

Si l'imagerie par MEB à émission de champs permet d'avoir une bonne représentation de la structure poreuse des séparateurs, il est toutefois plus difficile d'en déduire de manière fiable des mesures quantitatives. Certains logiciels de traitements d'images, à la base destinés au monde de la biologie, permettraient, en prenant beaucoup de précautions, de réaliser ces mesures sur lesquelles il faudrait rester prudents [Nak 94, Mas 01].

2.1.1.3 Taille de pores

L'imagerie MEB a permis de constater que le taux de porosité et l'épaisseur des séparateurs poreux ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte pour les caractériser. En effet, leurs structures poreuses pouvant être très différentes, d'autres caractérisations doivent être faites afin de les différencier. Les tailles de pores ont donc été mesurées.

2.1.1.3.1 Estimation par imagerie MEB-FEG

Dans un premier temps, et à titre comparatif, la taille des pores a été estimée en surface pour les séparateurs Celgard® à partir des observations MEB (Tableau 2.3).

Séparateur	Celgard® 2400	Celgard® 2500	Celgard® 2730
Tailles de pores ($\mu\text{m}\times\mu\text{m}$)	0,21×0,04	0,67×0,05	0,23×0,03

Tableau 2.3 : Estimation de la taille des pores en surface des séparateurs Celgard® par imagerie MEB-FEG.

Sarada et al. [Sar 83] ont montré que la taille des pores du Celgard® 2500 est d'environ 0,4 μm en longueur et de 0,02 à 0,15 μm en la largeur. Ces résultats sont à confronter avec les tailles typiques fournies par le fabricant (Tableau 2.4).

Séparateur	Celgard® 2400	Celgard® 2500	Celgard® 2730
Taille de pores ($\mu\text{m}\times\mu\text{m}$)	0,117×0,042	0,209×0,054	0,110×0,054

Tableau 2.4 : Tailles de pores caractéristiques fournies par Celgard. [Cel]

Les estimations faites pour les Celgard® par imagerie MEB sont du même ordre de grandeur que les données des fournisseurs. Pour le Celgard® 2500 et pour le Celgard® 2730, la longueur mesurée est toutefois 2 à 3 fois plus grande en moyenne, cette différence pouvant être directement due au fait que les mesures aient été faites sur une petite surface de l'échantillon.

Compte tenu de la structure de type filament des séparateurs Solupor®, l'estimation sur les micrographies MEB de la taille des pores n'est pas réalisable. Les tailles fournies par DSM Solutech™ sont présentées dans le Tableau 2.5.

Séparateur	Solupor® 3P07A	Solupor® 14P01A	Solupor® 10P05A
Taille de pores (µm)	0,7	0,08	0,5

Tableau 2.5 : Tailles de pores caractéristiques données par Solupor®. [Solu]

2.1.1.3.2 Mesures par porosimétrie mercure

Afin d'approfondir l'analyse de la taille des pores, nous avons eu recours à une autre technique, la porosimétrie mercure. Cette technique permet d'obtenir la distribution de la taille des pores dans le volume de l'échantillon, sa porosité mais aussi d'accéder à des informations sur leurs formes et interconnectivités. La distribution de tailles de pores des séparateurs a été ainsi déterminée. Le principe et le protocole expérimental sont présentés dans le Chapitre 5 [5.1.2]. Les résultats obtenus sont les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans l'échantillon, les courbes de distribution des tailles de pores, ainsi que les diamètres médians des pores, diamètres correspondant à 50% du volume de mercure introduit.

2.1.1.3.2.1 Courbes d'intrusion, distribution de tailles de pores

La Figure 2.5 montre les courbes normalisées d'intrusion du mercure par rapport aux volumes maximaux introduits dans les échantillons pour les six séparateurs commerciaux étudiés.

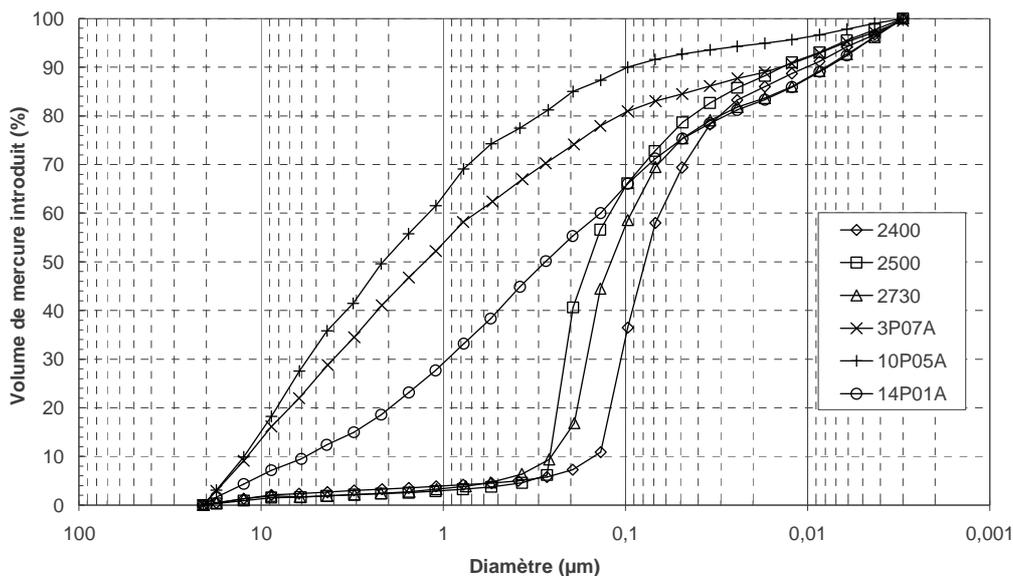


Figure 2.5 : Courbes d'intrusion du mercure pour les six séparateurs commerciaux étudiés.

Le comportement d'intrusion des séparateurs Celgard® diffère de celui des Solupor®. Si nous considérons que le début d'intrusion devient significatif dès que 10% du volume de mercure est introduit dans le volume du séparateur, nous remarquons que dans le cas des Solupor®, le mercure s'introduit dès les basses pressions dans les pores de grandes tailles (de l'ordre de quelques μm) contrairement aux Celgard® où il s'introduit à partir d'une pression de 4,62 MPa qui correspond à un diamètre d'environ $0,27 \mu\text{m}$. D'autre part, 90% des pores du Celgard® 2400 ont une taille inférieure à $0,15 \mu\text{m}$ contre $0,26 \mu\text{m}$ pour les Celgard® 2500 et 2730. Les diamètres de pores médians obtenus sur les courbes d'intrusion permettent de classer les séparateurs entre eux, Tableau 2.6.

Séparateur	Celgard® 2400	Celgard® 2500	Celgard® 2730	Solupor® 3P07A	Solupor® 10P05A	Solupor® 14P01A
Diamètre médian des pores (μm)	0,08	0,16	0,12	1,27	2,16	0,28
Diamètre pour 10% d'intrusion de mercure (μm)	0,15	0,26	0,26	11,98	12,32	5,73

Tableau 2.6 : Diamètres médians des pores et à 10% d'intrusion du mercure pour les six séparateurs commerciaux Celgard® et Solupor®.

Le diamètre médian permet de retrouver les tendances données par les fournisseurs même si les ordres de grandeurs ne sont pas respectés. En effet, dans le cas des Celgard® où les pores sont

de forme allongée, le diamètre obtenu par porosimétrie mercure suppose que les pores sont cylindriques.

La taille des pores du Solupor® 14P01A est plus grande que pour le Celgard® 2730 avec des taux de porosité équivalents. Ce résultat est à mettre en relation avec les observations MEB qui montrent des structures en dentelle plus ouvertes pour les Solupor® que pour les Celgard® à structure alvéolaire.

La Figure 2.6 et la Figure 2.7 montrent respectivement les courbes de distributions de la taille des pores pour les séparateurs Celgard® et Solupor® obtenues à partir des courbes d'intrusion du mercure.

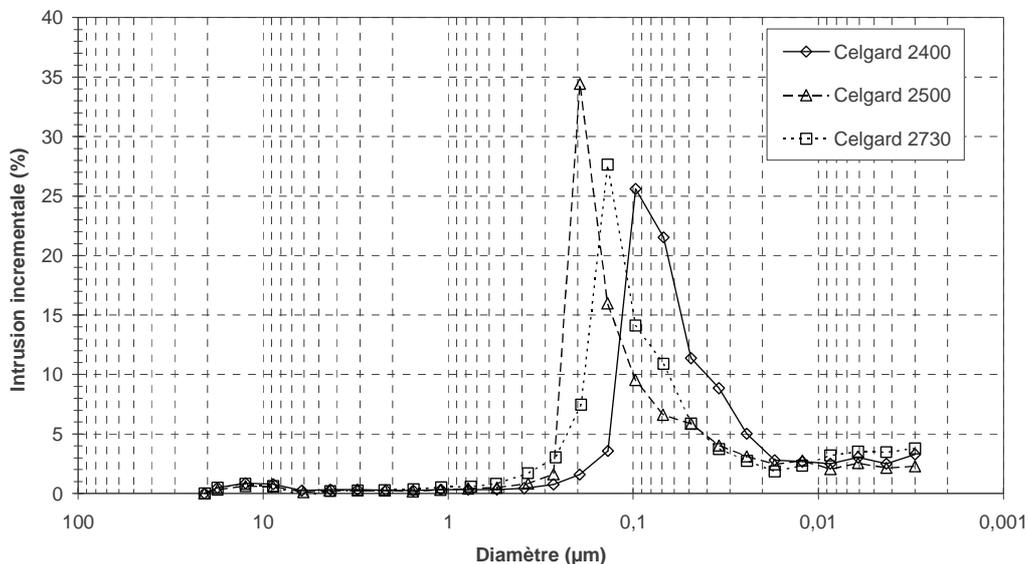


Figure 2.6 : Distributions de la taille des pores obtenues par porosimétrie Hg sur les trois séparateurs Celgard®.

La Figure 2.6 montre que les distributions en diamètre de pore des séparateurs Celgard® sont étroites et unimodales. Ce type de distribution prouve que les alvéoles formées pendant l'étirement des séparateurs sont homogènes. Le Tableau 2.7 récapitule les maxima des distributions pour ces trois séparateurs.

Celgard®	Centre de la distribution (µm) (population)
2400	0,097 (26%)
2500	0,194 (34%)
2730	0,137 (28%)

Tableau 2.7 : Centre de distribution de la taille des pores pour les séparateurs Celgard®.

Le séparateur Celgard® 2500 présente les pores de plus gros diamètres. Le Celgard® 2730 a des pores bien plus grands que le Celgard® 2400 contrairement aux données fournisseur où ils sont de tailles équivalentes (Tableau 2.4).

Dans le cas des séparateurs Solupor®, l'allure des courbes de distribution présentées en Figure 2.7 est totalement différente. Ces courbes sont étendues et ne présentent aucun maximum marqué.

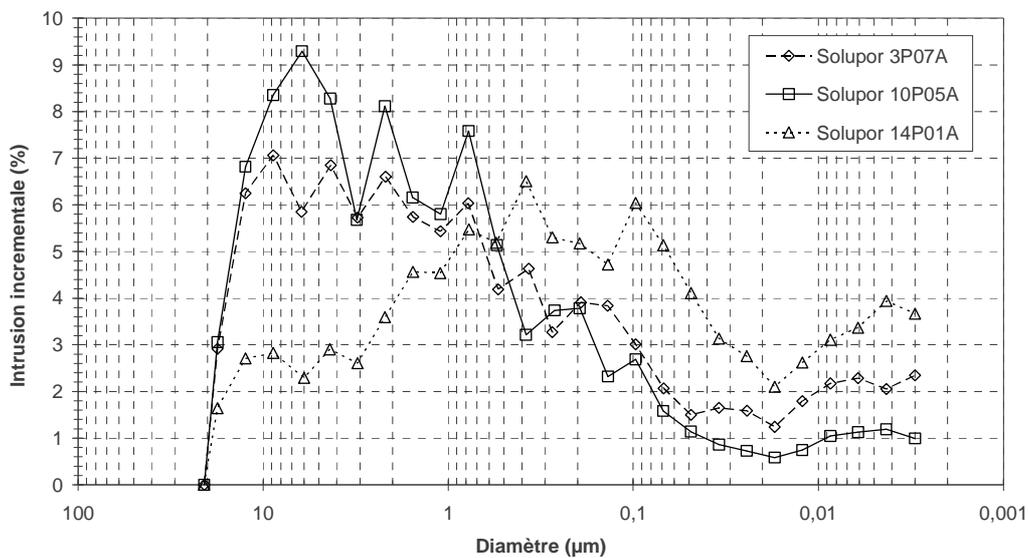


Figure 2.7 : Distributions de la taille des pores obtenues par porosimétrie Hg sur trois séparateurs Solupor®.

Ce type de distribution indique que la structure en dentelle observée sur les Solupor® est constituée d'une multitude de pores larges et ouverts. Elle montre également que les diamètres des pores sont bien plus grands.

Les deux types de distributions, Celgard® et Solupor®, sont en adéquation avec les structures observées par imagerie.

2.1.1.3.2.2 Analyse des courbes d'extrusion

Les séparateurs Celgard® et Solupor® présentent tous une courbe d'extrusion du mercure très différente de leur courbe d'intrusion, traduisant un retard à l'extrusion. La Figure 2.8 montre ainsi un exemple de courbe d'intrusion et d'extrusion du mercure obtenues avec le Celgard® 2400.

80% du mercure introduit dans la porosité restent bloqués lors de l'extrusion. Une des hypothèses est que ce phénomène, corrélé au seuil d'introduction du mercure, traduit une morphologie dite en bouteille d'encre [Char]. Un modèle de pores interconnectés peut corriger l'erreur faite sur les mesures lors de l'intrusion du mercure. En effet, le mercure pénètre dans la porosité dans un premier temps par les petits pores puis dans les pores de plus gros diamètres sous-estimant ainsi leur nombre.

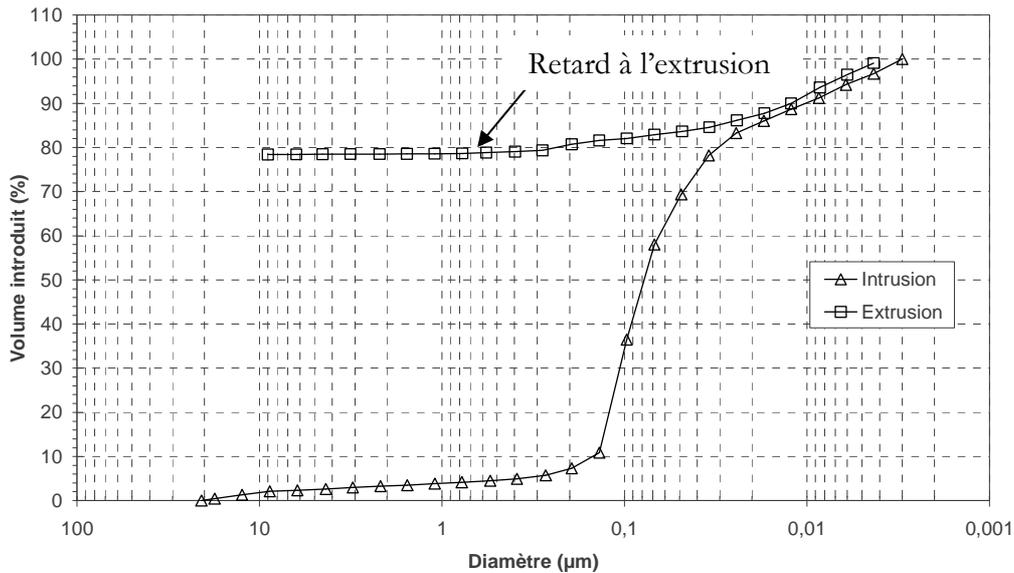


Figure 2.8 : Courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans un échantillon de séparateur Celgard® 2400. Volume maximum de mercure incorporé dans l'échantillon = $0,796 \text{ ml.g}^{-1}$. Observation d'un hystérèse.

Si ce phénomène était prévisible sur les Celgard® avec leur structure alvéolaire, le fait de l'observer également sur les Solupor® est plus remarquable surtout qu'aucun seuil n'est observé dans leur cas. La Figure 2.9 présente les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure pour le Solupor® 10P05A.

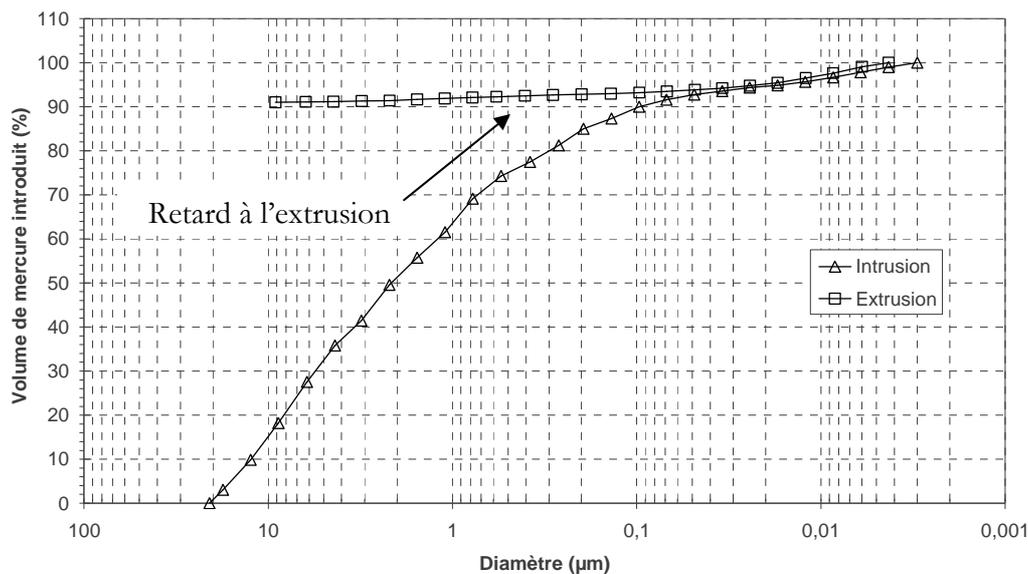


Figure 2.9 : Courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans un échantillon de séparateur Solupor® 10P05A. Observation d'un hystérésis.

L'allure des courbes est sensiblement la même pour les autres séparateurs Solupor® étudiés. Si les deux courbes d'intrusion et d'extrusion pour le Solupor® 10P05A sont superposables entre 0,003 et 0,05 μm , 90% du mercure est ensuite retenu dans la porosité. Ces pourcentages sont récapitulés dans le Tableau 2.8.

Séparateur	Celgard® 2400	Celgard® 2500	Celgard® 2730	Solupor® 3P07A	Solupor® 10P05A	Solupor® 14P01A
Mercure retenu dans la porosité (%)	80	84	76	80	90	70

Tableau 2.8 : Mercure retenu dans la porosité des séparateurs lors de son extrusion.

Malgré la structure plus ouverte des Solupor® comme le montre leurs distributions de tailles de pores, ils retiennent autant voire plus de mercure que les Celgard®. En plus de la première hypothèse formulée sur la morphologie en bouteille d'encre, nous pouvons aussi supposer que la structure est déformée lors de l'intrusion du mercure aux hautes pressions. En effet, même si la pression exercée est isotrope, les matériaux poreux « mous » risquent d'être, au moins partiellement, écrasés ou déformés lors de l'application des fortes pressions de mercure. Cette deuxième hypothèse pourrait ainsi expliquer le fait que la distribution n'est pas symétrique pour les Celgard®. En effet, le pourcentage d'intrusion n'est pas nul pour les tailles de pores compris

entre 0,017 et 0,003 μm (Figure 2.6) correspondant aux hautes pressions, de 72 à 410 bars. Ce phénomène est également observable sur les Solupor®.

Les résultats obtenus en porosimétrie mercure ont ainsi confirmé la différence entre les structures poreuses des séparateurs fournis par Celgard® et ceux fournis par DSM, les Solupor®. Quelle que soit la porosité des séparateurs, les erreurs de mesures sont toutes du même ordre de grandeur.

De plus, si nous nous basons uniquement sur la porosité, la structure des Solupor® laisse supposer que ces séparateurs sont plus indiqués pour les applications de puissance avec une structure plus ouverte que les Celgard®. Par exemple, le Solupor® 3P07A qui est fin et jusqu'à 40% plus poreux que les Celgard®, devrait induire une faible résistance interne.

2.1.1.4 Perméabilité gazeuse

Suite à l'étude de la porosité par imagerie MEB et par porosimétrie mercure, les coefficients de perméabilité gazeuse des trois séparateurs Solupor® ont été mesurés dans le but de corréler les différentes techniques d'analyse et de confirmer les résultats. De plus, la perméabilité gazeuse permet de connaître la résistance qu'oppose le séparateur face au flux d'un fluide le traversant. Cette propriété est directement corrélée à la structure poreuse du milieu dans lequel est réalisée la mesure. Le mode opératoire est décrit dans le Chapitre 5 [§5.1.4]. L'air a été utilisé pour faire les mesures. A partir du débit d'air contrôlé et de la mesure de la perte de charge ΔP (Pa) à travers le séparateur (Figure 2.10), nous pouvons calculer le coefficient de perméabilité gazeuse K (m^2) :

$$K = \frac{e\mu v}{\Delta P} \quad (2.1)$$

où e est l'épaisseur du séparateur en m, μ est la viscosité de l'air en Pa.s et v sa vitesse en m.s^{-1} . Les mesures ont été effectuées sur les séparateurs Solupor®.

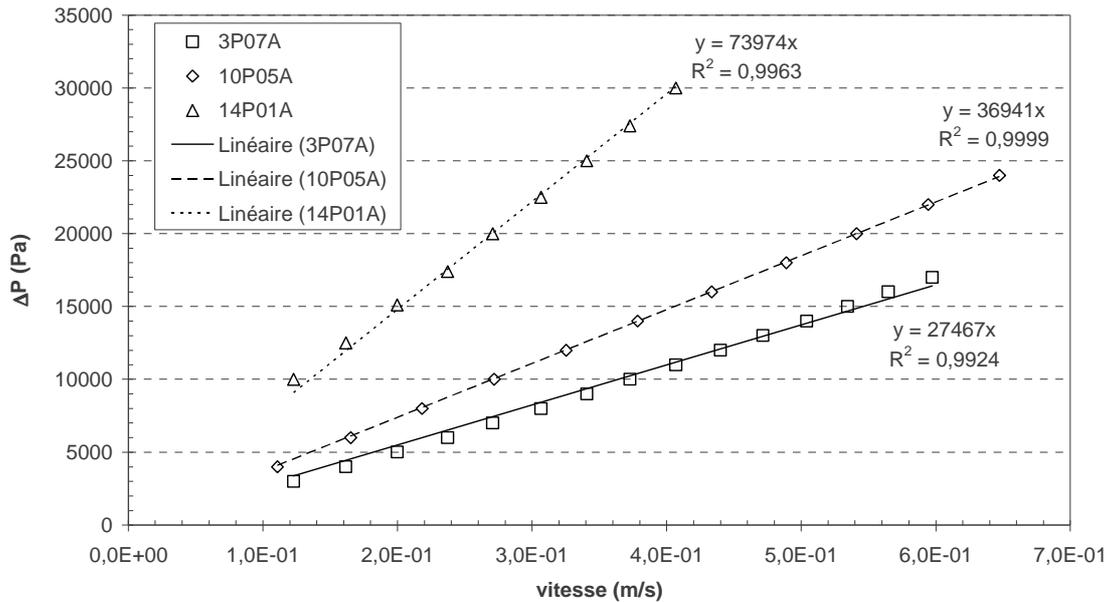


Figure 2.10 : Détermination des perméabilités gazeuses des séparateurs microporeux Solupor®.

Le diamètre moyen de pore d_p propre à chaque séparateur peut être directement déduit des coefficients de perméabilité gazeuse :

$$d_p = 4 \sqrt{\frac{h_k K}{\varepsilon_p}} \quad (2.2)$$

où ε_p est le taux de porosité du milieu considéré, h_k est la constante de Kozeny qui dépend de la structure poreuse, de la forme et de la tortuosité des pores [Ch.5 §5.1.4.1]. Pour les taux de porosité considérés, nous supposons que cette dernière est égale à 5 [Char]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.9.

Séparateur	Porosité ε_p (%)	Coefficient de perméabilité gazeuse K (10^{-14} m^2)	Diamètre des pores d_p déduit de K (μm)	Diamètre médian des pores par poro. Hg (μm)
3P07A	72	1,27	1,11	1,27
10P05A	80	2,93	1,68	2,16
14P01A	44	0,51	0,99	0,28

Tableau 2.9 : Coefficients de perméabilité gazeuse pour les séparateurs commerciaux Solupor®. Comparaison des diamètres de pores obtenus par l'équation de Kozeny-Carman avec ceux obtenus par porosimétrie mercure.

Les diamètres de pores calculés à partir de la perméabilité gazeuse suivent la même tendance que celle observée par porosimétrie mercure. Les différences proviennent des deux modèles utilisés, qui ne sont qu'approximatifs par rapport à la géométrie réelle de la porosité des séparateurs.

Toutefois, en première approximation les résultats sont satisfaisants et rendent bien compte de la tendance de la structure poreuse des séparateurs Solupor®.

2.1.2 Tenue mécanique des séparateurs

Les propriétés mécaniques des séparateurs doivent leur permettre d'être mis en œuvre sur les lignes de fabrication des accumulateurs mais aussi d'assurer une séparation physique intègre des deux électrodes.

Le procédé de fabrication des séparateurs Celgard® induit une anisotropie dans leur comportement mécanique. En effet, ils sont produits par extrusion puis par étirement sur un seul axe. Le comportement mécanique est différent suivant la direction de la contrainte appliquée : parallèlement (longitudinal) ou perpendiculairement (transversal) au sens d'étirement [Ven 99]. En revanche, les Solupor® sont mis en œuvre par étirement biaxial [Ch.1 §1.3.3.1] et devraient donc présenter des propriétés mécaniques relativement isotropes.

Les tests mécaniques en traction ont été réalisés sur un appareil Instron 4465 dans les conditions suivantes :

- Température ambiante, 20°C.
- Vitesse de déplacement entre les mors fixée à 1 mm/min, cette vitesse devant être réduite à cause de la faible épaisseur des séparateurs.
- Forme des éprouvettes de type haltère, de dimensions 35 mm en longueur, 2 mm de largeur au centre, et l'épaisseur étant spécifique à chaque échantillon.
- Reproductibilité : 5 essais ont été réalisés sur chaque séparateur.

Ces essais de traction permettent d'atteindre certaines propriétés mécaniques comme la force et l'allongement à la rupture. Les contraintes à la rupture ont également été déterminées mais les valeurs seront présentées à la fin de l'étude. En effet, elles prennent en compte les dimensions initiales de l'éprouvette qui, dans le cas des matériaux poreux, ne correspondent pas aux dimensions géométriques réelles. Pour l'étude actuelle, connaître le comportement mécanique des échantillons dans le cadre d'un procédé de fabrication des accumulateurs en ligne nous semble plus judicieux.

2.1.2.1 Tests en tractions sur les séparateurs Celgard®

La Figure 2.11 présente les courbes de traction dans le sens longitudinal des séparateurs Celgard® 2400, 2500 et 2730.

Les cinq essais réalisés pour chaque Celgard® sont reproductibles. Les courbes des Celgard® 2400 et 2500 montrent un comportement fragile [Kra]. La forme de ces courbes est caractéristique des polymères semi-cristallins qui ont été orientés dans le sens de déplacement des mors. L'étirement appliqué lors de leur mise en œuvre pour obtenir la porosité provoque une destruction de la structure sphérolitique du PP et conduit à une orientation privilégiée des chaînes ainsi que des lamelles cristallines, ce qui fait perdre au polymère ses propriétés ductiles initiales [Fon].

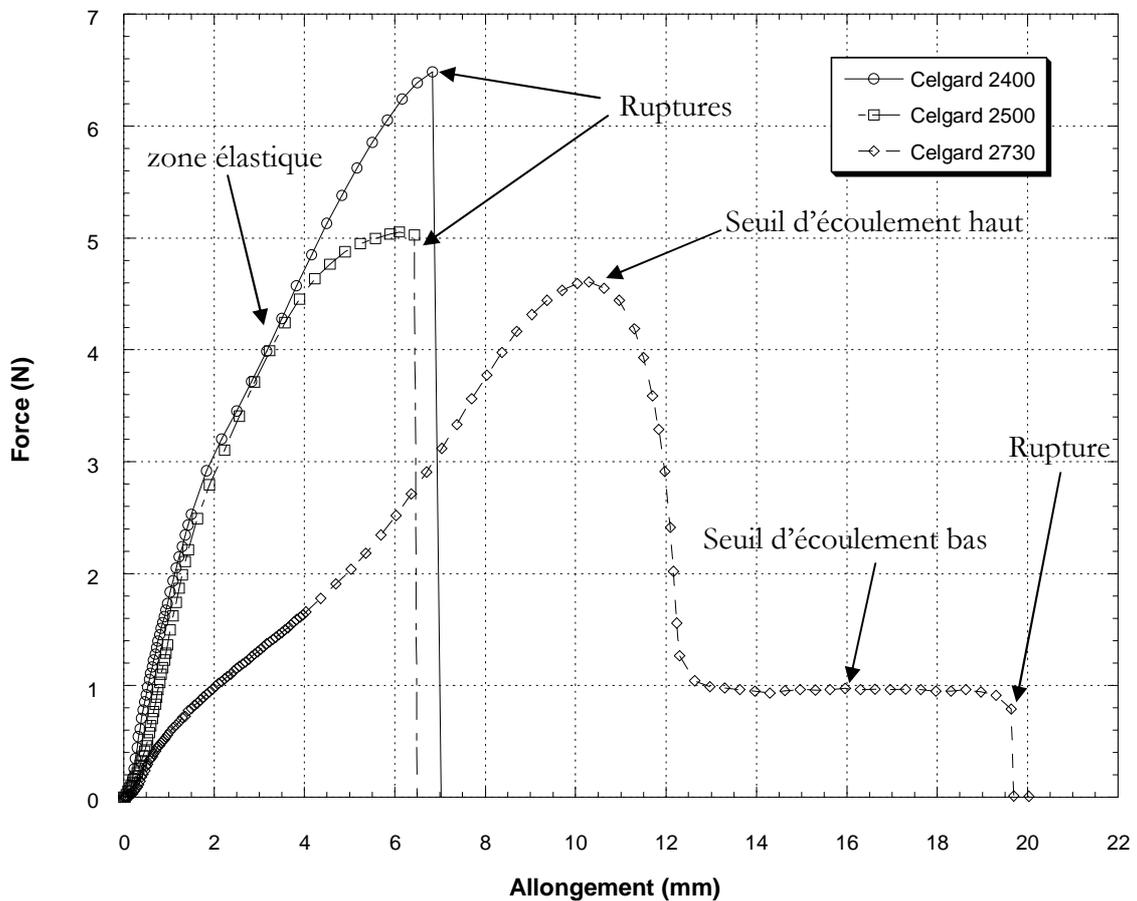


Figure 2.11 : Essais de traction sur les séparateurs Celgard® 2400, 2500 (comportement fragile) et 2730 (comportement ductile avec seuil d'écoulement).

Les forces à la rupture pour les deux séparateurs Celgard® 2400 et 2500 sont différentes mais les allongements à la rupture sont quasiment identiques (Tableau 2.10).

Séparateur	Épaisseur (µm)	Porosité (%)	Force à la rupture (N)	Allongement à la rupture (mm)	Déformation à la rupture (%)
Celgard® 2400	24 ± 2	32 ± 4	6,3 ± 0,2	6,7 ± 0,3	19,1 ± 0,8
Celgard® 2500	23 ± 2	47 ± 8	5,3 ± 0,2	6,4 ± 0,2	18,3 ± 0,6

Tableau 2.10 : Forces, allongements et déformations à la rupture pour les séparateurs Celgard® 2400 et 2500.

Ces deux séparateurs en PP ont la même épaisseur et présentent la même structure poreuse comme nous l'avons vu précédemment, mais ils diffèrent par leur taux de porosité : 47% pour le Celgard® 2500 contre 32% pour le 2400. Chaque porosité étant un défaut, site privilégié d'amorce de rupture, cette différence explique donc que le 2500 soit plus fragile que le 2400, sa rupture nécessitant une force de traction moins importante. Le Celgard® 2730 en PE présente, quant à lui, un comportement ductile. Le seuil d'écoulement haut correspond à la limite élastique avec apparition du phénomène de striction de l'éprouvette (Figure 2.11). La striction se caractérise par un rétrécissement de la section centrale de l'éprouvette. Sur le plateau, la striction se stabilise, c'est-à-dire que la section de la zone strictionnée cesse de diminuer. Cette zone dite d'adoucissement (seuil d'écoulement bas) est suivie de la rupture brutale de l'échantillon. Le seuil d'écoulement haut a lieu à $4,7 \pm 0,4$ N de force de traction pour $10,3 \pm 0,8$ mm d'allongement. La force du seuil d'écoulement bas est de $1,0 \pm 0,1$ N. Le comportement élastique du Celgard® 2730 précède le seuil d'écoulement haut et la déformation plastique n'est pas homogène. Un changement de pente de la courbe s'amorce en effet à environ 2,8 mm d'allongement. La première partie correspond à une déformation élastique et la deuxième à une orientation des chaînes du PE.

Ces comportements différents entre les Celgard® s'expliquent par le fait que les Celgard® 2400 et 2500 sont en PP alors que le 2730 est en PE. L'imagerie MEB a en outre montré que la structure poreuse du Celgard® 2730 est particulière, avec la présence de filaments. Même si son allongement à la rupture peut être plus important que pour les Celgard® 2400 et 2500, la force à partir de laquelle sa structure se dégrade de façon irréversible est inférieure à leurs forces à la rupture.

Le Celgard® 2400 a ensuite été caractérisé en traction dans le sens transversal à sa mise en œuvre. Le comportement est différent de celui observé dans le sens longitudinal (Figure 2.12), en accord avec la logique et la littérature [Ven 99, Kra].

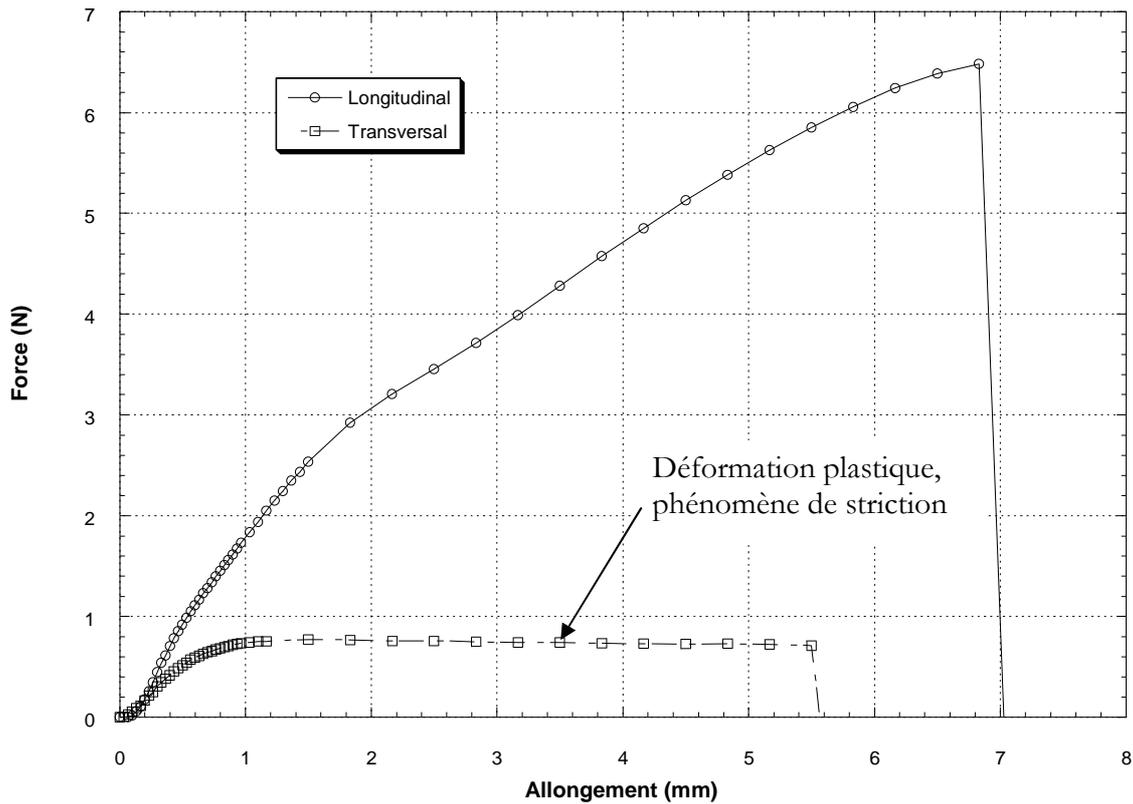


Figure 2.12 : Essais de traction sur le Celgard® 2400 dans le sens longitudinal et dans le sens transversal à sa mise en œuvre. Mise en évidence de l'anisotropie des propriétés mécaniques.

Dans le sens longitudinal, la charge à la rupture est plus importante d'un facteur 10 par rapport à celle dans le sens transversal mais l'allongement est moins important. Ce comportement caractérise les matériaux dits fragiles. Par contre, dans le sens transversal, l'échantillon présente une déformation élastique suivie d'un comportement plastique sans seuil d'écoulement. Cette différence met ainsi en évidence les conséquences de la mise en œuvre par étirement uniaxial [Kra] : orientation des chaînes et des lamelles cristallines.

Le comportement élastique du Celgard® 2400 est homogène d'un échantillon à l'autre. Le seuil de déformation plastique est identique pour les cinq échantillons : $0,81 \pm 0,03$ N. En revanche l'allongement à la rupture est plus dispersé allant de 2,6 à 5,5 mm, c'est-à-dire de 5 à 15% de déformation. Cette dispersion s'explique par l'hétérogénéité des défauts. Ceux-ci sont potentiellement et de façon aléatoire des amorces de rupture menant à la rupture finale de l'éprouvette.

Ainsi, la mise en œuvre engendre une perte de plus de 80% sur la force à la rupture entre le sens longitudinal et transversal.

2.1.2.2 Tests en traction sur les séparateurs Solupor®

La tenue mécanique des séparateurs Solupor® 3P07A, 10P05A et 14P01A a fait également l'objet d'une étude en suivant le même protocole que pour les Celgard®. La Figure 2.13 montre les courbes de traction obtenues pour les trois séparateurs.

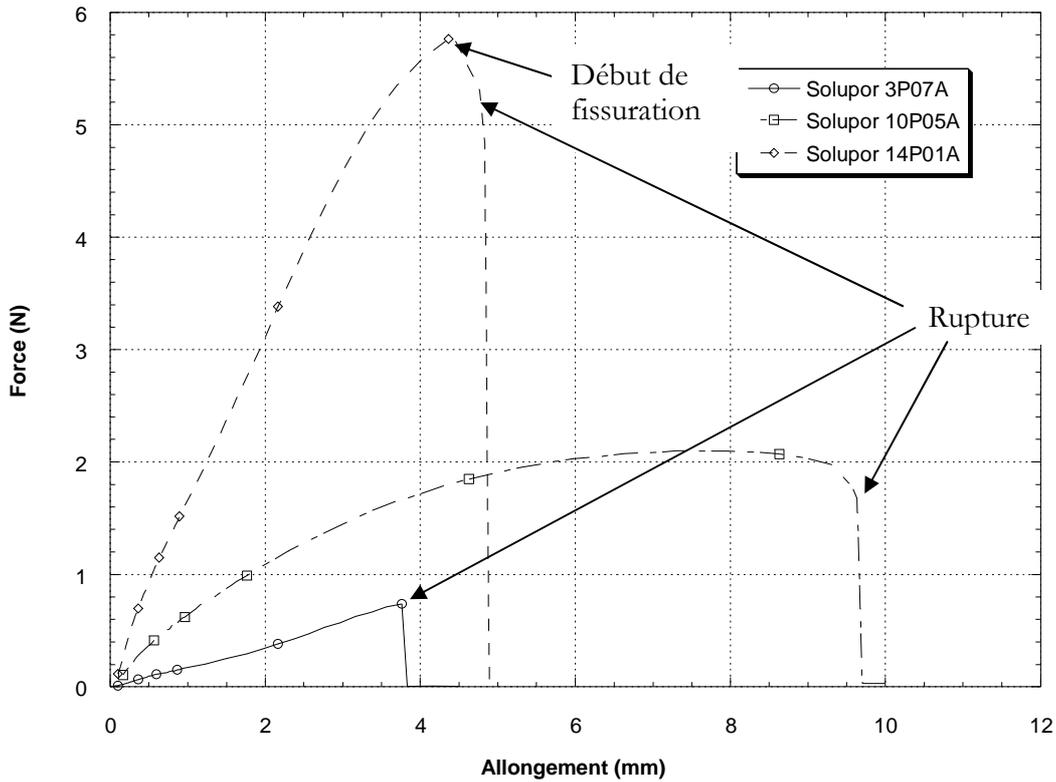


Figure 2.13 : Essais de traction réalisés sur les séparateurs Solupor® 10P05A, 3P07A et 14P01A.

Les trois séparateurs présentent le même comportement fragile. Le Tableau 2.11 récapitule les forces et allongements à la rupture mesurés, ainsi que leur épaisseur et porosité car ces paramètres ont un impact sur les propriétés mécaniques.

Séparateurs Solupor®	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Force à la rupture (N)	Allongement à la rupture (mm)	Déformation à la rupture (%)
10P05A	57 ± 5	78 ± 2	$1,7 \pm 0,2$	$9,63 \pm 1,08$	$27,5 \pm 3,1$
3P07A	13 ± 2	70 ± 5	$0,8 \pm 0,1$	$3,77 \pm 0,33$	$10,8 \pm 0,9$
14P01A	23 ± 2	44 ± 3	$4,8 \pm 0,2$	$4,83 \pm 0,17$	$13,8 \pm 0,5$

Tableau 2.11 : Forces, allongements et déformations à la rupture pour les trois séparateurs Solupor® 10P05A, 3P07A et 14P01A.

Les résultats sont reproductibles. La force à la rupture dépend de la section de l'éprouvette et donc, pour une épaisseur plus petite, la force nécessaire à la rupture sera plus faible. La section dépend aussi de la porosité : la section géométrique n'est pas égale à la section réelle qui prend en compte la porosité du matériau.

Les forces à la rupture sont plus faibles que celles observées sur les Celgard® 2400 et 2500. Même si le Celgard® 2500 a une épaisseur équivalente et une porosité supérieure à celles du Solupor® 14P01A, sa force à la rupture est légèrement supérieure, respectivement 5,3 N (Tableau 2.10) et 4,8 N. La structure poreuse en canaux du Celgard® 2500 présente une meilleure résistance mécanique dans le sens longitudinal que la structure en réseau du Solupor® 14P01A.

Comme pour les séparateurs Celgard®, notamment les 2400 et 2500, les Solupor® ont des propriétés mécaniques anisotropes dues à leur procédé de fabrication. Pour les Solupor® 10P05A et 14P01A, la perte des propriétés mécaniques entre le sens longitudinal et transversal représente respectivement 22% et 66% Figure 2.14.

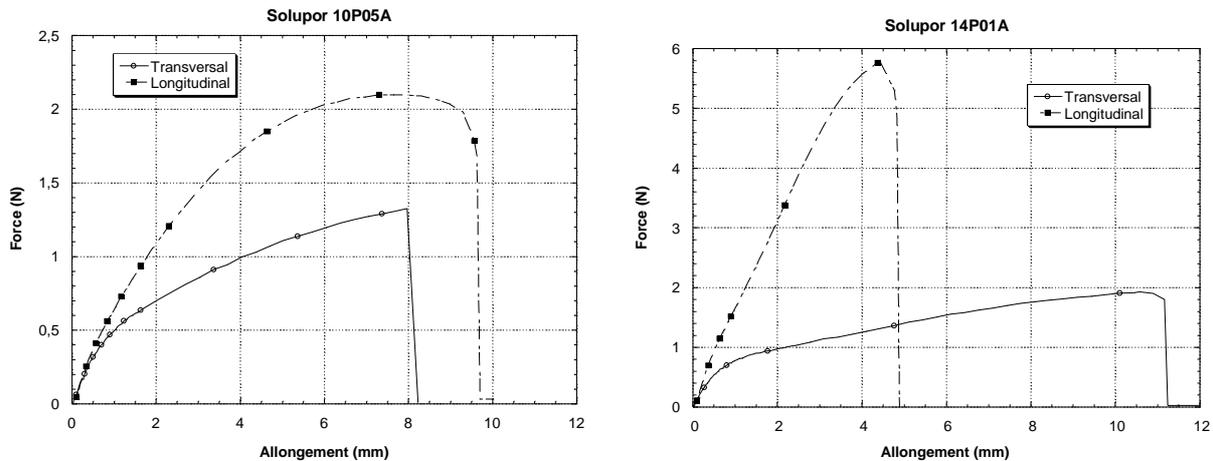


Figure 2.14 : Tests de tractions dans les sens longitudinaux et transversaux sur les Solupor® 10P05A et 14P01A.

Cette anisotropie rend compte de l'orientation du réseau observée par microscope à balayage (Figure 2.15).

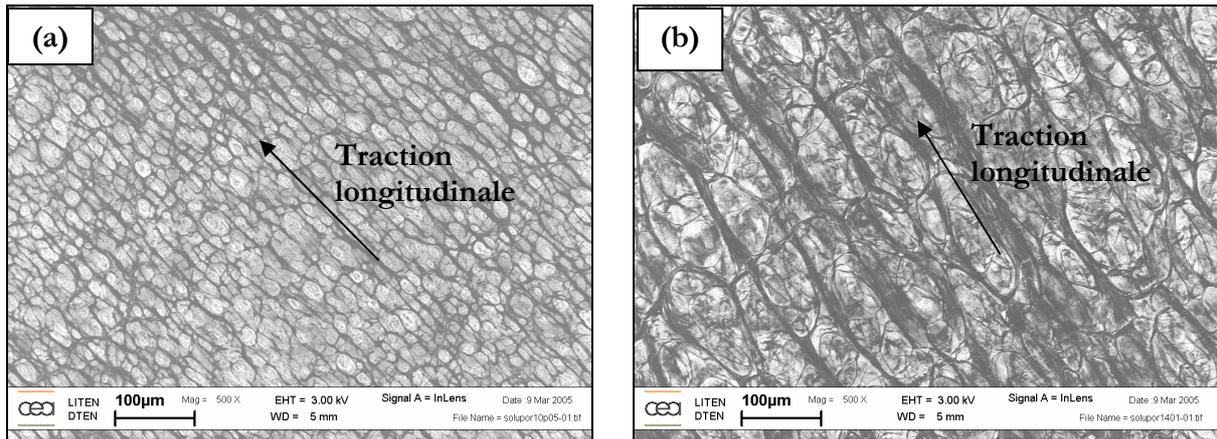


Figure 2.15 : Photos des Solupor® 10P05A (a) et 14P01A (b) prises au MEB-FEG. Grossissement $\times 500$. Observation de l'orientation du réseau (flèches).

Les propriétés mécaniques du séparateur Solupor® 3P07A ainsi que les micrographies MEB montrent qu'il n'est pas orienté comme les deux autres séparateurs (Figure 2.16).

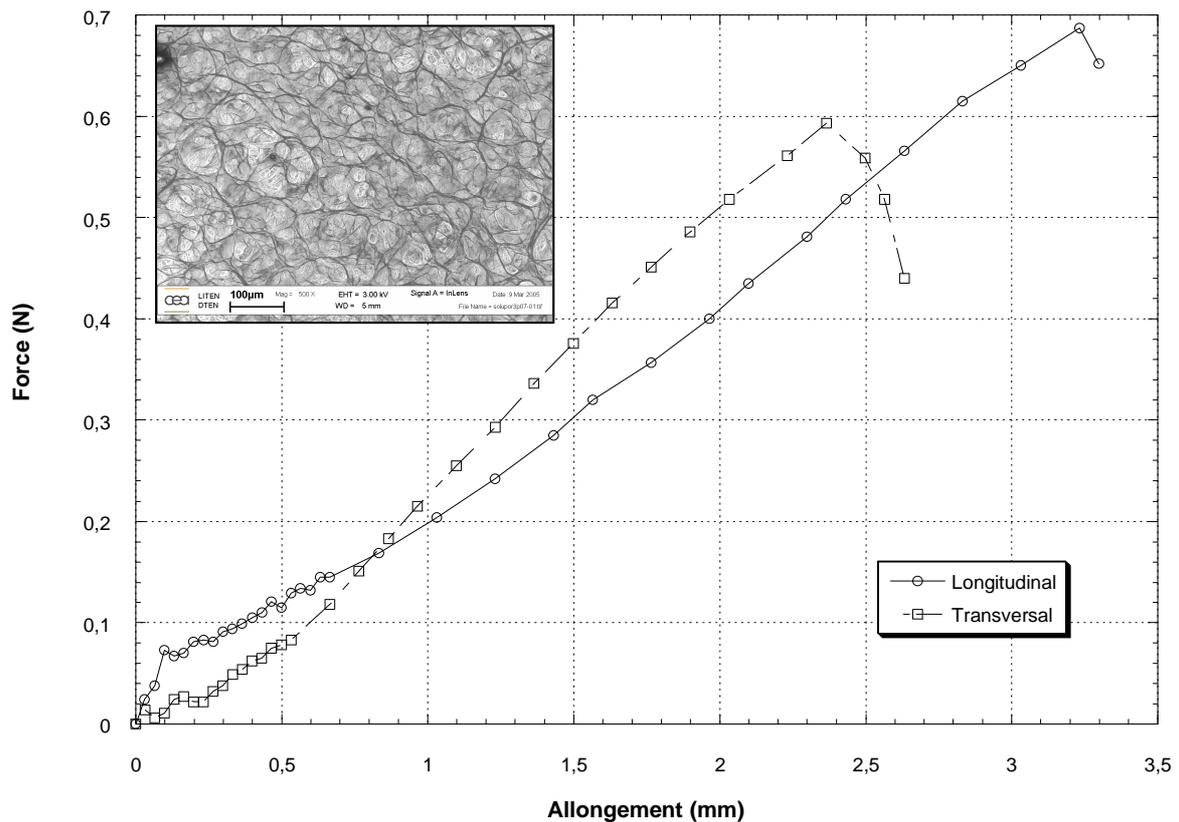


Figure 2.16 : Tractions longitudinale et transversale exercées sur le Solupor® 3P07A. En médaillon : photo MEB-FEG de la surface du séparateur, grossissement $\times 500$.

Le comportement élastique est similaire dans les deux sens de traction et les valeurs de force et d'allongement à la rupture sont du même ordre. Le procédé de fabrication du 3P07A doit donc différer des deux autres pour former un réseau isotrope.

2.1.2.3 Considérations sur la contrainte à la rupture

Afin de comparer quantitativement les comportements mécaniques, les contraintes à la rupture σ ont été déterminées pour chaque séparateur en prenant en compte leur caractère poreux. Pour calculer la contrainte selon la relation (2.3), F étant la force,

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2.3)$$

la section S_0 a été définie comme étant équivalente à celle d'une éprouvette massive sans porosité. Ainsi,

$$S_0 = l \times e \times (1 - \varepsilon_p) \quad (2.4)$$

avec l la largeur initiale de l'éprouvette, égale à 2 mm, et e son épaisseur. Le Tableau 2.12 récapitule les propriétés mécaniques mesurées et calculées pour chaque séparateur. Les incertitudes sur la section initiale et la contrainte à la rupture sont déduites de celles obtenues sur les mesures.

Séparateur	Polymère	épaisseur (μm)	porosité (%)	S_0 (mm^2)	Force à la rupture (N)	Contrainte à la rupture (MPa)
Celgard 2400	PP	24 ± 2	31 ± 4	$0,033 \pm 0,007$	$6,3 \pm 0,2$	190 ± 47
Celgard 2500	PP	23 ± 2	51 ± 8	$0,024 \pm 0,006$	$5,3 \pm 0,2$	235 ± 62
Celgard 2730	PE	17 ± 2	39 ± 6	$0,021 \pm 0,006$	$1,0 \pm 0,2$	48 ± 23
Solupor 3P07A	UHMW-PE	13 ± 2	70 ± 5	$0,008 \pm 0,002$	$0,8 \pm 0,1$	95 ± 35
Solupor 10P05A	HMW-PE	57 ± 5	78 ± 2	$0,025 \pm 0,003$	$1,7 \pm 0,2$	67 ± 16
Solupor 14P01A	HMW-PE	23 ± 2	40 ± 3	$0,028 \pm 0,005$	$4,8 \pm 0,2$	175 ± 39

Tableau 2.12 : Contraintes à la rupture des séparateurs commerciaux calculées en prenant en compte leur porosité.

Les contraintes calculées pour les Celgard® 2400 et 2500 en PP sont supérieures aux autres séparateurs en PE et PE de très hautes masses molaires (UHMW). Toutefois, le calcul de la

contrainte à la rupture présente de fortes incertitudes dues à la porosité et aux faibles épaisseurs des séparateurs.

Les contraintes à la rupture observées sur ces matériaux à l'état massif sont généralement plus faibles : de l'ordre de 30 MPa pour le PE, 40 MPa pour le PE UHMW et entre 20 et 40 MPa pour le PP. Les valeurs plus élevées obtenues sur les séparateurs peuvent avoir deux origines : d'une part l'incertitude introduite par la porosité sur le calcul de la contrainte et d'autre part, ces polymères ont subi des traitements spéciaux, notamment l'étréage, qui ont orienté les chaînes polymères augmentant la proportion de phase cristalline et donc les propriétés mécaniques.

Les différents comportements mécaniques obtenus sur les séparateurs Celgard® et Solupor® reflètent leur histoire thermique et mécanique lors de leur mise en œuvre. Par ailleurs, la tenue mécanique dépend de l'épaisseur et de la porosité des séparateurs. Il y a donc un compromis à trouver au niveau des propriétés du séparateur : une porosité élevée et une faible épaisseur pour diminuer la résistance interne de l'accumulateur ainsi qu'une bonne tenue mécanique indispensable à la fabrication des batteries pour assurer la séparation physique entre les électrodes.

Les propriétés mécaniques en traction des séparateurs commerciaux seront comparées à certaines de celles des membranes PVdF développées au cours de la thèse dans le Chapitre 3.

2.1.3 Conductivité ionique et porosité

Les électrolytes liquides utilisés présentent des propriétés différentes suivant leurs compositions : nombre de transport, diffusion et conductivité des ions Li^+ . Leur utilisation en accumulateur nécessite l'emploi de séparateurs poreux afin d'assurer une séparation physique entre les deux électrodes tout en permettant le passage des ions d'une électrode à l'autre. L'ajout de ce séparateur n'est pas sans conséquence : il modifie la mobilité du cation lithium et de l'anion. Dans le cas des séparateurs poreux en PP et ou en PE, la diffusion effective et la conductivité effective seront inférieures à celles dans l'électrolyte seul comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 [§1.4.1.2]. Nous supposons que cette baisse est uniquement due à la porosité du milieu considéré. Le nombre de transport n'est pas influencé car la dissociation du sel reste la même avec les polyoléfinés. En effet, il n'y a pas d'interaction entre les polyoléfinés et les solvants organiques utilisés [Sau 03]. Une diffusion effective et une conductivité plus faibles dans l'électrolyte dues à la porosité sont supposées avoir des conséquences directes sur les

performances en cyclage et en puissance des accumulateurs. Nous allons maintenant nous attacher au comportement électrochimique des séparateurs commerciaux étudiés.

2.1.3.1 Conductivité ionique dans les milieux poreux

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que la conductivité des électrolytes liquides est influencée par le milieu dans lequel ils se trouvent. En effet, l'utilisation d'un séparateur poreux ou d'un polymère gélifié fait diminuer leur conductivité ionique. Afin de caractériser les systèmes étudiés, trois paramètres ont été définis : le nombre de MacMullin, le coefficient de Bruggeman et la tortuosité.

Abraham [Abr 93] reprend le concept de tortuosité utilisé dans l'hydrologie des milieux poreux, roches et terres argileuses, pour caractériser la conductivité dans ces milieux. Mais l'emploi de cette expression implique des hypothèses trop restrictives pour pouvoir être utilisée, notamment une tortuosité identique pour tous les pores [Tye 83], ce qui n'est pas le cas en réalité.

De ce fait, nous avons choisi d'utiliser le nombre de MacMullin, N_M , et le coefficient de Bruggeman, α . En effet, le nombre de MacMullin rend compte uniquement du facteur de perte de conductivité et le coefficient de Bruggeman permet d'intégrer dans les simulations la conductivité dans les milieux poreux comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 [Aro 00]. Les séparateurs commerciaux étudiés ont donc été caractérisés à l'aide de ces deux paramètres. A noter que le nombre de Bruggeman sera intégré dans la base de données du code de simulation MODAL des accumulateurs Li-ion développé au laboratoire, présenté dans le Chapitre 4.

2.1.3.2 Nombres de MacMullin et coefficients de Bruggeman des séparateurs commerciaux

Les conductivités sont mesurées en piles bouton. Les électrodes bloquantes sont des disques en acier inoxydable 316L d'un diamètre de 16 mm. Le protocole expérimental est présenté au Chapitre 5 [5.2.2].

2.1.3.2.1 Mesures et résultats

Les électrolytes utilisés pour mesurer les nombres de MacMullin et coefficients de Bruggeman sont fournis par Merck : l'électrolyte LP30® de composition EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 1M,

et l'électrolyte LP40® de composition EC:DEC 1:1 en masse + LiPF_6 1M. Leurs conductivités respectives ont été mesurées à $9,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Les conductivités apparentes mesurées dans les différents séparateurs commerciaux, les nombres de MacMullin ainsi que les coefficients de Bruggeman sont présentés dans le Tableau 2.13. Le Solupor® 10P05A, qui est le séparateur le plus poreux, présente les meilleures conductivités. Néanmoins, la présence du séparateur poreux induit une forte chute de la conductivité.

	Porosité (%)	Conductivité séparateur + LP30 (mS/cm)	Conductivité séparateur + LP40 (mS/cm)	N_M LP30	N_M LP40	Bruggeman LP30	Bruggeman LP40
Celgard 2400	31	0,6	0,4	16,3	18,9	2,4	2,5
Celgard 2500	53	0,8	0,5	12,9	13,6	4,0	4,1
Celgard 2730	39	0,9	0,7	10,7	10,7	2,5	2,5
Solupor 14P01A	44	0,4	0,3	22,1	21,3	3,8	3,7
Solupor 3P07A	72	0,7	0,5	13,2	13,7	7,9	8,0
Solupor 10P05A	80	2,1	1,8	4,7	3,9	6,9	6,1

Tableau 2.13 : Nombres de MacMullin et coefficients de Bruggeman pour les séparateurs commerciaux. Comparaison entre les électrolytes LP30® ($\sigma_0=9,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) et LP40® ($\sigma_0=7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Le nombre de MacMullin permet de quantifier cette perte. Patel et al. [Pat 03] ont mesuré dans les mêmes conditions la conductivité d'un électrolyte composé de EC:DEC 1:1 en masse + LiPF_6 1M, même composition que l'électrolyte LP40® de Merck, associé à différents séparateurs commerciaux dont les Celgard® 2400 et 2500 ainsi que le Solupor® 14P01A. Pour le Celgard® 2400 et le Solupor® 14P01A, les nombres de MacMullin et les coefficients de Bruggeman obtenus expérimentalement sont en adéquation avec les valeurs données par Patel et al. [Pat 03]. Abraham trouve un N_M de 23 pour le Celgard® 2400 mais associé à du THF + LiAsF_6 1,5M [Abr 93]. Cette différence de N_M peut être due soit à l'utilisation d'un autre électrolyte, ce qui impliquerait une mouillabilité différente du séparateur suivant l'électrolyte utilisé, soit aux erreurs de mesures. Le problème de mouillabilité des séparateurs a fait l'objet de plusieurs études [Son 00, Cha 02, Cha 03]. Le traitement de surface des séparateurs ou l'ajout de tensioactifs dans l'électrolyte peut résoudre en partie le problème [Cel b, Kis 96]. Nos mesures sur le Celgard® 2500 ont montré des valeurs plus élevées pour N_M et α par rapport à celles mesurées par Patel et al. [Pat 03].

Le nombre de MacMullin a ensuite été confronté aux deux paramètres qui nous semblaient les plus pertinents pour rendre compte de la structure des séparateurs : le taux de porosité et le diamètre de pores médian mesuré par porosimétrie mercure. La Figure 2.17 réunit les deux graphiques représentant le nombre de MacMullin en fonction du taux de porosité (a) et en fonction du diamètre de pores (b).

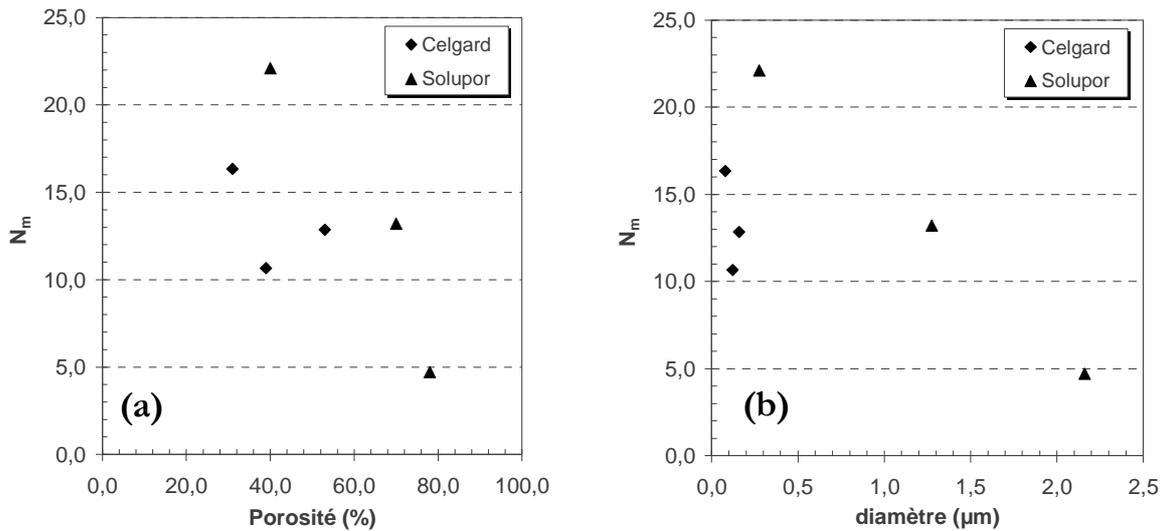


Figure 2.17 : Relations entre le nombre de MacMullin des séparateurs commerciaux et leurs structure poreuse : taux de porosité (a), diamètre de pores médian (b).

Dans le cas des séparateurs Solupor®, il semble y avoir dans les deux cas une relation entre la diminution de conductivité dont ils sont responsables et la structure poreuse, taux de porosité et diamètre de pores. Lorsque la porosité ou le diamètre augmente, le nombre de MacMullin diminue.

En revanche, il ne semble pas y avoir de corrélation pour les séparateurs Celgard®. Le comportement différent des Celgard® et des Solupor® peut s'expliquer par les structures poreuses observées au MEB. La structure en réseau très ouverte des Solupor® permet un bon flux des ions qui dépendra alors uniquement du taux de porosité et du diamètre des pores. Au contraire, la structure alvéolaire des Celgard® est à l'origine de mécanismes plus complexes et dont le seul taux de porosité ou les diamètres des pores ne peuvent plus être seuls responsables de la conductivité ionique. L'interconnectivité des pores, ou encore leur tortuosité, deviennent des paramètres influents.

Si N_M semble être lié au diamètre de pores dans le cas des Solupor®, rien de semblable n'a été observé pour le coefficient de Bruggeman, quelque soit le type de séparateur.

2.1.3.2.2 Relation entre la perméabilité gazeuse et le nombre de MacMullin

Les mesures de perméabilités gazeuses faites pour les Solupor® peuvent être mises en relation avec les mesures de conductivités ioniques. En effet, la perte de charge et la baisse de conductivité sont dues aux milieux poreux dans lesquelles sont effectuées les mesures. Les

mêmes tendances sont retrouvées pour le coefficient de perméabilité K et le nombre de MacMullin, Tableau 2.14.

Séparateurs Solupor®	Coefficient de perméabilité gazeuse (10^{-14} m^2)	Nombre de MacMullin
10P05A	2,93	4,7
3P07A	1,27	13,2
14P01A	0,51	22,1

Tableau 2.14 : Comparaison entre les coefficients de perméabilité gazeuse et les nombres de MacMullin mesurés sur les séparateurs commerciaux Solupor®.

Ainsi, plus le coefficient K est élevé, plus le nombre de MacMullin sera faible, c'est-à-dire que la porosité est moins pénalisante pour le transport des gaz et des ions en solution dans l'électrolyte. Comme pour le taux de porosité et le diamètre des pores, le nombre de MacMullin est en étroite relation avec le coefficient de perméabilité gazeuse K comme le montre la Figure 2.18. Les trois points sont liés par une loi logarithmique. Comme l'indique l'USABC [Net], la perméabilité gazeuse peut donc être un moyen rapide d'évaluer le nombre de MacMullin des séparateurs inertes.

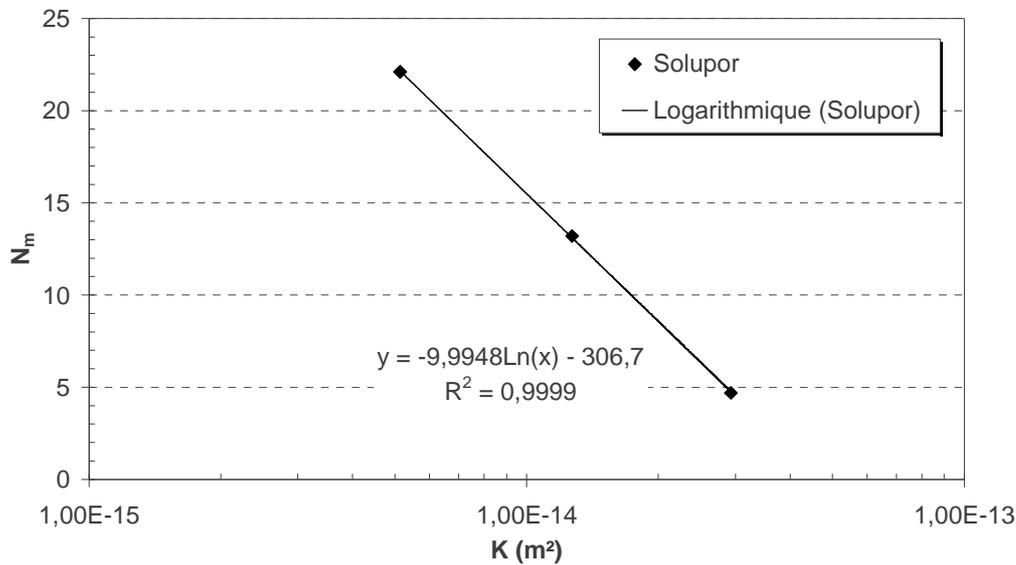


Figure 2.18 : Nombre de MacMullin en fonction de la perméabilité gazeuse des séparateurs commerciaux Solupor®.

Ce résultat implique que la structure poreuse des séparateurs en PE, et plus généralement en polyoléfines, ne change pas avec l'ajout d'un électrolyte liquide.

Les séparateurs commerciaux choisis pour être étudiés présentent des structures poreuses différentes liées à leur mode de fabrication. Ces porosités ont un impact sur les propriétés mécaniques, tests en traction, et électrochimiques, mesures de conductivités ioniques. Dans ce dernier cas, le taux de porosité n'est pas seul maître du comportement de la conductivité ionique, l'interconnectivité des pores est aussi importante. La perméabilité gazeuse confirme ce résultat.

Les performances électrochimiques d'accumulateurs Li-ion en charge rapide vont maintenant être étudiées face à l'utilisation des séparateurs commerciaux. La structure poreuse des séparateurs sera alors corrélée avec le comportement des accumulateurs.

2.2 La technologie Li-ion à charge rapide étudiée : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Au cours des trois années de thèse, les formulations des électrodes ont suivi différentes évolutions afin d'optimiser les performances en puissance suivant les matériaux actifs utilisés. De ce fait, les électrodes utilisées pour caractériser les séparateurs ne présentent pas toutes les mêmes propriétés physiques ni les mêmes performances en tests de cyclage d'accumulateurs. Ainsi, pour les différentes études réalisées sur les séparateurs commerciaux et sur les membranes développées pendant la thèse, comme nous le verrons dans le Chapitre 3, des lots d'électrodes ont été sélectionnés pour chaque étude afin de minimiser leurs effets.

Les essais de cyclage sont réalisés sur un banc multivoies Arbin®. La mise en œuvre des électrodes, les cellules électrochimiques utilisées ainsi que les protocoles de tests en cyclage sont détaillés dans le Chapitre 5 [§5.3].

2.2.1 Courbe de potentiel de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisé au CEA a été utilisé avec diverses formulations d'électrodes. En effet, le procédé de synthèse du matériau a fait l'objet d'évolutions au cours de la thèse afin d'améliorer ses performances électrochimiques, induisant parfois des adaptations de la formulation de l'électrode. Les grades utilisés pour caractériser l'influence des séparateurs dans les accumulateurs présentent donc des comportements électrochimiques pouvant être différents. Ceci a été pris en compte dans l'exploitation des résultats en utilisant les mêmes lots d'électrodes pour chaque étude présentée au cours du présent mémoire.

Afin de caractériser les matériaux synthésés, des tests de cyclage à régime lent, charge et décharge en 50 heures chacune, sont réalisés afin d'obtenir leur courbe de potentiel par rapport au couple Li^+/Li et d'en déduire leur capacité spécifique. Les électrodes sont mises en œuvre en prototypes à emballage souple à trois électrodes, l'électrode négative et la référence sont en lithium métallique afin de mesurer leur potentiel. Les capacités réelles sont comparées aux capacités calculées à partir des formulations. La courbe expérimentale d'insertion de $\text{Li}_{4/3+x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ est présentée sur la Figure 2.19. En abscisse est représenté le taux d'insertion x calculé à partir du courant imposé, du temps écoulé et de la masse de matériau actif, tandis qu'en ordonnée est reportée la tension mesurée entre la référence et l'électrode positive.

Le plateau biphasique est bien observable à 1,55 V vs Li^+/Li sur une large gamme de taux d'insertion allant de 0,15 à 0,78 conformément à l'étude bibliographique du Chapitre 1. La capacité totale chargée est de 170 mAh.g^{-1} . Aucune surtension notable n'apparaît pour ce courant.

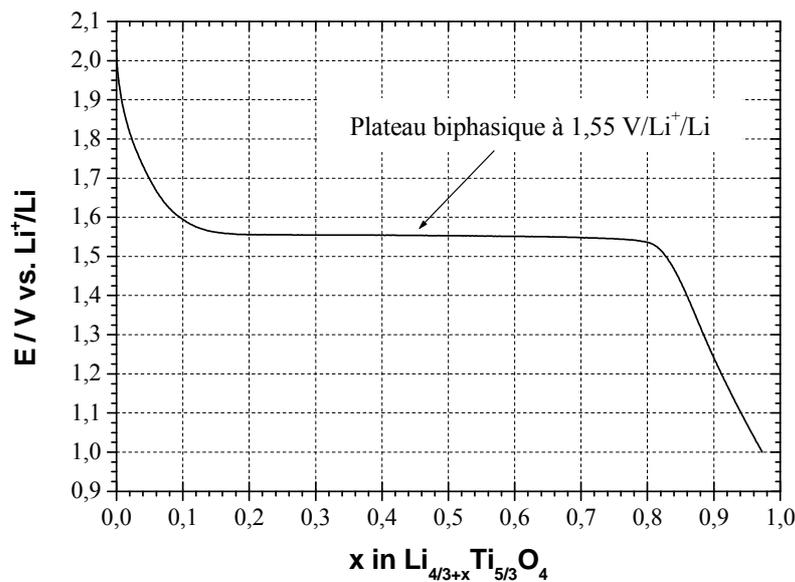


Figure 2.19 : Courbe d'insertion du lithium dans le $\text{Li}_{4/3+x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_{12/3}$ obtenue à régime de charge lent (50 heures, $i=6,2 \mu\text{A.cm}^2$). Cellule trois électrodes, électrode négative et de référence : lithium métallique, électrolyte : EC:DEC 1:1 en masse + LiPF_6 1M.

La capacité d'intercalation différentielle C_{int} peut être tracée en fonction du potentiel (Figure 2.20). C_{int} se calcule en fonction de la capacité totale chargée Q_f pendant le régime lent, équation (2.5).

$$C_{\text{int}} = Q_f \times \frac{dx}{dE} \quad (2.5)$$

La différentielle dx/dE se calcule à partir de la courbe présentée précédemment en Figure 2.19. Dans cette représentation, le plateau à 1,55 V vs Li^+/Li se caractérise par un fort pic de la capacité d'intercalation différentielle C_{int} , Figure 2.20, montrant que toute la charge du matériau se fait entre 1,5 et 1,66 V vs Li^+/Li .

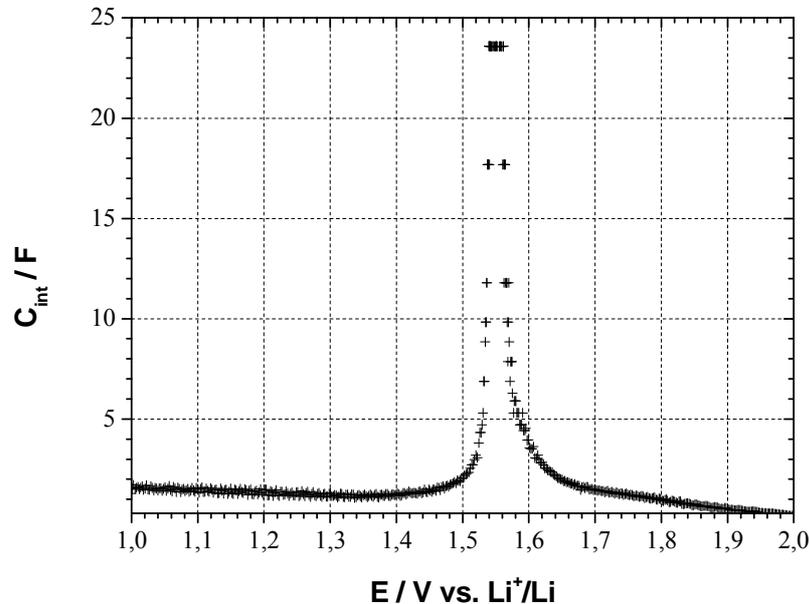


Figure 2.20 : Capacité d'intercalation différentielle obtenue lors d'une charge galvanostatique ($i=6,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur un accumulateur $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cellule à trois électrodes, électrode de référence : lithium métallique, électrolyte : EC:DEC 1:1 en masse + LiPF_6 1M.

2.2.2 Courbe de potentiel de LiMn_2O_4

Le spinelle utilisé à l'électrode positive des accumulateurs a été mis en œuvre de la même manière que les électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce matériau est facilement accessible et peu coûteux. Le grade utilisé est fourni par Eramet.

Les électrodes formulées ont été testées de la même façon que les électrodes de titanate lithié, charge galvanostatique à régime lent afin de limiter les surtensions aux électrodes. La courbe de potentiel d'insertion du lithium dans le LiMn_2O_4 est présentée Figure 2.21.

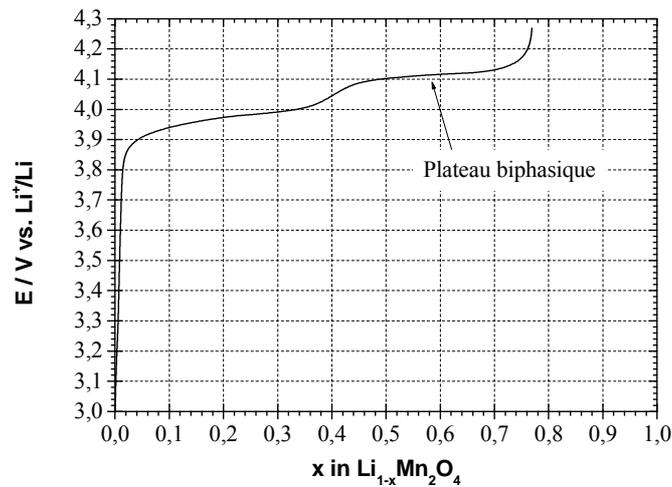


Figure 2.21 : Courbe d'oxydation du spinelle $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ à régime lent (50 heures, $i=34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).
Cellule à trois électrodes, électrode négative et de référence : lithium métallique,
électrolyte : EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 1M.

A l'état réduit, le potentiel de LiMn_2O_4 est de 3 V vs Li^+/Li . L'oxydation galvanostatique du matériau est stoppée à 4,3 V vs Li^+/Li qui correspond à un taux de désintercalation du lithium de 0,77 [Guy 92]. A plus haut potentiel, l'oxydation devient irréversible. La capacité spécifique de l'électrode testée est donc égale à $114 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Les deux plateaux à 4 V vs Li^+/Li et à 4,2 V vs Li^+/Li se caractérisent par deux pics sur la courbe d'intercalation différentielle présentée Figure 2.22.

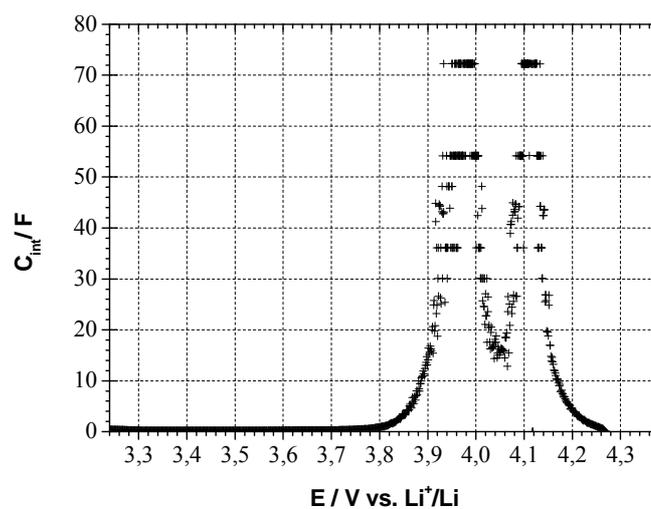


Figure 2.22 : Capacité d'intercalation différentielle obtenue lors d'une charge galvanostatique pendant 50 heures ($i=34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur un accumulateur $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Electrode de référence : lithium métallique,
électrolyte : EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 1M.

Les pics obtenus sont centrés sur les deux potentiels 3,96 V vs Li^+/Li et 4,12 V vs Li^+/Li .

2.2.3 L'accumulateur lithium-ion complet, test de cyclage en vieillissement

Un accumulateur équilibré utilisant les électrodes à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de LiMn_2O_4 , présente une tension comprise entre 2,45 et 2,55 V comme le montre la Figure 2.23.

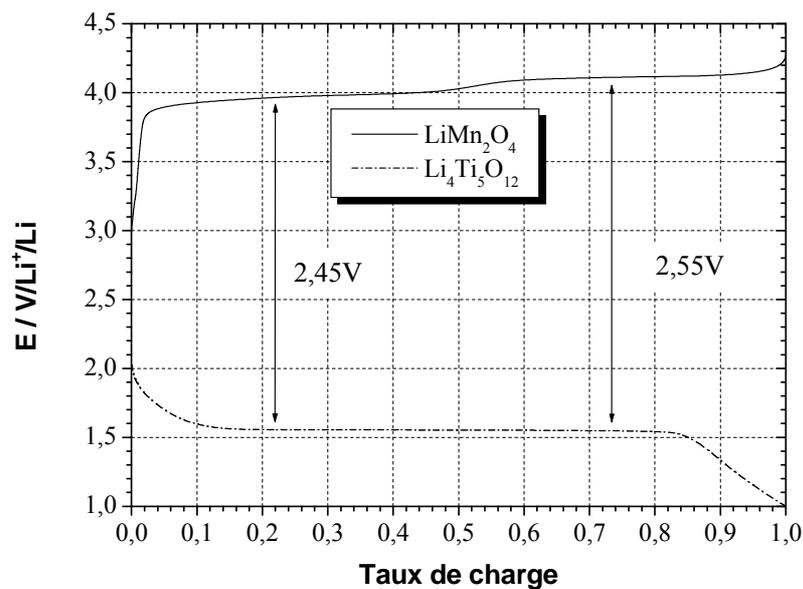


Figure 2.23 : Tensions nominales suivant l'état de charge d'un accumulateur lithium-ion équilibré constitué du couple d'électrodes $\text{Li}_{4/3+x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4 / \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Le potentiel de l'accumulateur présente deux tensions de fonctionnement durant son utilisation.

Des tests de vieillissement sur 500 cycles à température ambiante ont été menés sur cette architecture. Les accumulateurs utilisés sont constitués d'une électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de capacité surfacique $1,17 \text{ mAh.cm}^{-2}$ et d'une électrode positive à base de LiMn_2O_4 ayant pour capacité $1,13 \text{ mAh.cm}^{-2}$. L'électrode positive est donc légèrement en défaut. Les électrodes sont séparées par un séparateur Celgard® 2400 et du Viledon® FS2107, le Viledon® servant de réservoir d'électrolyte, l'électrolyte est le LP30® fourni par Merck de composition EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 1M. Les cycles de charge-décharge ont été réalisés sous un courant constant de $0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$, correspondent à un régime de charge de C/5-D/5. Les bornes de tension sont prises à 1,5 V et 2,9 V. Un exemple de courbes obtenues est présenté Figure 2.24.

L'évolution des capacités de charge et de décharge est suivie en fonction du nombre de cycles réalisés.

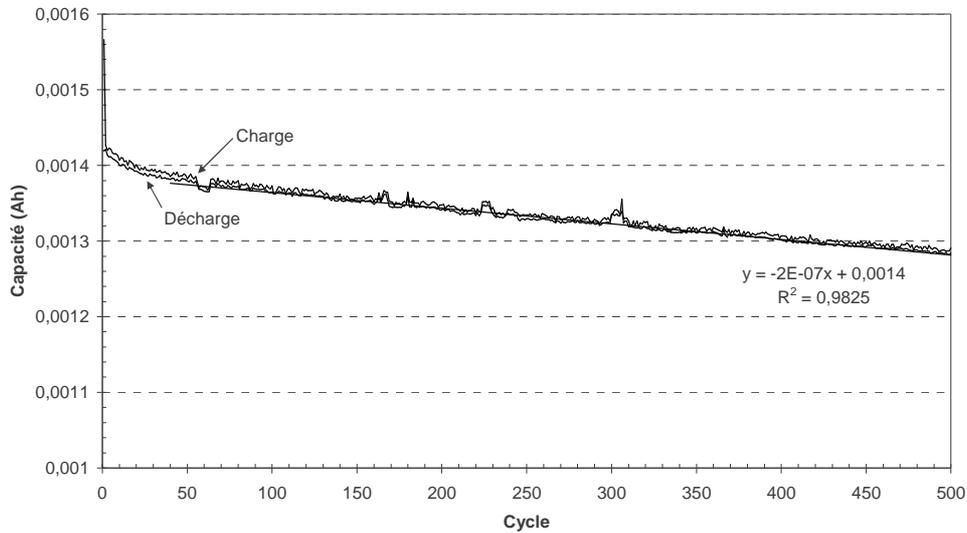


Figure 2.24 : Test de vieillissement en cyclage galvanostatique ($0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$) d'un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Celgard}^{\text{®}} 2400 + \text{Viledon}^{\text{®}} \text{FS2107} + \text{LP30}^{\text{®}}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

Les premiers cycles sont l'objet d'une perte de capacité relativement importante. Celle-ci se stabilise ensuite à partir du 50^{ème} cycle environ à $-0,014\%/cycle$. Finalement, 9,5% de la capacité initiale a été perdue sur les 500 cycles (environ 5000 heures), dont 5,2% sur les 450 derniers. Cette perte de capacité est observable sur les courbes de tension de l'accumulateur (Figure 2.25).

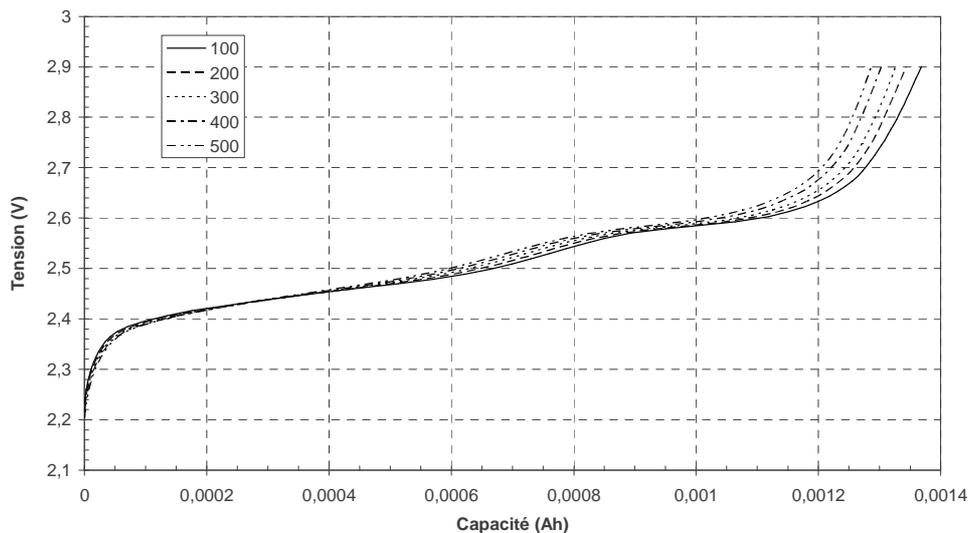


Figure 2.25 : Evolution de la tension aux bornes de l'accumulateur durant les charges galvanostatiques ($0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Celgard}^{\text{®}} 2400 + \text{Viledon}^{\text{®}} \text{FS2107} + \text{LP30}^{\text{®}}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

2.3 Effets des séparateurs sur les performances électrochimiques des accumulateurs

L'objectif de cette étude est de mesurer l'influence des caractéristiques morphologiques des séparateurs poreux commerciaux sur les performances des accumulateurs Li-ion à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en fonction du régime de charge.

Tous les tests ont été réalisés sur des accumulateurs lithium ou Li-ion avec du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ respectivement à l'électrode positive ou négative. Afin de limiter l'effet de la contre-électrode, le titanate lithié est toujours utilisé en défaut.

2.3.1 Test en accumulateurs Li métal/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Les tests en accumulateurs lithium permettent d'étudier le comportement en oxydation ou en réduction de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans une électrode composite, correspondant respectivement à la charge ou la décharge de l'accumulateur. En fixant l'architecture de ces électrodes, lithium pour l'électrode négative et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour la positive, nous avons étudié l'influence des séparateurs commerciaux sur les capacités des accumulateurs en fonction de différentes densités de courant. L'inconvénient d'un tel système est la faible cyclabilité à régime élevé due à l'utilisation de lithium métallique.

2.3.1.1 Protocole

Tous les accumulateurs de format pile bouton sont constitués d' :

- un disque de lithium métallique ($\phi=16$ mm) sur cale en acier inoxydable pour l'électrode négative, $Q=55,5$ mAh.
- un séparateur,
- une électrode positive ($\phi=14$ mm) à base de titanate lithié, $Q=0,60$ mAh.
- un électrolyte, le LP40® (EC/DEC 1:1, LiPF_6 1M).

L'électrode positive à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a pour caractéristiques :

2. Evaluation de séparateurs commerciaux dans les systèmes à charge rapide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Super P	PVdF	Épaisseur (μm)	Porosité (%)	Capacité (mAh/cm^2)
80%	10%	10%	14	26	0,39

Tableau 2.15 : Caractéristiques de l'électrode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ utilisée dans les accumulateurs lithium étudiés. Les compositions sont données en % massique.

Des épaisseurs fines d'enduction sont préconisées pour les applications en forte puissance.

Les accumulateurs lithium utilisés pour étudier l'influence des séparateurs sur les performances de réduction rapide de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été testés sur un banc multivoies Arbin® en utilisant le programme présenté Tableau 2.16. Afin d'éviter les surcharges ou les décharges trop profondes qui entraîneraient des pertes de capacité irréversibles, des bornes en tension sont définies. Les valeurs sont choisies par rapport aux courbes de potentiel des matériaux utilisés dans l'accumulateur.

Régimes de charge	Bornes de tension (V)	Nombre de cycles
D/10-C/10	1-2	5
D/2-C/2	1-2	5
D-C	1-2	5
2D-2C	1-2	5
5D-5C	1-2	50
10D-10C	1-2	50
20D-20C	1-2	10
D-C	1-2	50

Tableau 2.16 : Programme utilisé sur banc multivoies Arbin® pour étudier les performances des accumulateurs lithium utilisant différents séparateurs commerciaux en fonction des régimes de charge. (D décharge, C charge de l'accumulateur)

Entre chaque charge et chaque décharge est appliqué un temps de relaxation afin que la tension de l'accumulateur puisse se stabiliser. Un exemple de cycle à C/2 est montré Figure 2.26.

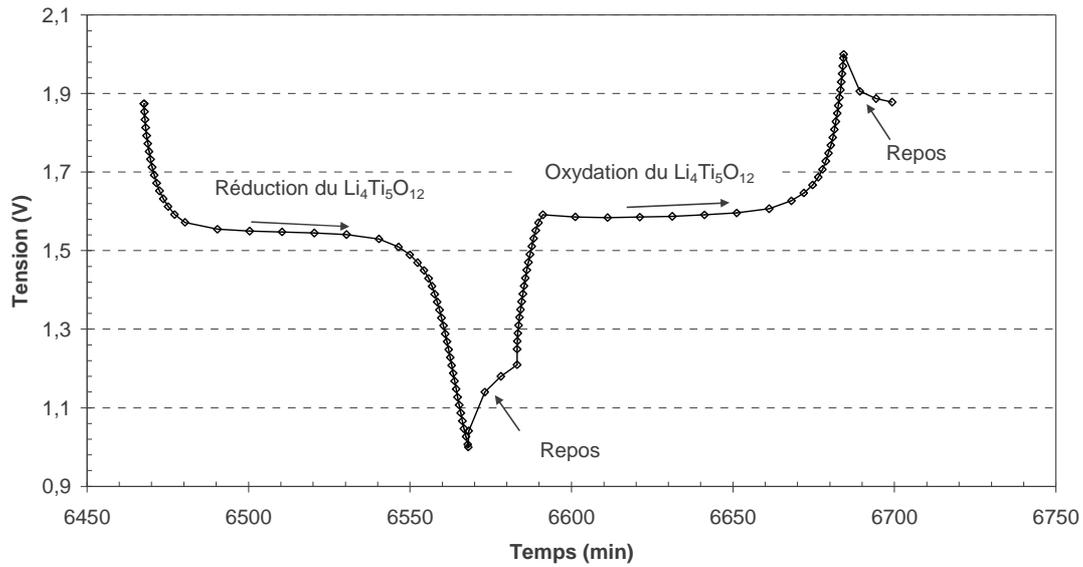


Figure 2.26 : Courbe de charge-décharge à $C/2$ ($0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$) d'un accumulateur $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

L'exploitation des fichiers de cyclage permet de calculer et de tracer la capacité des accumulateurs aux différents régimes de charge (Figure 2.27). La réversibilité des cycles de charge-décharge est de $0,99 \pm 0,02$ pour les régimes inférieurs à $10C$. Les rendements obtenus à $20C$ sont parfois inférieurs mais restent dans la limite de tolérance, $0,97 \pm 0,03$.

2.3.1.2 Résultats et interprétations

2.3.1.2.1 Courbes de capacité en fonction du régime de charge

Les courbes de capacité obtenues en cyclage sont stables pour tous les accumulateurs jusqu'à $10C$. Il n'est pas rare d'observer pendant les deux premiers cycles à $C/10$ une augmentation de la capacité de l'accumulateur. Il s'agit des cycles de formation pendant lesquels le système se stabilise. A partir de $20C$, les réponses sont moins homogènes et peuvent être instables. La Figure 2.27 présente les courbes d'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles. Nous pouvons y observer l'influence des différents régimes de charge.

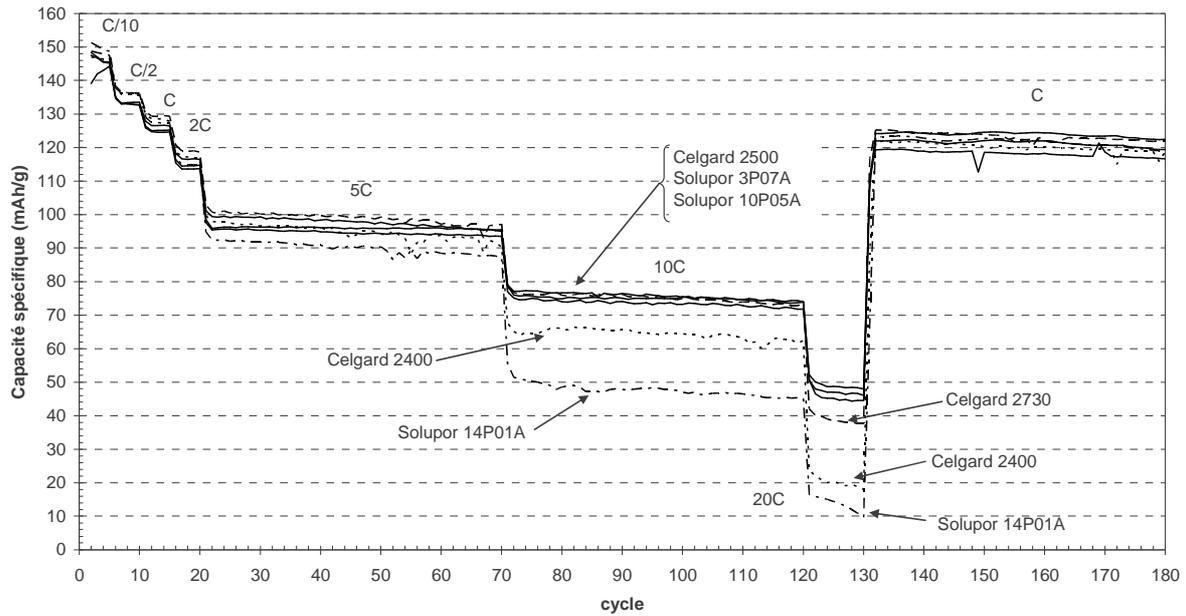


Figure 2.27 : Capacité spécifique de $Li_4Ti_5O_{12}$ suivant les différents régimes de charges pour les trois séparateurs Celgard® et les trois séparateurs Solupor®. Electrolyte LP40®.

Les capacités à C/10 des six configurations d'accumulateurs sont identiques avec environ 145 mAh.g^{-1} . Les comportements des accumulateurs sont similaires jusqu'au régime de 2C. A partir de 5C, soit 2 mA.cm^{-2} , des différences commencent à être observées selon le séparateur utilisé dans l'accumulateur. A 10C, la cellule utilisant le Celgard® 2400 présente une capacité de charge de 65 mAh.g^{-1} et celle utilisant le Solupor® 14P01A une charge de 48 mAh.g^{-1} seulement contre 75 mAh.g^{-1} pour les autres séparateurs.

Afin de comparer au mieux les comportements des accumulateurs, nous avons normalisé les résultats en traçant le pourcentage de capacité chargée par rapport à celle obtenue à C/10 en fonction du logarithme du régime de charge, Figure 2.28.

L'accumulateur utilisant le Celgard® 2500 présente les meilleures performances quel que soit le régime de charge. L'utilisation du séparateur Solupor® 14P01A diminue les performances des accumulateurs dès le régime à 2C.

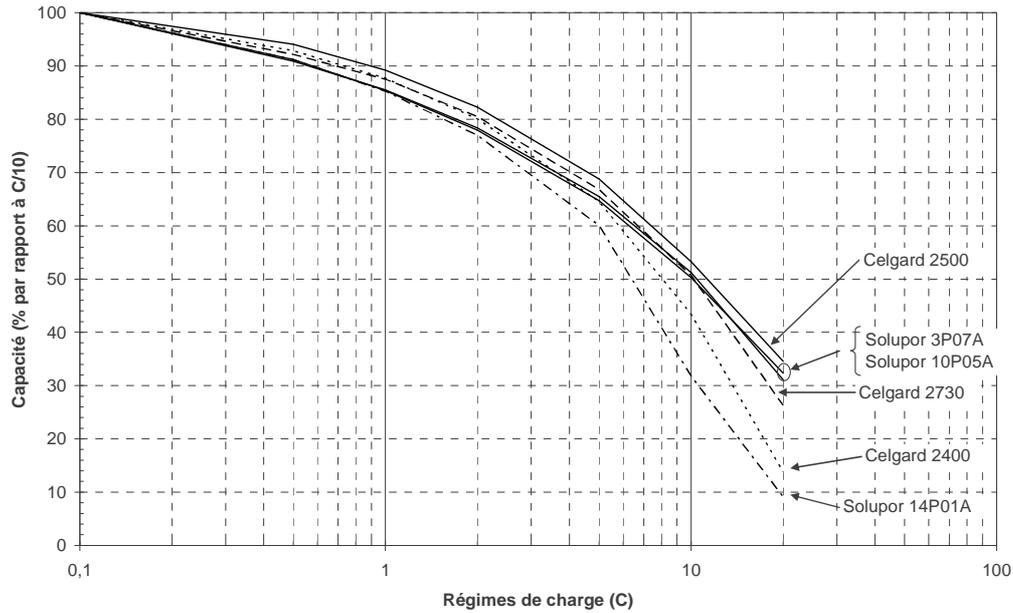


Figure 2.28 : Capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ rapportée à la capacité à C/10 ($0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$) en fonction du régime de charge (échelle logarithmique) pour les séparateurs microporeux Celgard® et Solupor®. Electrolyte LP40®.

2.3.1.2.2 Courbes de tension

Nous avons vérifié que les bornes en tension choisies n'étaient pas un facteur limitant lors des charges rapides. Les courbes de tension des accumulateurs ont été tracées et deux exemples sont présentés Figure 2.29 pour le Celgard® 2400, et Figure 2.30 avec le Celgard® 2500.

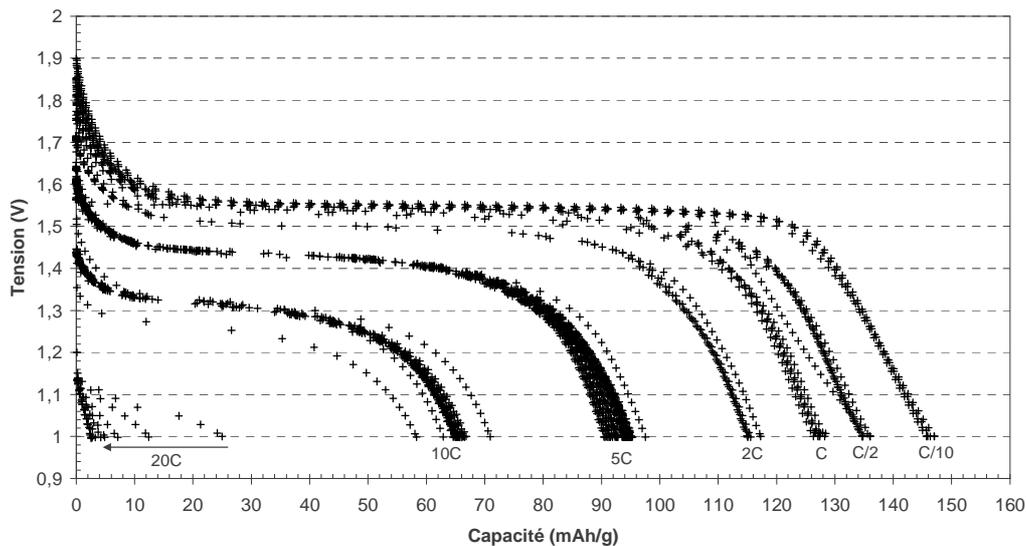


Figure 2.29 : Evolution des courbes de charge tension/capacité en fonction du régime pour le séparateur Celgard® 2400.

Pour l'accumulateur utilisant le Celgard® 2400, la résistance interne induite à 20C par le système est trop grande pour que la réduction de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puisse se faire. Le plateau de réduction du titanate lithié n'est pas atteint. La fixation d'un seuil de tension plus bas pourrait pallier le problème mais la dégradation du matériau n'est pas à exclure dans un tel cas.

En revanche, dans le cas du Celgard® 2500 qui présente les meilleures performances parmi les six séparateurs commerciaux testés, le plateau de réduction est bien atteint quel que soit le régime de charge (Figure 2.30).

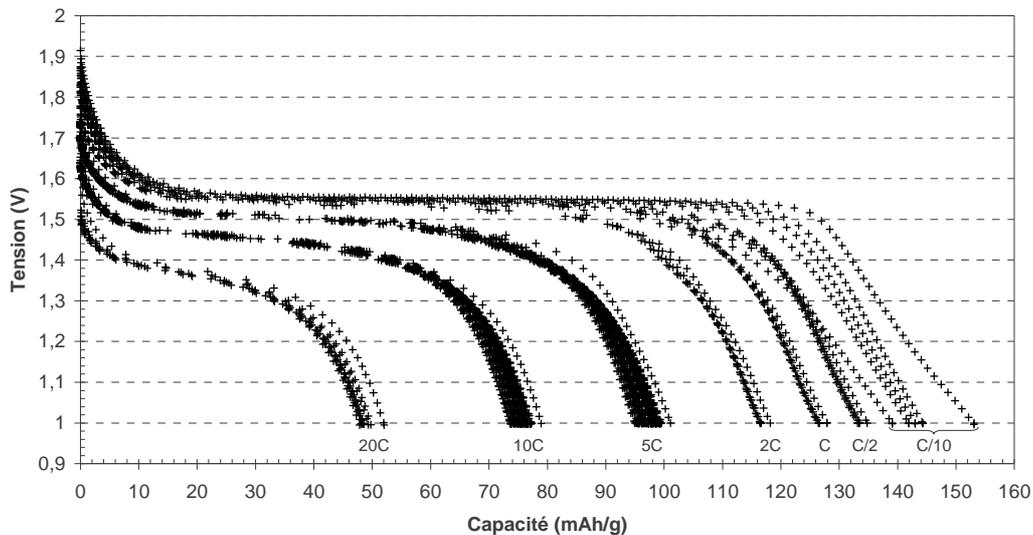


Figure 2.30 : Evolution des courbes de charge tension/capacité en fonction du régime pour le séparateur Celgard® 2500.

2.3.1.2.3 Influence de la résistance interne

Nous avons comparé l'influence du régime de charge sur le potentiel du plateau de réduction du titanate suivant le séparateur utilisé. De C/10 à 1C, les tensions de plateau sont les mêmes pour les six séparateurs Celgard® et Solupor®. Des différences apparaissent à partir de 2C. La Figure 2.31 montre les courbes de tension à 10C pour la réduction de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

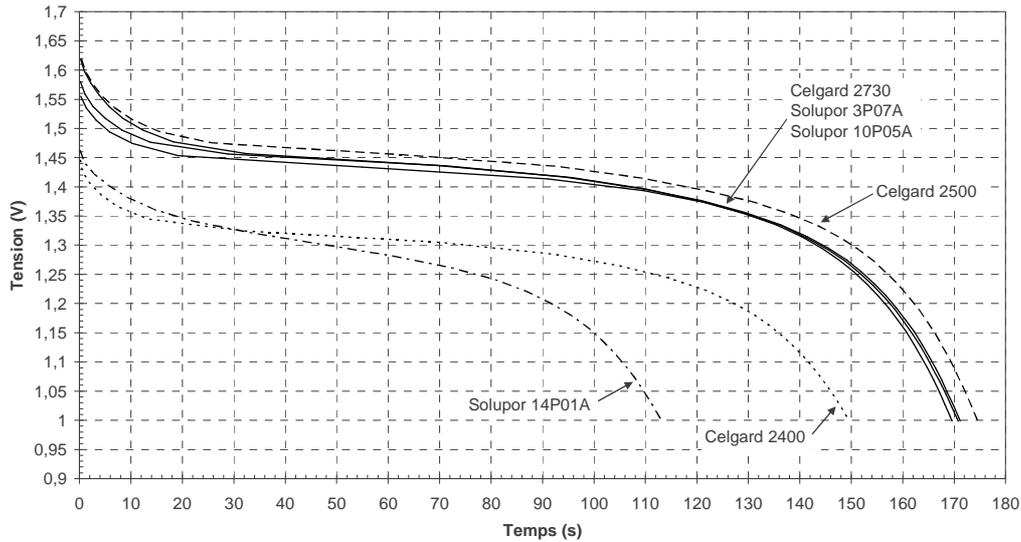


Figure 2.31 : Tensions d'insertion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en fonction du temps lors d'une décharge à $10C$ ($-4,4 \text{ mA.cm}^{-2}$) pour les trois séparateurs Celgard® et les trois séparateurs Solupor®. Electrolyte : LP40®.

Une forte différence des potentiels du plateau de réduction de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est observée pour les accumulateurs utilisant le Celgard® 2400 et le Solupor® 14P01A, avec un palier à 1,3 V contre 1,45 V pour les accumulateurs utilisant les autres séparateurs. Pour chaque régime de charge, les potentiels du plateau de réduction de chaque accumulateur ont été déterminés en mesurant la tension correspondant au minimum de la capacité différentielle (2.5) (cf. Figure 2.32).

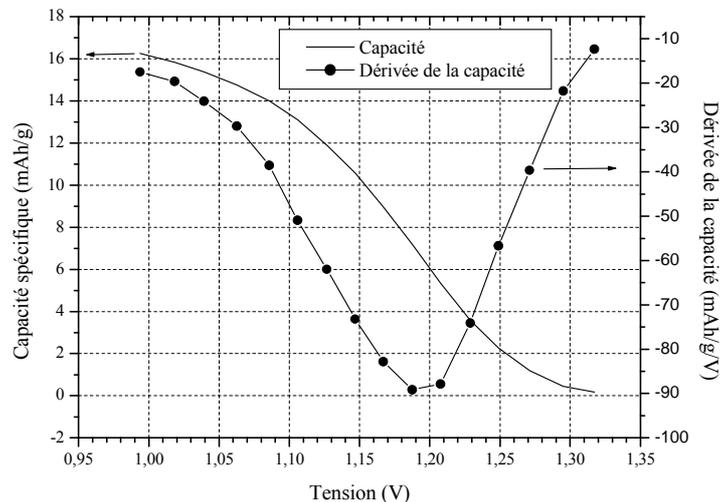


Figure 2.32 : Capacité (ligne) et dérivée de la capacité (ligne + points) en fonction de la tension pour une densité de courant de $-8,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ ($20C$) sur un accumulateur $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{Solupor}® 14P01A + \text{LP40}®$.

Ces tensions ont ainsi été tracées pour chaque densité de courant et pour chaque séparateur, Figure 2.33.

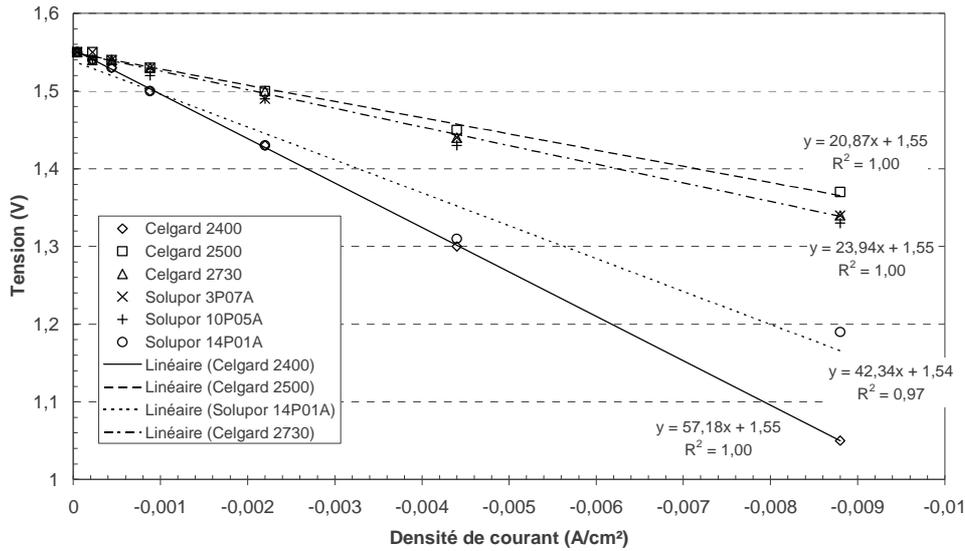


Figure 2.33 : Tensions de plateau de la réduction de $Li_4Ti_5O_{12}$ tracées en fonction de la densité de courant pour les six séparateurs commerciaux.

Pour chaque séparateur, nous pouvons vérifier que la diminution de la tension de plateau suit la loi d'Ohm dans tous les cas. Lorsque l'accumulateur est en décharge, c'est à dire lors de la réduction de $Li_4Ti_5O_{12}$, sa tension s'exprime suivant la relation (2.6) [Dia 96] :

$$U = U_{I=0} + \Pi_c - \Pi_a - \sum RI \quad (2.6)$$

$U_{I=0}$ est la tension de l'accumulateur à courant nul, sa force électromotrice (fem), Π_c et Π_a sont respectivement les surtensions de polarisations interfaciales des électrodes positives et négatives, et $\sum RI$ représente la somme des chutes ohmiques dues à l'électrolyte, aux électrodes et aux contacts. L'ordonnée à l'origine pour tous les accumulateurs est égale au potentiel de réduction du titanate à 1,55 V. Le Tableau 2.17 récapitule les résistances obtenues à partir des pentes de régressions linéaires ainsi que les résistances dues aux séparateurs associés à l'électrolyte.

	Celgard® 2400	Celgard® 2500	Celgard® 2730	Solupor® 3P07A	Solupor® 10P05A	Solupor® 14P01A
Résistance d'accumulateur (ohms)	37,2	13,5	15,6	15,8	16,2	27,5
Résistance LP40® + séparateur (ohms)	2,1	2,2	1,7	1,3	1,6	3,6

Tableau 2.17 : Résistances des accumulateurs déduites de la loi d'Ohm et résistances des séparateurs associés au LP40®.

Les résistances dues aux électrolytes sont faibles par rapport aux résistances déterminées : typiquement, elles représentent 6 à 16% de la résistance totale de l'accumulateur (cf. Tableau 2.17). Les résistances élevées obtenues sont sans doute liées au film de passivation présent sur le lithium métallique, ainsi qu'aux différents contacts présents dans le système. De plus, à cause des forts régimes utilisés pour cette étude, la surface du lithium est fortement modifiée par la formation de dendrites [Ors 99]. Les chutes ohmiques observées ne sont donc pas caractéristiques du séparateur utilisé.

En corrigeant du facteur ohmique les tensions de la Figure 2.31, nous pouvons retracer les courbes de tension en fonction du temps pour les six séparateurs, Figure 2.34.

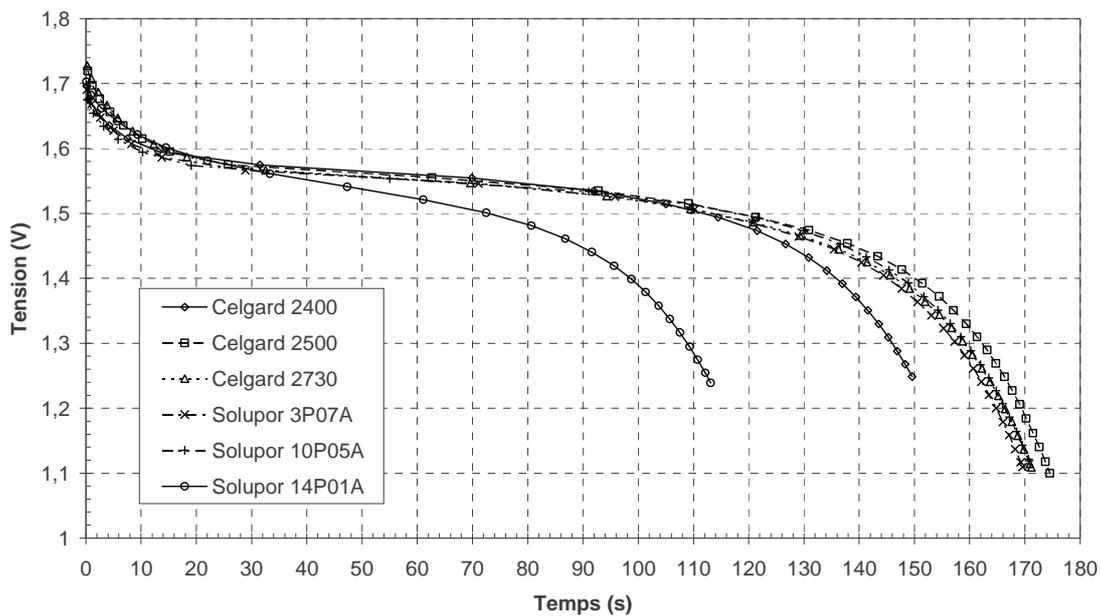


Figure 2.34 : Courbes de tension corrigées de la chute ohmique lors de la réduction de $Li_4Ti_5O_{12}$ à $10C$ ($-4,4 mA.cm^{-2}$) pour les trois séparateurs Celgard® et les trois Solupor®. Electrolyte : LP40®.

La tension initiale des six courbes est égale à 1,7 V. La différence observée entre les capacités chargées peut être alors attribuée au comportement électrochimique des séparateurs. Par exemple, l'accumulateur utilisant le Solupor® 14P01A présente un comportement nettement moins bon que celui des autres accumulateurs avec des phénomènes de surtension intervenant beaucoup plus rapidement. Le Solupor® 14P01A n'est donc pas adapté à une utilisation en charge ou décharge rapide dans les accumulateurs Li-ion. Les séparateurs Celgard® 2500 et 2730, Solupor® 3P07A et 10P05A présentent de meilleures performances.

2.3.1.2.4 Effet du facteur $N_M \cdot e$

Les performances électrochimiques ont été comparées aux caractéristiques physico-chimiques obtenues sur les séparateurs : porosités, nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman. Pour cela, comme le suggère le protocole de tests des séparateurs pour accumulateurs défini par l'USABC [Net], le produit du nombre de MacMullin N_M par l'épaisseur e des séparateurs a été utilisé. En effet, ce produit s'apparente par définition à la résistance de l'électrolyte associé au séparateur. Mais contrairement à la résistance, il permet d'être spécifique à chaque séparateur en s'affranchissant de l'électrolyte utilisé. En traçant la capacité spécifique de réduction de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en fonction de $N_M \cdot e$ pour les régimes à 10C et 20C (Figure 2.35), ce produit s'est donc révélé être représentatif des résultats en charge rapide.

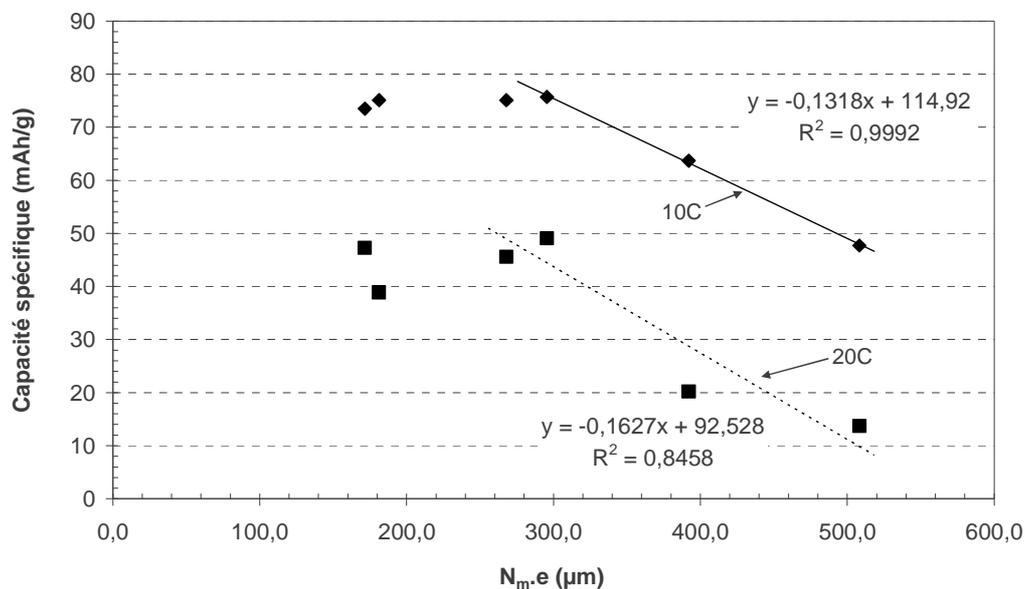


Figure 2.35 : Capacités spécifiques en fonction de $N_M \cdot e$ pour deux régimes de réduction de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 10C (◆) ($-4,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) et 20C (■) ($-8,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Lorsque $N_M \cdot e$ est inférieur à $300 \mu\text{m}$, le séparateur ne semble pas influencer la capacité à haut régime. En revanche, au dessus de cette valeur, la perte de capacité semble suivre une loi linéaire fonction de $N_M \cdot e$. La pente est plus importante pour les charges à 20C. La limitation due au séparateur est donc plus visible quand le régime de charge augmente. Si seul le séparateur était limitant, nous aurions pu nous attendre à voir les autres points suivre ces comportements linéaires. Or ce n'est pas le cas. Nous pouvons donc supposer que la limitation en charge rapide n'est pas due aux séparateurs mais aux propriétés des électrodes.

Ces premiers tests en accumulateurs Lithium ont permis de montrer que le séparateur a bien un effet sur les capacités chargées à fort régime de charge. Si pour les deux séparateurs Celgard® 2400 et Solupor® 14P01A les performances sont limitées, celles des autres séparateurs semblent équivalentes. Toutefois, le lithium métallique induit des résistances internes élevées dues au passage des forts courants et peut dissimuler certains effets négatifs. Afin de s'affranchir de ces perturbations, les séparateurs ont alors été étudiés en accumulateurs Li-ion $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ adaptés aux charges rapides.

2.3.2 Test en accumulateurs lithium-ion $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Les tests de cyclage ont été réalisés sur des piles bouton $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, l'électrode à base de LiMn_2O_4 étant systématiquement en large excès par rapport à celle de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, le comportement électrochimique du spinelle à très haut régime étant limité par rapport à celui du titanate lithié, son utilisation en excès ne devrait pas perturber les tests comparatifs de cyclage appliqués aux différents séparateurs commerciaux.

2.3.2.1 Protocole

Les essais sont réalisés sur un banc multivoies Arbin®. Les compositions des électrodes négative et positive sont données respectivement Tableau 2.18 et Tableau 2.19.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Super P	Fibres de carbones	PVdF	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Capacité ($\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)
82%	6%	6%	6%	20	48,8	0,4

*Tableau 2.18 : Composition de l'électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
Les compositions sont données en % massique.*

La composition utilisée pour l'électrode négative est optimisée pour travailler à fort régime, elle est fine, poreuse mais présente une faible capacité surfacique. L'ajout de fibres de carbone dans la formulation permet d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode.

2. Evaluation de séparateurs commerciaux dans les systèmes à charge rapide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

LiMn_2O_4	Printex X2	Fibres de carbones	PVdF	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Capacité (mAh.cm^{-2})
82%	6%	6%	6%	80	36,4	1,7

Tableau 2.19 : Composition de l'électrode positive à base de LiMn_2O_4 .
Les compositions sont données en % massique.

La composition de l'électrode positive est sensiblement la même que celle de la négative, le graphite Super P étant remplacé par du Printex X2, suite à une étude d'optimisation des formulations d'électrodes. L'épaisseur et la capacité surfacique de l'électrode positive sont beaucoup plus élevées que celles de l'électrode négative mais la porosité est plus faible.

L'électrolyte LP30® de Merck a été utilisé pour tous les accumulateurs testés ici. Sa bonne conductivité et sa faible viscosité sont particulièrement indiquées avec l'utilisation de séparateurs poreux à base de polyoléfinés et pour les applications de puissance. Sa composition est : EC:DMC 1:1 en masse avec 1 mol.l^{-1} de LiPF_6 .

Le programme de test sur banc multivoies Arbin® est présenté en annexe B.

2.3.2.2 Résultats et interprétations

2.3.2.2.1 Profils de charge

Les profils de charge-décharge pour différentes densités de courant sont présentés Figure 2.36 pour un accumulateur utilisant le Celgard® 2500 comme séparateur. L'évolution de la tension de l'accumulateur en fonction du temps est donnée dans l'ordre : la charge, une période de relaxation, la décharge et une seconde période de relaxation.

Le passage de forts courants peut provoquer très rapidement des surtensions importantes aux bornes de l'accumulateur néfastes à la capacité chargée ou restituée. Ces courbes seront étudiées plus en détails lors des simulations de cas sur MODAL. L'exploitation des fichiers de cyclage permet de calculer et de tracer la capacité des accumulateurs aux différents régimes de charge, Figure 2.37.

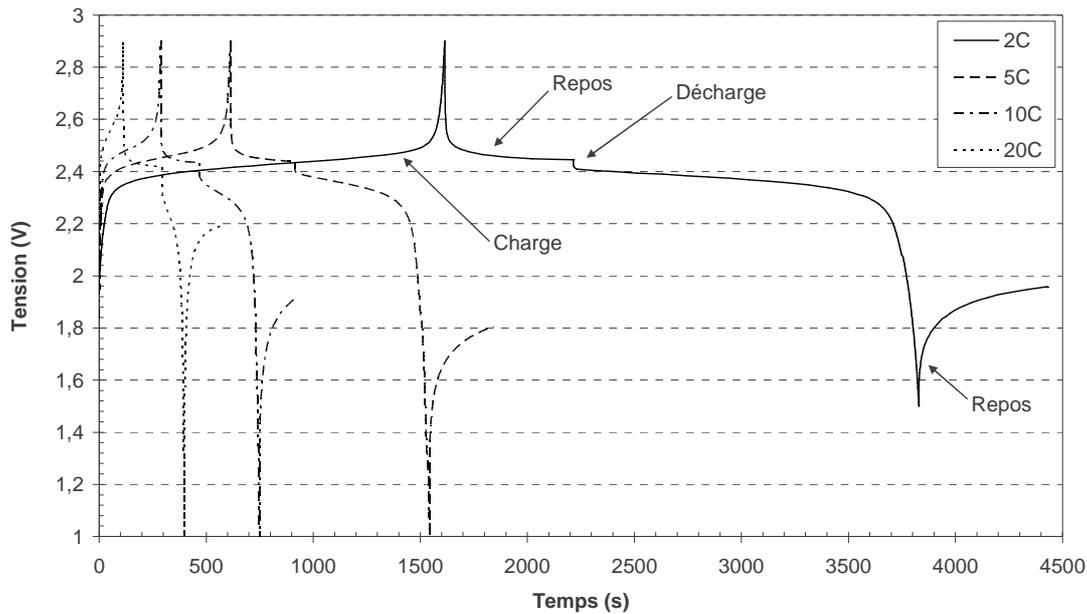


Figure 2.36 : Courbes de tension pour différents régimes de charge pour un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LP30}^{\text{®}} + \text{Celgard}^{\text{®}} 2500/\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

2.3.2.2.2 Courbes de capacité

Comme dans le cas des accumulateurs $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, les séparateurs Celgard[®] 2400 et Solupor[®] 14P01A donne les moins bonnes performances à 20C. En revanche, jusqu'à 10C, les performances sont globalement les mêmes pour tous les séparateurs. La perte de capacité en fonction du régime de charge est présentée sur la Figure 2.38. Les résultats sont normalisés par rapport à la capacité restituée à C/10.

Si les comportements jusqu'à 10C sont différents de ceux observés sur les accumulateurs lithium (Figure 2.28), à 20C, le classement des séparateurs selon leur performance reste le même.

En effet, les capacités obtenues aux forts régimes en accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sont bien supérieures à celles obtenues en piles bouton $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. L'hypothèse selon laquelle le film de passivation à la surface du lithium métallique ainsi que la formation de dendrites à la surface lors du passage de forts courants [Ors 99] limiteraient les performances des accumulateurs semble vérifiée. Une étude plus approfondie des profils de tension est nécessaire pour valider cette hypothèse et déterminer l'importance du rôle du séparateur sur les performances obtenues.

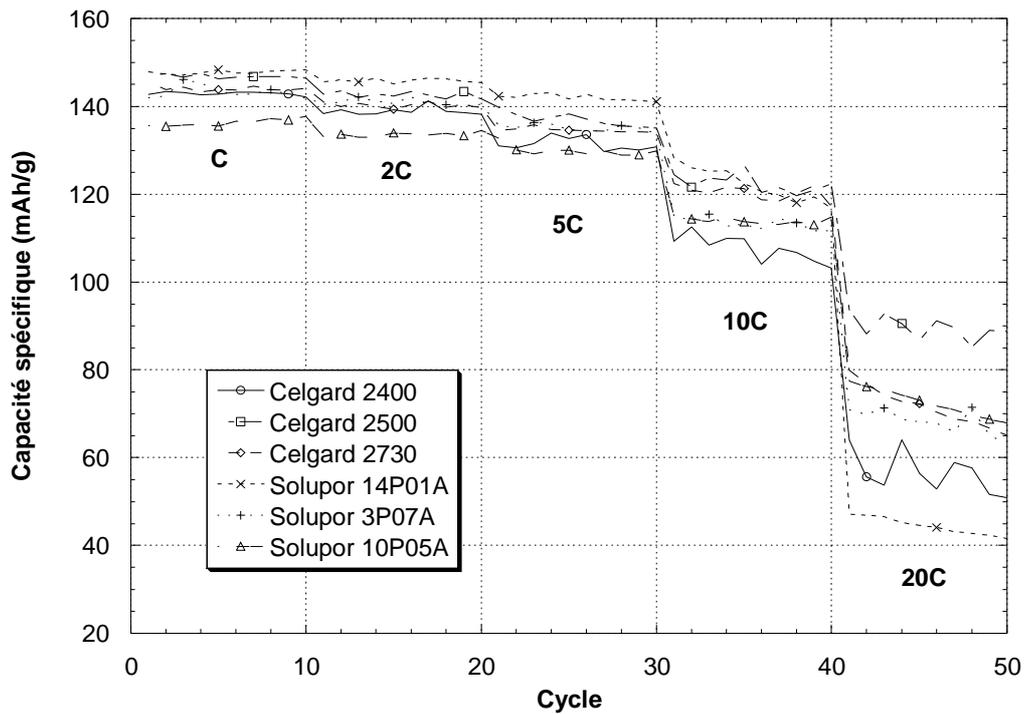


Figure 2.37 : Capacités spécifiques de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ suivant les différents régimes de charges pour les trois séparateurs Celgard® et les trois séparateurs Solupor®. Electrode positive LiMn_2O_4 , électrolyte LP30®.

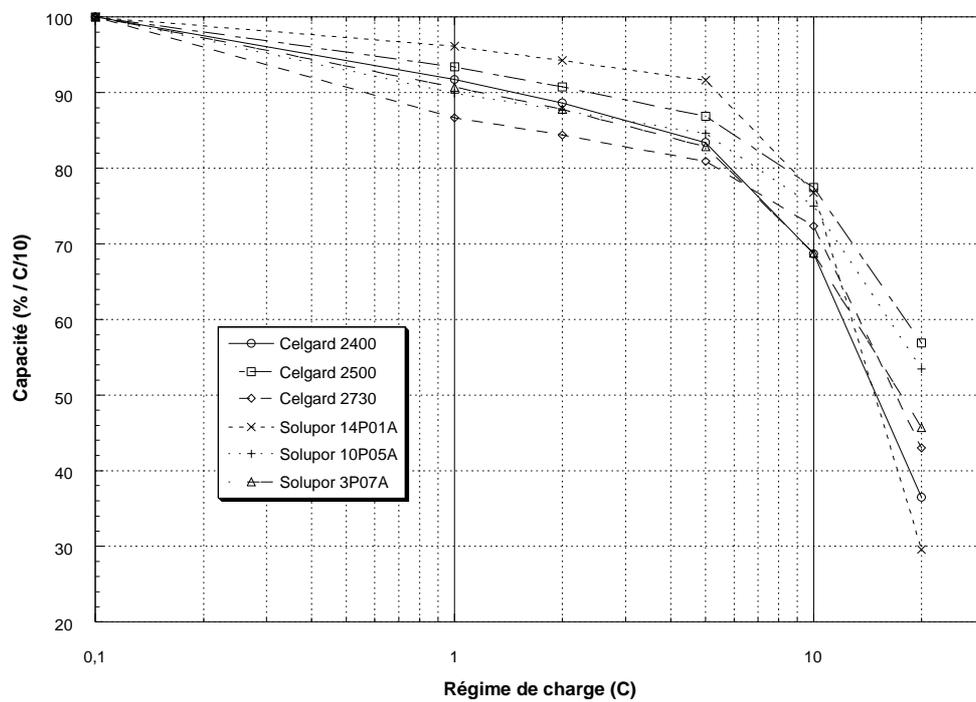


Figure 2.38 : Capacités des accumulateurs rapportées à la capacité à C/10 ($45 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction du régime de charge (échelle logarithmique) pour les séparateurs poreux Celgard® et Solupor®. Electrolyte LP30®.

2.3.2.2.3 Courbes de tension

La Figure 2.39 présente les courbes de tension pour un accumulateur utilisant le Celgard® 2500 comme séparateur poreux, pour différents régimes de charge.

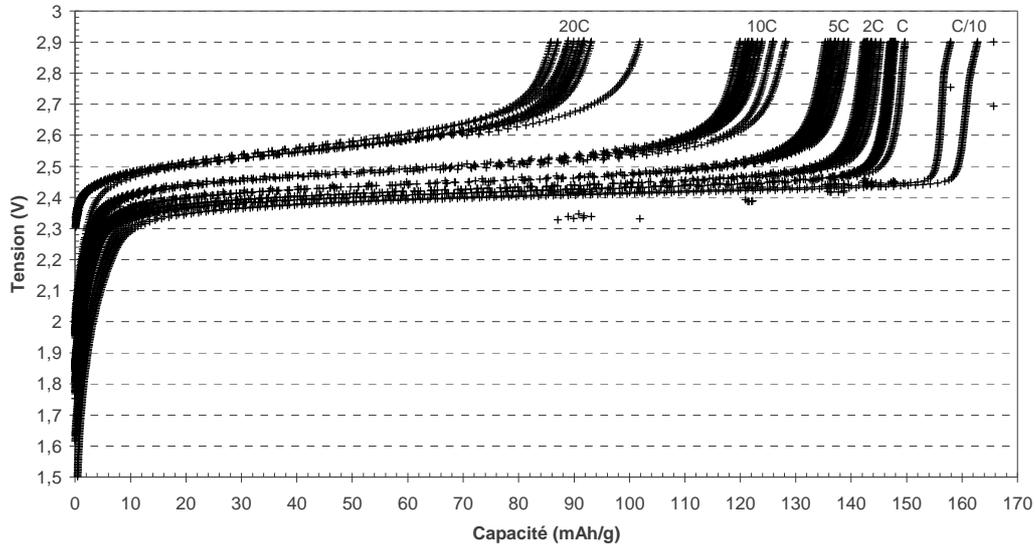


Figure 2.39 : Evolution des courbes de charge tension/capacité en fonction du régime pour le séparateur Celgard® 2500.

Les profils de tension à bas régime, 0,1C ($45 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), présentent un plateau à 2,41 V car le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est en défaut de 75% en capacité par rapport à LiMn_2O_4 . Le spinelle se trouve sur son premier plateau à 4 V vs Li^+/Li . Plus la densité de courant augmente et plus le plateau se réduit. Ce comportement est différent suivant le séparateur utilisé dans l'accumulateur. La Figure 2.40 présente les courbes de tension de la première charge à 20C des accumulateurs utilisant les différents séparateurs commerciaux.

Bien que les tensions de plateau soient voisines pour les trois Celgard®, ainsi que les Solupor® 3P07A et 10P05A, les phénomènes de surtension aux électrodes interviennent plus rapidement pour le Celgard® 2400 limitant ainsi la capacité chargée à 20C à $65 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ au lieu de plus de $100 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 60% de la capacité théorique, pour les autres. Le séparateur Solupor® 14P01A présente une tension plus grande due à la résistance interne de l'accumulateur.

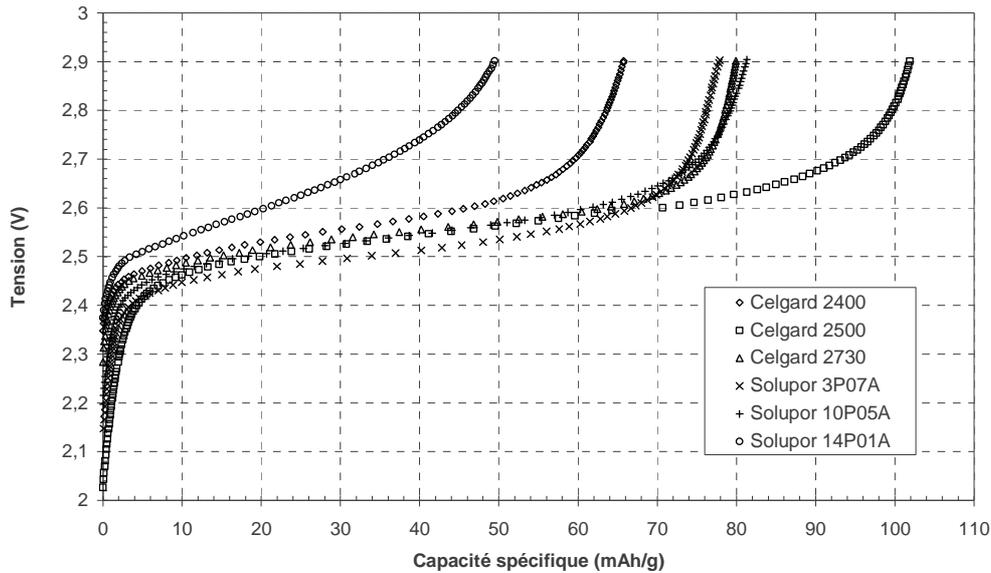


Figure 2.40 : Courbes de tension en fonction de la capacité spécifique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour les six séparateurs commerciaux à 20°C.

2.3.2.2.4 Influence de la résistance interne

Comme dans le cas des cellules $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (cf. §2.3.1.2.3), la tension de plateau déterminée à partir de la capacité différentielle a été représentée en fonction de la densité de courant, représentatif du comportement en charge (Figure 2.41 et Figure 2.42).

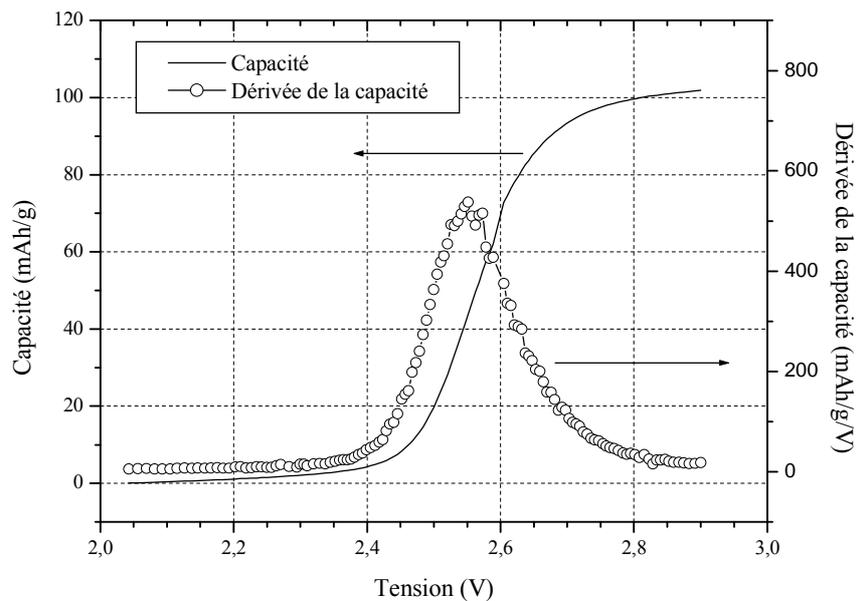


Figure 2.41 : Capacité (ligne) et dérivée de la capacité (ligne + points) en fonction de la tension pour une densité de courant de 8 mA.cm^{-2} (20°C) sur un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ + Celgard® 2500 + LP30®.

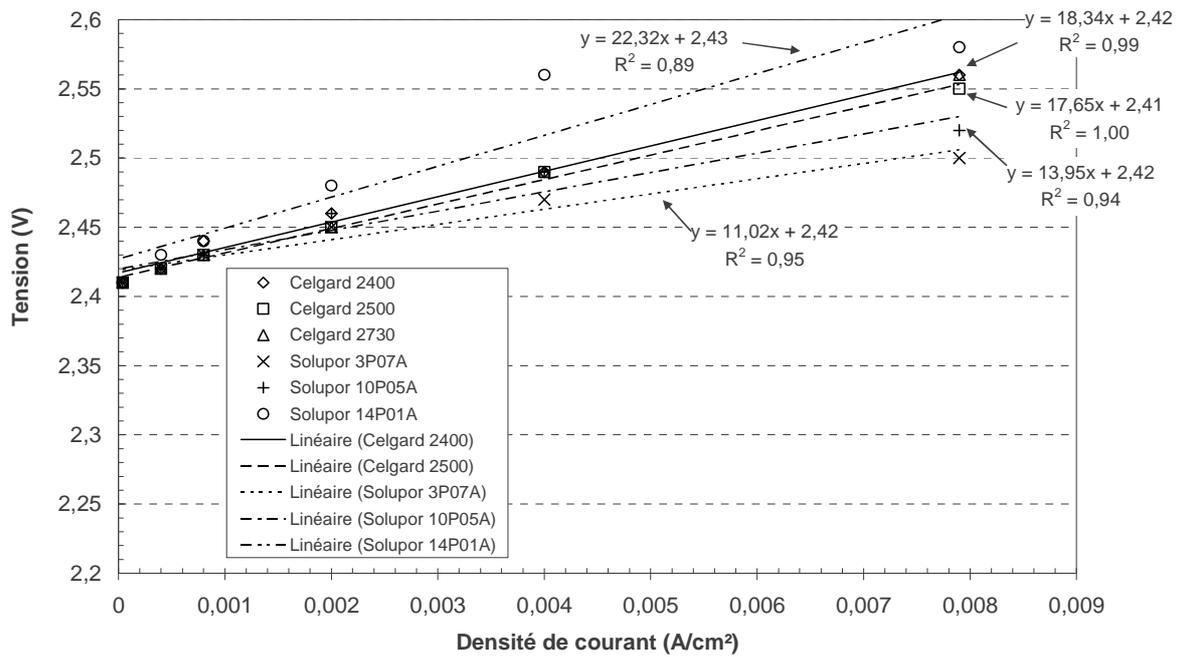


Figure 2.42 : Courbes des tensions de plateau des accumulateurs en fonction des densités de courants pour les six séparateurs.

La loi d'Ohm est vérifiée. Les tensions de plateau suivent bien une loi linéaire en fonction de la densité de courant, même si dans le cas du Solupor® 14P01A le coefficient de corrélation n'est que de 0,88, sans doute dû aux erreurs expérimentales. L'ordonnée à l'origine qui correspond à la tension nominale de l'accumulateur est égale à 2,42 V. Les résistances déduites des régressions linéaires sont données dans le Tableau 2.20.

Séparateur	Celgard® 2400	Celgard® 2500	Celgard® 2730	Solupor® 3P07A	Solupor® 10P05A	Solupor® 14P01A
Résistance (ohms)	11,9	11,5	12,2	7,2	9,1	14,5

Tableau 2.20 : Résistances des accumulateurs testés déduites de la loi d'Ohm.

Les résistances des accumulateurs varient du simple au double suivant les cas. La résistance due à l'électrolyte reste inférieure à 3 ohms, cas du Solupor® 14P01A, ce qui représente 20% au maximum de la résistance totale. Ces différences sont donc imputables aux résistances d'interface, résistance de transfert de charge, des fils, etc. Mais elles restent quand même moins importantes que pour les accumulateurs $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Les courbes de tension corrigées du facteur ohmique sont représentées Figure 2.43.

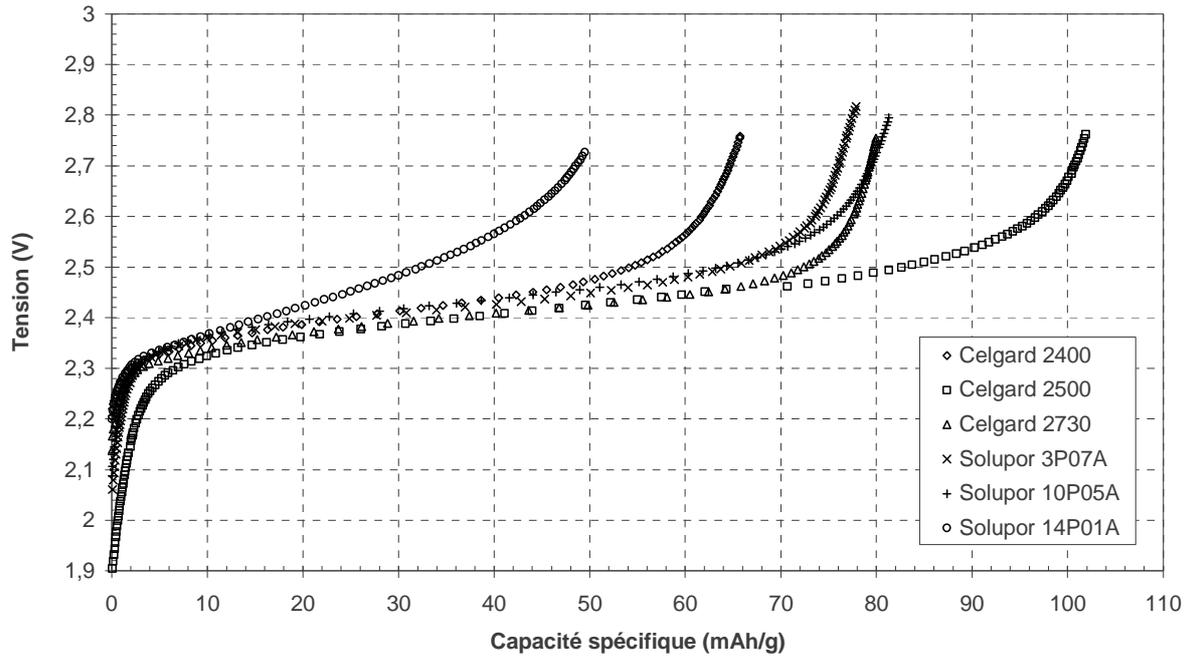


Figure 2.43 : Courbes de tension corrigées de la chute ohmique lors de la charge à 20C des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ pour les trois séparateurs Celgard® et les trois Solupor®. Electrolyte : LP30®.

Une telle correction apporte peu de modification. Pour les systèmes complets, la chute ohmique ne permet pas d'expliquer les divergences entre les accumulateurs. Des phénomènes de polarisation aux électrodes, d'appauvrissement en sel de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte peuvent sans doute expliquer les différences de comportement et les capacités notablement différentes obtenues pour les différents systèmes.

2.3.2.2.5 Effet du facteur $N_{M,e}$

Comme pour les accumulateurs lithium, nous avons mis en relation les propriétés des séparateurs et les performances obtenues en accumulateurs Li-ion. Encore une fois, le produit du nombre de MacMullin par l'épaisseur est celui qui semble être le plus corrélé avec les résultats. Ceci implique donc que la conductivité ionique conditionne notablement les performances obtenues lors de régimes de charge élevés en étant limitant par rapport aux performances des électrodes.

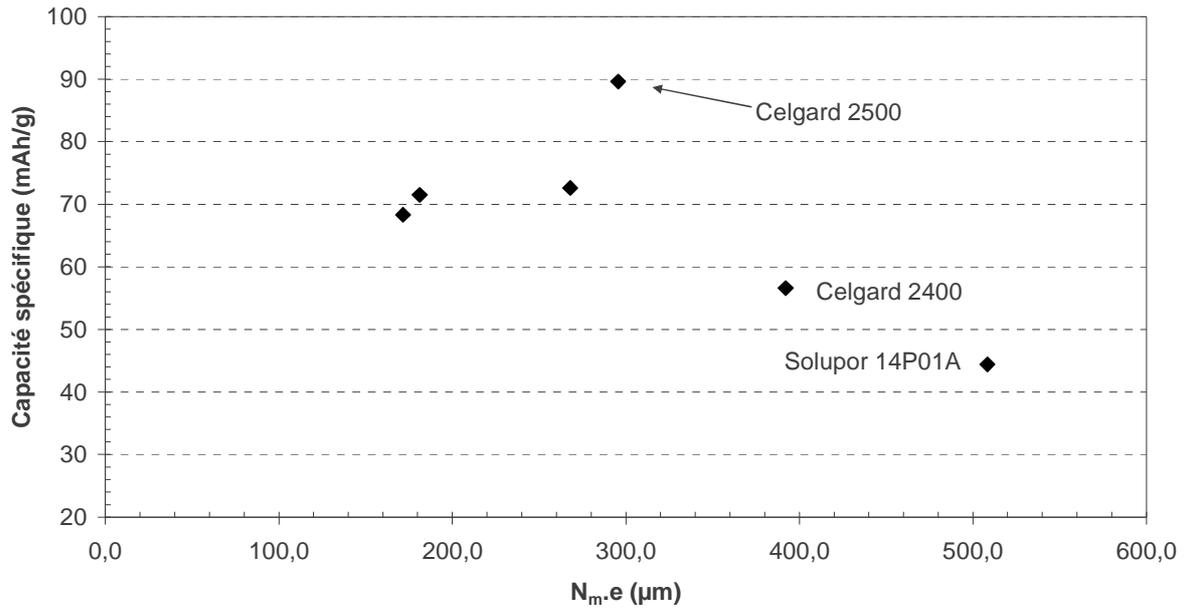


Figure 2.44 : Capacités spécifiques en fonction du produit du nombre de MacMullin avec l'épaisseur des séparateurs commerciaux Celgard® et Solupor® à 20C ($7,9 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Les trois séparateurs Celgard® 2730, Solupor® 3P07A et 10P05A ont des produits $N_{M.e}$ différents, tous inférieurs à $300 \mu\text{m}$, mais présentent des capacités de charge équivalentes. Ainsi, nous pouvons supposer que la limitation en charge rapide n'est pas due aux séparateurs mais aux électrodes. Pour $N_{M.e}$ supérieur à $300 \mu\text{m}$, les capacités chargées sont plus faibles. Les séparateurs Celgard® 2400 et Solupor® 14P01A, qui ont respectivement des produits égaux à $392 \mu\text{m}$ et $508 \mu\text{m}$, sont donc limitant par rapport aux électrodes pour les charges rapides. Le résultat obtenu avec le Celgard® 2500 semble être particulier par rapport aux trois autres résultats à 70 mAh.g^{-1} et n'a pas été observé lors des tests en accumulateurs $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Cette étude sera complétée dans le Chapitre 4 par la simulation des accumulateurs Li-ion en charge rapide.

En revanche, tout ce qui a été présenté est valable pour des électrodes dimensionnées pour les charges rapides, fines et poreuses, il reste à vérifier si ce comportement est le même pour les électrodes plus grammées.

2.3.2.3 Effet du grammage de l'électrode négative

Des tests de cyclage en puissance sur des électrodes négatives plus grammées en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été réalisés. La composition est la même que celle donnée Tableau 2.18 mais l'épaisseur d'enduction de l'encre est plus importante. Les caractéristiques de cette électrode sont données Tableau 2.21. Le même lot d'électrodes positives à base de LiMn_2O_4 a été utilisé, la composition est donnée Tableau 2.19.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Super P	Fibres	PVdF	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Capacité (mAh/cm^2)
82%	6%	6%	6%	77	50	1,6

Tableau 2.21 : Composition de l'électrode négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
Les compositions sont données en % massique.

Le même programme de test des accumulateurs Li-ion a été utilisé (annexe B). Seule la densité de courant appliquée a été modifiée pour s'adapter à la nouvelle capacité de l'électrode négative. Par exemple à 20C, la densité de courant est égale à $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les électrodes ayant une capacité surfacique de $0,4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, et $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour celles ayant une capacité de $1,6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Seuls deux séparateurs commerciaux ont été comparés dans ces conditions : le Celgard® 2400 qui est limitant pour une utilisation en charge rapide et le Celgard® 2500 qui est indiqué pour la puissance. Les résultats obtenus pour les quatre configurations sont présentés sur la Figure 2.45.

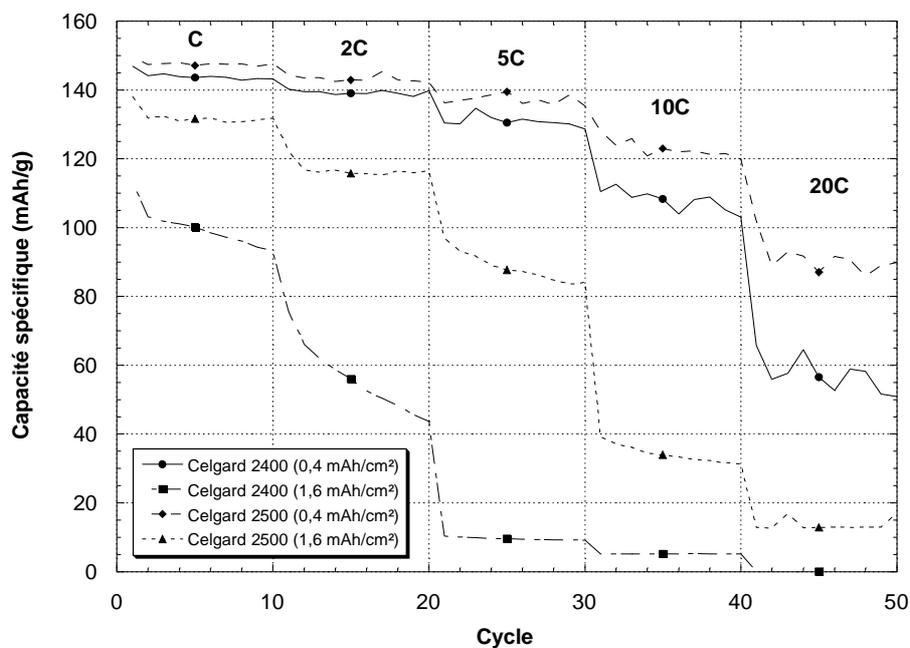


Figure 2.45 : Courbes de capacités spécifiques chargées en fonction des cycles pour différents régimes de charge/décharge. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x)/LP30® + séparateur/ LiMn_2O_4 ($1,8 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$), avec $x=0,4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ou $1,6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, séparateur = Celgard® 2400 ou Celgard® 2500.

L'effet du grammage est directement visible quelque soit le régime, sauf à C/10 où les propriétés sont indépendantes du grammage. Les performances aux forts régimes de charge s'en trouvent fortement diminuées avec un grammage 4,5 fois plus élevé. A 20C, la capacité chargée est nulle avec le Celgard® 2400. Ce résultat est à confronter au calcul du courant limite I_{lim} défini dans le Chapitre 1 [§1.4.2] et dont la relation est :

$$I_{\text{lim}} = \frac{FC_0 D_s \varepsilon}{\tau L (1 - t_+)} \quad (2.7)$$

où C_0 est la concentration initiale de l'électrolyte en sel de lithium, 1 mol.l^{-1} dans le cas du LP30®, τ est la tortuosité définie par Abraham [Abr 93] vue dans le Chapitre 1. D_s est le coefficient de diffusion du sel défini par la relation (2.8) en fonction des coefficients de diffusion de l'anion et du cation respectivement notés D_- et D_+ .

$$D_s = \frac{2D_- D_+}{D_- + D_+} \quad (2.8)$$

Ces deux coefficients ont été mesurés à température ambiante par RMN à gradient de champ pulsé sur l'électrolyte LP30®. Le coefficient de diffusion du ^7Li est égal à $2,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et celui du ^{19}F est égal à $4,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. D'où D_s est égal à $3,29 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On suppose ici que les coefficients des ions ne sont pas influencés par la matrice polymère, ce qui peut se concevoir du fait de l'absence d'interaction polymère/solvant. Le nombre de transport cationique t_+ se déduit de D_- et D_+ par la relation (2.9).

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (2.9)$$

D'où t_+ est égal à 0,40. Ce résultat est en accord avec les mesures réalisées par Capiglia et al. [Cap 99].

Le Tableau 2.22 présente les courants limites calculés pour les deux séparateurs Celgard® 2400 et 2500.

Séparateur	Porosité ε (%)	épaisseur L (μm)	Tortuosité	I limite (mA/cm^2)
2400	31	24	2,3	30
2500	53	23	2,6	47

Tableau 2.22 : Calcul des courants limites pour deux séparateurs Celgard®.

Le courant limite calculé pour l'électrolyte utilisant le Celgard® 2400 est bien inférieur à celui obtenu avec l'autre séparateur, expliquant en partie les performances médiocres obtenues.

A 20C, le courant de charge est de $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'électrode de capacité surfacique $1,6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Or, le courant limite, pour lequel la concentration en ions Li^+ s'annule à la surface de l'électrode négative, calculée pour le Celgard® 2400 égal à $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le courant limite semble atteint ce qui est en adéquation avec le comportement observé, à savoir une perte de capacité importante.

Même si les valeurs de courant limite semblent cohérentes avec les performances obtenues, elles doivent être considérées avec précaution. En effet, le calcul du courant limite fait intervenir la tortuosité (relation (2.7)) dont la détermination est étroitement liée au choix du modèle poreux utilisé.

2.4 Conclusion

Six séparateurs commerciaux ont été étudiés : trois séparateurs Celgard® et trois Solupor®. La structure poreuse a fait l'objet d'une attention particulière. Tandis que les Celgard® présentent une structure alvéolaire dont la taille des pores est inférieure à $0,2 \mu\text{m}$, les Solupor® ont une structure en réseau avec des tailles de pores allant de $0,3$ à $2,2 \mu\text{m}$ suivant le séparateur considéré. Cette différence d'architecture poreuse a une influence notable sur les propriétés mécaniques ainsi que sur leurs comportements électrochimiques. Les tests de traction ont montré l'anisotropie des structures. Les mesures de conductivité ionique des électrolytes liquides dans les séparateurs ont mis en évidence que le taux de porosité n'est pas seul responsable de la chute de conductivité ionique, l'interconnectivité des pores est aussi à prendre en considération pour évaluer son impact sur la conductivité.

Les séparateurs commerciaux caractérisés ont été intégrés dans deux systèmes électrochimiques : $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Pour le premier couple d'électrodes, quatre séparateurs ont montré des comportements similaires. Les capacités chargées en 3 minutes sont de l'ordre de $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ par rapport à la capacité spécifique du titanate lithié, ce qui représente 30% de la capacité théorique. Pour deux autres séparateurs, les Celgard® 2400 et Solupor® 14P01A, les capacités chargées sont bien en dessous de cette valeur.

Le deuxième couple d'électrodes permet de s'affranchir du film de passivation à la surface du lithium métallique qui induit de grandes résistances internes et limite les performances des accumulateurs. Les capacités chargées à 20C pour les quatre meilleures membranes sont alors comprises entre 70 et $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, c'est à dire 45 à 55% de la capacité obtenue à régime lent. Les séparateurs Celgard® 2400 et Solupor® 14P01A présentent toujours de faibles capacités chargées.

2. Evaluation de séparateurs commerciaux dans les systèmes à charge rapide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Les résultats obtenus en accumulateurs Li-ion lors des charges rapides ont pu être corrélés aux caractéristiques physiques et électrochimiques mesurées précédemment. Le coefficient de perméabilité gazeuse et le produit du nombre de MacMullin par l'épaisseur des séparateurs se sont révélés être de bons indicateurs des performances en accumulateurs. Ainsi, s'il est d'usage de diminuer au maximum l'épaisseur des séparateurs pour réduire la résistance ionique de l'accumulateur, une approche plus globale prenant en compte l'épaisseur mais aussi la structure poreuse permet d'obtenir de bonnes performances électrochimiques.

3 Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide

Le comportement électrochimique des accumulateurs Li-ion basés sur la technologie actuelle du CEA a été étudié dans le chapitre précédent en présence des séparateurs commerciaux. Ces accumulateurs utilisent le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisé dans le laboratoire pour l'électrode négative, et le spinelle LiMn_2O_4 commercial pour la positive. Cette architecture est particulièrement intéressante pour les applications peu gourmandes en énergie mais qui demandent des temps de charge très rapides, typiquement inférieurs à 3 minutes.

Les résultats du chapitre précédent ont montré l'influence notable du séparateur utilisé sur les performances des accumulateurs. Fort de ce résultat, nous avons donc décidé de développer nos propres membranes afin de les adapter au mieux à la technologie de puissance et d'en améliorer la sécurité. Dans cette optique, le poly(fluorure de vinylidène), PVdF, et le poly(fluorure de vinylidène) co poly(hexafluorure de propylène), PVdF-HFP, ont été sélectionnés. Ces deux polymères présentent, en effet, les propriétés nécessaires pour être utilisés en accumulateurs Li-ion : stabilité électrochimique, compatibilité avec les électrolytes liquides et les matériaux d'électrodes. D'autre part, le PVdF a déjà été utilisé de nombreuses fois pour fabriquer des membranes de filtration et d'ultrafiltration, d'où une bonne connaissance sur sa mise en œuvre.

Dans un premier temps, nous verrons les propriétés en solution du PVdF à travers un rappel sur la thermodynamique des mélanges polymère/solvant mais aussi polymère/solvant/non-solvant. Dans un second temps, nous présenterons les études préliminaires effectuées sur quelques membranes réalisées par inversion de phase à base de PVdF et leur utilisation en accumulateurs Li-ion. Enfin, nous présenterons le plan d'expériences réalisé sur la mise en œuvre des membranes en PVdF et PVdF-HFP afin d'optimiser leur architecture pour les accumulateurs Li-ion à charge rapide.

3.1 Bibliographie : interactions polymère-solvant et inversion de phase

L'étude bibliographique réalisée ici est l'occasion d'une part de donner les principes thermodynamiques qui régissent les solutions polymère/solvant, et d'autre part d'appréhender la relation existante entre ces principes et la mise en œuvre des polymères pour réaliser des

membranes poreuses. Nous traiterons plus particulièrement du procédé d'inversion de phase par immersion, utilisé pour réaliser nos membranes. En effet, cette technique permet d'obtenir une grande variété d'architectures poreuses, symétriques ou non, parmi lesquelles il est possible de trouver la mieux adaptée au besoin. Cependant, afin d'accéder aux résultats escomptés, une connaissance poussée des interactions entre les différents composants mis en jeu, le polymère, le solvant et le non-solvant est requise. La thermodynamique des solutions de polymères est un des outils privilégiés de prédiction des comportements. Toutefois, la seule étude de la théorie des mélanges ne permet pas de rendre compte de tous les processus mis en jeu au cours du phénomène d'inversion de phase, notamment dans le cas du PVdF qui est semi-cristallin. Cette propriété introduit d'autres mécanismes de formation des membranes qui auront un impact sur l'architecture des membranes réalisées.

3.1.1 Solubilité des polymères

La thermodynamique des mélanges passe par l'étude de la variation de l'enthalpie libre du système défini par les composants mis en jeu. La connaissance de cette grandeur permet de prévoir la stabilité du mélange formé.

3.1.1.1 Enthalpie libre de mélange

La variation d'enthalpie libre ΔG_M , ou enthalpie libre de mélange, résultant du mélange de n_1 moles du corps pur 1 et n_2 moles du corps pur 2 de potentiels G_1^0 et G_2^0 est définie par :

$$\Delta G_M = G - (n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0) \quad (3.1)$$

Avec G l'enthalpie libre du mélange. D'autre part, la variation d'enthalpie libre de mélange ΔG_M est définie par la variation d'enthalpie ΔH_M qui caractérise l'énergie du système et la variation d'entropie ΔS_M qui caractérise son désordre :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (3.2)$$

Pour un processus spontané et irréversible, la variation de l'enthalpie libre est négative, à pression et température constante, en vertu du deuxième principe de la thermodynamique énoncé par Carnot et Clausius. Si la variation est nulle, le système est à l'équilibre.

Dans le cas des solutions idéales, le mélange des deux espèces est sans effet thermique, ce qui entraîne une enthalpie de mélange ΔH_M nulle. L'enthalpie libre du mélange binaire est alors donnée par l'équation (3.3).

$$\Delta G_M = -T\Delta S_M \quad (3.3)$$

Or l'entropie de mélange ΔS_M est égale à [Hil 64] :

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.4)$$

où les indices représentent les deux composés, n_i est le nombre de moles de l'espèce i et x_i sa fraction molaire. Il découle des équations (3.3) et (3.4) l'expression de l'enthalpie de mélange :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 \quad (3.5)$$

Dans le cas plus général des solutions réelles, l'enthalpie de mélange ΔH_M peut s'exprimer en fonction des paramètres de solubilité δ_i introduits par Hildebrand et Scott se basant sur un comportement de mélange de type solution régulière entre des composants apolaires [Hil 64] :

$$\Delta H_M = V_M \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.6)$$

Avec :

$$V_M = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0 \quad (3.7)$$

ϕ_i représente la fraction volumique du corps i , V_i^0 son volume molaire. Le paramètre de solubilité δ_i de l'espèce i est défini par Hildebrand comme étant la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion :

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_{vap,i}}{V_i^0} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

$\Delta E_{vap,i}$ est l'énergie de vaporisation qui caractérise l'interaction entre les molécules de la même espèce.

Une telle expression de l'enthalpie de mélange implique qu'elle est toujours positive, c'est à dire qu'il y a absorption de chaleur lors du mélange, il est endothermique.

Il découle des expressions (3.2), (3.4) et (3.6), celle générale de l'enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G_M = V_M \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.9)$$

3.1.1.2 Théorie de Flory-Huggins

L'étude de la solubilité des polymères passe par la détermination de l'enthalpie libre de mélange (3.2). Flory et Huggins ont développé les calculs pour des chaînes isomoléculaires et sans

ramifications. S'il n'y a pas d'échange de chaleur au moment du mélange polymère/solvant, l'enthalpie libre de mélange peut s'écrire suivant la relation (3.3). L'entropie de mélange déterminée dans la théorie du réseau liquide quasi cristallin de Flory et Huggins est donnée par l'expression (3.10) [Flo 53].

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (3.10)$$

Les indices représentent le solvant (1) et le polymère (2). Les φ_i sont les fractions volumiques telles que $\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2}$, $\varphi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2}$ et $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. x est le rapport des volumes molaires

$x = V_2^0 / V_1^0$. Il représente donc le nombre de molécules de solvant dont le volume total est égal au volume d'une chaîne de polymère. Dans le cas des mélanges non idéaux réels, Flory et Huggins ont proposé une expression de l'enthalpie en introduisant un paramètre adimensionnel dit paramètre d'interaction polymère/solvant χ_{12} [Flo 53] :

$$\Delta H_M = RT n_1 \varphi_2 \chi_{12} \quad (3.11)$$

Hildebrand et Scott ont supposé que le terme ΔH_M est faible devant l'énergie d'agitation thermique à la température considérée. De ce fait, l'existence d'interactions ne perturbe pas l'ordonnement des molécules de solvant et de polymère. Ainsi, l'expression de l'entropie ΔS_M pour les mélanges athermiques peut être reprise. C'est l'hypothèse des solutions régulières [Hil 64]. D'où :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi_{12} \quad (3.12)$$

D'après les expressions (3.6) et (3.12), on en déduit celle du paramètre d'interaction en fonction des paramètres de solubilité :

$$\chi_{12} = \frac{V_1^0}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (3.13)$$

Le terme $(\delta_2 - \delta_1)^2$ représente l'énergie d'interaction caractéristique du couple solvant/polymère. χ_{12} peut être obtenu par des techniques physico-chimiques telles que l'osmométrie ou la diffusion de la lumière à partir du second coefficient du Viriel A_2 qui peut s'exprimer suivant la relation (3.14) [Flo 53b, Lut 91].

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{(V_2^0)^2}{V_1^0} F(X) \quad (3.14)$$

Pour les petites valeurs de X , la fonction $F(X)$ a pour expression :

$$F(X) = 1 - \frac{X}{2^{3/2} 2!} + \frac{X^2}{3^{3/2} 3!} \quad (3.15)$$

avec X s'écrivant [Flo 53c] :

$$X = 2(\alpha^2 - 1) \quad (3.16)$$

Où α est le coefficient d'expansion des chaînes dans un solvant tel que [Flo 53d, Per] :

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \left(\langle r^2 \rangle_0 \right) \quad (3.17)$$

$\langle r^2 \rangle$ est la distance quadratique moyenne entre les extrémités de la chaîne dans un solvant quelconque et $\langle r^2 \rangle_0$ est la distance quadratique moyenne dans les conditions Θ . D'après la théorie de Flory et Kringbaum, il existe en effet une température Θ à laquelle les chaînes de polymère présentent une conformation non perturbée par la présence des molécules d'un solvant appelé solvant Θ [Flo 53]. Celui-ci est un mauvais solvant du polymère.

Mais suivant les techniques utilisées et les couples polymère/solvant étudiés, les mesures ne sont pas toujours en accord avec ce modèle et sous-estiment le paramètre d'interaction [Hil 64]. Guggenheim propose de façon empirique que le paramètre d'interaction polymère/solvant soit composé d'un terme enthalpique et d'un terme entropique qui supprime alors l'hypothèse de solutions régulières :

$$\chi_{12} = \chi_H + \chi_S \quad (3.18)$$

χ_H est le paramètre d'interaction entre le solvant et le polymère qui représente la contribution enthalpique, il est semblable au paramètre original de Flory-Huggins, et χ_S est la contribution entropique de mélange qui traduit le phénomène de volume libre [Hil 64]. Dans le cas du PVdF, il est suggéré de prendre à 0,34 comme valeur pour χ_S [Bla 64].

3.1.1.3 Paramètres de Hansen

Suite au travail réalisé par Hildebrand et Scott sur le paramètre de solubilité et les solutions régulières, Hansen introduit une approche tridimensionnelle du paramètre de solubilité [Han 67] en prenant en compte les liaisons hydrogènes et les effets de polarité entre le polymère et les molécules de solvant. En effet, si la théorie d'Hildebrand permet de prévoir la solubilité pour des composés apolaires, les résultats obtenus avec des polymères polaires tel que le PVdF sont décevants.

Ainsi, le calcul du paramètre d'interaction de Hansen passe par la détermination de plusieurs termes :

- le paramètre de dispersion δ_d qui rend compte des forces de dispersion de London,
- le paramètre polaire δ_p qui caractérise les interactions dipôle-dipôle,
- le paramètre δ_h concernant les liaisons hydrogènes.

L'énergie de vaporisation totale du corps i est alors égale à :

$$\frac{\Delta E_i}{V_i^0} = \frac{\Delta E_{di} + \Delta E_{pi} + \Delta E_{hi}}{V_i^0} \quad (3.19)$$

D'où d'après la relation (3.8) :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3.20)$$

La zone de miscibilité sera déterminée dans un espace tridimensionnel d'axes $(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$. Hansen a déterminé de manière empirique que chaque polymère présente dans ce système d'axes une zone de miscibilité qui s'apparente à une sphère ou une ellipsoïde. Les solvants se trouvant dans la sphère sont des bons solvants du polymère, ceux se situant sur la sphère sont des solvants latents et ceux en dehors de la sphère sont des non-solvants. Le rayon de la sphère de solubilité est défini par :

$$R_{12} = \left[a(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + b(\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + b(\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \right]^{1/2} \quad (3.21)$$

Empiriquement, les valeurs $a=4$ et $b=1$ sont généralement utilisées mais Hansen et al. [Han] conseillent de prendre plutôt $a=1$ et $b=0,25$. Des essais réalisés sur le Viton [Zel 93] semblent montrer que les valeurs a et b sont en fait dépendantes de la nature chimique du solvant.

Ainsi, χ_{12} peut se déduire de R_{12} par les relations (3.18) et (3.21) :

$$\chi_{12} = 0,34 + \frac{V_1^0}{RT} R_{12}^2 \quad (3.22)$$

De nombreuses tables existent avec les différents paramètres afin de prévoir le comportement des mélanges [Bra 89].

3.1.1.4 Miscibilité polymère-solvant

Si le paramètre R_{12} permet de prévoir la solubilité des polymères dans les solvants, l'étude de l'enthalpie libre de mélange des solutions reste nécessaire à la compréhension des phénomènes mis en jeu. La condition nécessaire de miscibilité entre le solvant et le polymère est que l'enthalpie libre de mélange ΔG_M soit négative.

Pour prévoir la miscibilité, on calcule la variation du potentiel chimique du solvant en dérivant l'équation (3.12) par rapport à n_1 :

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2 \quad (3.23)$$

Lorsque χ_{12} reste inférieur à une valeur critique χ_{crit} , définie par la relation (3.24) [Flo 53e], le système est toujours miscible.

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} \quad (3.24)$$

En traçant l'opposé du potentiel chimique du solvant $\frac{-\Delta\mu_1}{RT}$ en fonction de la fraction volumique de polymère φ_2 , pour différents χ_{12} (Figure 3.1), il est possible de prévoir le comportement des mélanges polymère/solvant. Pour les petites valeurs de χ_{12} , le potentiel chimique du solvant est toujours décroissant ($\frac{-\Delta\mu_1}{RT}$ croissant) favorisant ainsi le mélange. En revanche, lorsque χ_{12} est supérieur à χ_{crit} , alors la courbe présente une inflexion suite à laquelle le potentiel chimique peut croître, ce qui défavorise le mélange. Pour le PVdF que nous avons utilisé, fourni par Solvay, $x=1610$ avec $V_1^0=36 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Bra 89] et $V_2^0=58200 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, donc $\chi_{crit}=0,525$, Figure 3.1.

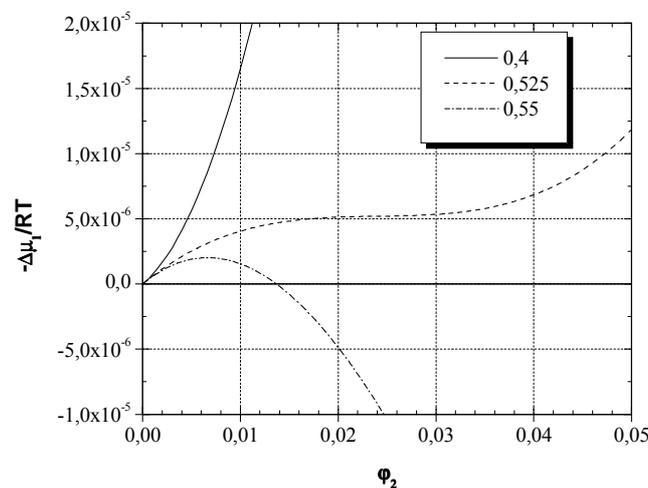


Figure 3.1 : Courbes des potentiels chimiques $\frac{-\Delta\mu_1}{RT}$ du solvant en fonction de la fraction volumique en polymère φ_2 pour différentes valeurs de χ_{12} . $\chi_{crit}=0,525$.

Pour les hautes masses molaires, χ_{crit} tend vers $1/2$. De l'analyse des potentiels chimiques ΔG_M est tracé en fonction de φ_2 suivant la relation (3.12).

Lorsque $\chi_{12} < \chi_{crit}$, la courbe de l'enthalpie libre du mélange a l'allure présentée Figure 3.2 à T donnée.

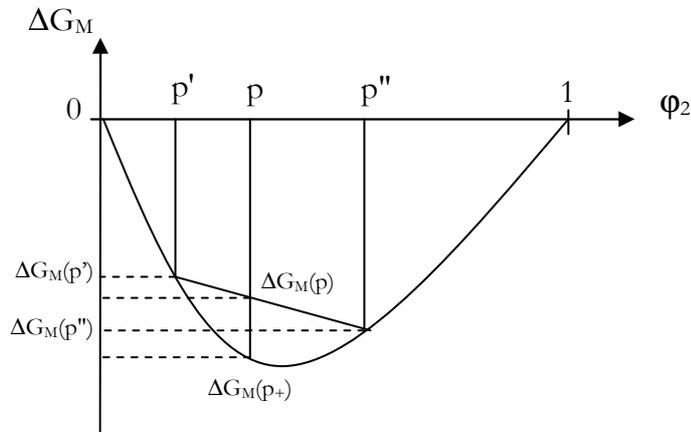


Figure 3.2 : Enthalpie libre de mélange en fonction de la fraction volumique de polymère lorsque $\chi_{12} < \chi_{crit}$.

Quelle que soit la composition du mélange, le système est miscible. En effet, si un mélange hypothétique de composition p se décompose en deux phases de compositions p' et p'' , l'enthalpie des deux phases $\Delta G_M(p)$ sera toujours supérieure à celle du mélange $\Delta G_M(p_+)$ ce qui est contraire au second principe de la thermodynamique.

Dans le cas où $\chi_{12} > \chi_{crit}$, la courbe d'enthalpie de mélange, à T donnée, présente une zone instable dite de démixtion, Figure 3.3.

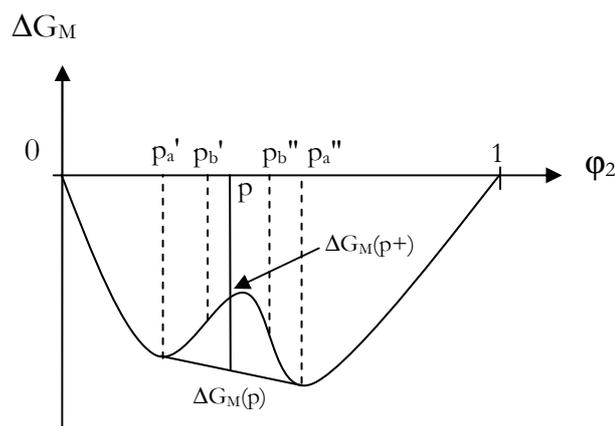


Figure 3.3 : Enthalpie libre de mélange en fonction de la fraction volumique de polymère lorsque $\chi_{12} > \chi_{crit}$.

Toutes les compositions comprises entre p'_a et p''_a donneront deux phases, une riche en polymère de composition p''_a et une pauvre de composition p'_a . En effet, ces deux phases présentent une enthalpie $\Delta G_M(p)$ totale inférieure à celle obtenue $\Delta G_M(p_+)$ si il n'y avait qu'une seule phase de composition p . L'égalité des potentiels chimiques des deux phases donne les compositions p'_a et p''_a . Toutefois, d'un point de vue cinétique, deux zones métastables peuvent exister. Elles sont délimitées par les compositions p'_a et p'_b d'une part, p''_b et p''_a d'autre part. Les compositions p'_b et p''_b correspondent aux points d'inflexion de l'enthalpie de mélange [Fon] :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \varphi_i^2} \right)_{p,T} = 0 \quad (3.25)$$

Cette équation permet de tracer la courbe dite spinodale dans un mélange binaire et de délimiter les aires métastables où les solutions sont thermodynamiquement instables mais le processus de séparation de phase est lent.

Ce diagramme de phase est valable pour une température donnée, il peut être reconstruit pour d'autres températures. En effet, les réactions de mélange sont endothermiques, ΔH_M est supposé positif, et sont donc favorisées pour les températures croissantes. Au contraire, lorsque la température diminue, les forces de répulsion entre les molécules de solvant et de polymère deviennent prépondérantes sur le gain apporté par l'entropie de mélange, entraînant alors sa démixtion. La température à laquelle survient la démixtion est appelée Upper Critical Solution Température (UCST) ou encore température critique de démixtion (T_c). Ainsi, à partir de tous les diagrammes d'enthalpie libre de mélange construits pour chaque température, il est possible de tracer un diagramme de stabilité de la solution en fonction de la température, Figure 3.4. La courbe binodale correspond aux compositions p'_a et p''_a pour chaque température, les compositions p'_b et p''_b correspondent à la courbe spinodale. Ces courbes délimitent les zones de miscibilité, de solution métastable, et de démixtion.

Un tel comportement est mis à profit pour réaliser des membranes par séparation de phase. Une solution stable de polymère est refroidie à une température inférieure à T_c . Suivant sa composition initiale, celle-ci pourra alors se trouver dans la zone de démixtion. La phase riche en polymère forme une matrice polymère poreuse dans laquelle se trouve le solvant qui est ensuite évaporé. Cette technique est appelée Thermal Induced Phase Separation (TIPS) [Van 96].

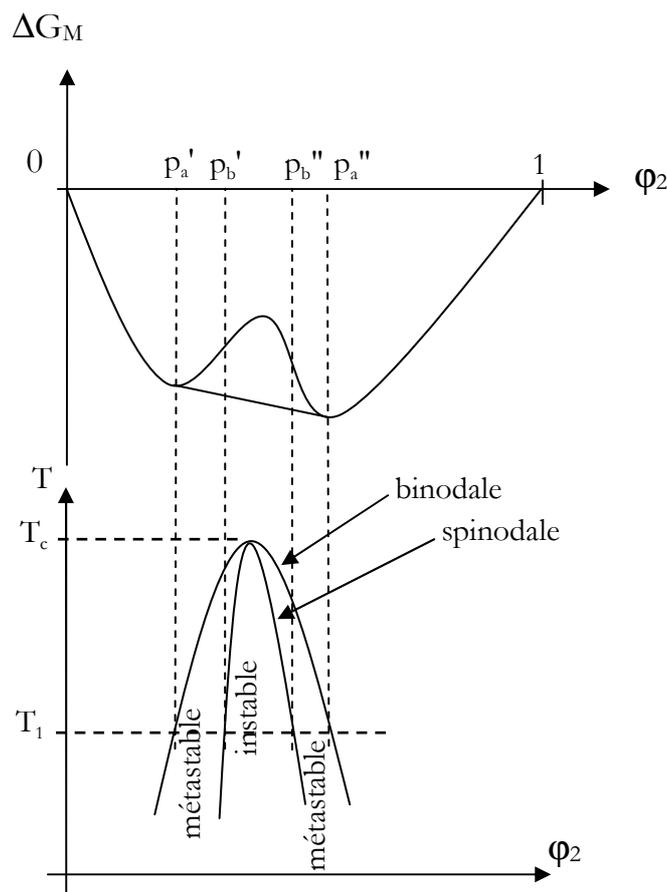


Figure 3.4 : Diagramme de démixtion en fonction de la température.

3.1.2 Les mélanges ternaires et l'inversion de phase

Nous avons vu dans l'étude bibliographique du Chapitre 1 [1.3.3.3.2.2] que deux techniques sont couramment utilisées pour fabriquer les membranes poreuses : l'inversion de phase par ajout d'un excès de non-solvant, miscible dans le solvant, à la solution polymère/solvant, appelée aussi inversion de phase par immersion, et l'inversion de phase par évaporation sélective d'un mélange polymère/solvant/non-solvant. Nous traiterons dans un premier temps l'inversion de phase par immersion que nous avons utilisé au cours de la thèse pour élaborer nos membranes PVdF. Puis, dans un second temps, nous évoquerons l'inversion de phase par évaporation.

3.1.2.1 Inversion de phase par immersion

Le processus d'inversion de phase pour la formation, entre autres, des membranes de filtration a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [Van 96]. La précipitation par

immersion est un processus complexe, considéré comme isotherme, mettant en jeu les interactions entre trois composants, le polymère, le solvant et le non-solvant, mais aussi des mécanismes de diffusion et de convection. Le schéma de la Figure 3.5 en présente le principe.

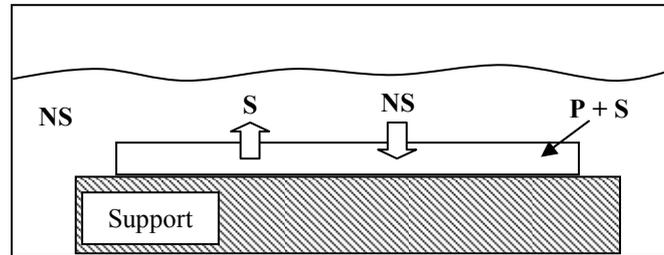


Figure 3.5 : Schéma de la précipitation d'une membrane par immersion. [Van 96]
P : polymère, S : solvant, NS : non-solvant.

Le polymère est d'abord dissous dans un de ses solvants. La solution est enduite sur un support pour ensuite être plongée dans un bain constitué d'un non-solvant du polymère. Un échange se met alors en place entre le solvant et le non-solvant. La solution de polymère se concentre en non-solvant jusqu'à précipiter.

Afin de pouvoir analyser les processus de formation des membranes et de prévoir leurs structures en fonction des constituants choisis, un modèle thermodynamique a été bâti sur l'enthalpie libre de mélange des solutions ternaires. L'enthalpie libre de mélange ΔG_M d'une telle solution est donnée par l'expression (3.26) [Flo 53f, Alt 82, Yil 86]. Contrairement à la théorie de Flory-Huggins qui utilise un paramètre d'interaction constant, cette expression fait intervenir les paramètres d'interactions g_{ij} entre les constituants qui dépendent de la composition.

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_3 \ln \varphi_3 + g_{12}(u_2)n_1\varphi_2 + g_{13}(\varphi_3)n_1\varphi_3 + g_{23}(\varphi_3)n_2\varphi_3 \quad (3.26)$$

Les indices font référence au non-solvant (1), au solvant (2) et au polymère (3). n_i est le nombre de moles de l'espèce i , φ_i sa fraction volumique. u_2 est donnée par $u_2 = \varphi_2 / (\varphi_1 + \varphi_2)$. g_{12} est le paramètre d'interaction solvant/non-solvant fonction de u_2 , g_{13} le paramètre d'interaction non-solvant/polymère et g_{23} celui de l'interaction solvant/polymère tous les deux fonctions de φ_3 . Les potentiels chimiques des espèces sont définis par :

$$\Delta \mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} (\Delta G_M)_{T,P,n_j} \quad (3.27)$$

La courbe binodale qui délimite la zone de miscibilité de celle de démixtion correspond à l'égalité des potentiels chimiques des constituants dans chacune des phases pure (α) et de mélange (β), ou encore la phase riche en polymère et celle diluée [Alt 82, Yil 86] :

$$\Delta\mu_i^\alpha = \Delta\mu_i^\beta \quad i=1,2,3 \quad (3.28)$$

De plus, la courbe spinodale qui sépare les mélanges ternaires NS-S-P métastables de ceux thermodynamiquement instables est décrite par l'équation suivante [Yil 86] :

$$G_{22}G_{33} = (G_{23})^2 \quad (3.29)$$

où :

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \quad (3.30)$$

Ces équations décrivent donc les diagrammes de phases ternaires isothermes pour les polymères amorphes. Les trois sommets du triangle de la Figure 3.6 représentent le polymère, le solvant et le non-solvant.

Dans le cas des polymères semi-cristallins tels que le PVdF ou les polyamides, Cheng et al. [Che 94] ont introduit une courbe de cristallisation isotherme qui décrit l'équilibre entre la phase amorphe solubilisée et la phase cristalline du polymère. Elle est décrite par l'égalité des potentiels chimiques du polymère dans les deux phases :

$$d\mu_\gamma = d\mu_\delta \quad (3.31)$$

γ et δ font référence respectivement à la phase cristalline et à la phase amorphe solubilisée. La courbe de cristallisation isotherme délimite une zone de gel dans le diagramme ternaire. Les cristallites jouent le rôle de nœuds de réticulation qui assurent la tenue mécanique du gel formé par la solubilisation des zones amorphes du polymère [Bot 88].

Par ces trois courbes, binodale, spinodale et de cristallisation isotherme, le diagramme ternaire isotherme du mélange polymère/solvant/non-solvant dans le cas d'un polymère semi-cristallin est représenté suivant la Figure 3.6.

La solution polymère, une fois dans le bain de coagulation, se concentre en non-solvant par interdiffusion entre le solvant et le non-solvant faisant alors entrer la composition dans la lacune de miscibilité liquide-liquide. Ce phénomène d'interdiffusion fait apparaître un paramètre cinétique additionnel aux équilibres thermodynamiques. Une fois dans cette zone, le mélange se sépare en deux phases, l'une riche en polymère et l'autre pauvre, dont la composition est donnée par la courbe binodale. La séparation de phase se poursuit jusqu'à atteindre un seuil de viscosité formant alors un gel. La structure de la membrane est figée.

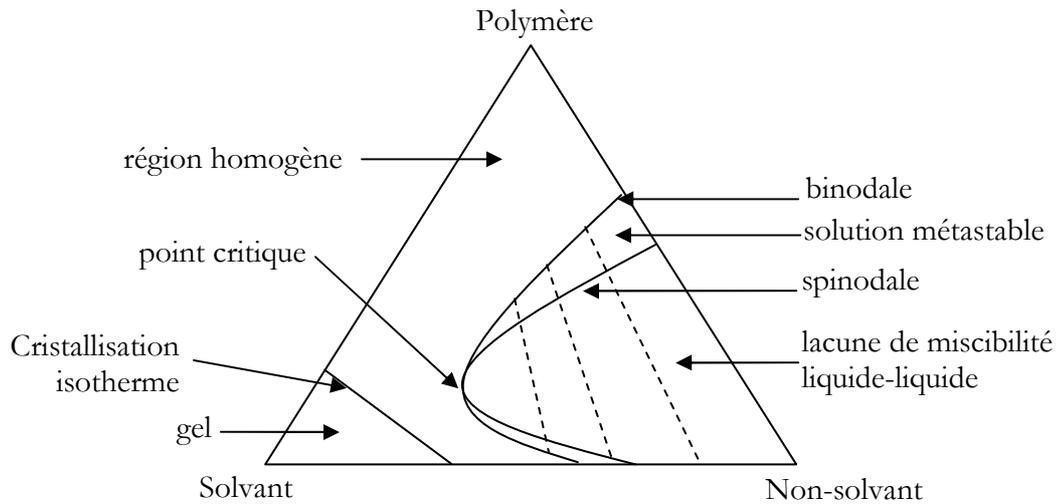


Figure 3.6 : Schéma d'un diagramme de phase ternaire isotherme d'un mélange polymère, solvant et non-solvant. [Yil 86, Che 84]

En vertu des principes régissant le diagramme ternaire, celui-ci dépend de la température. La zone de démixtion diminue lorsque la température augmente. La composition suit donc un chemin différent sur le diagramme en fonction de la température, changeant ainsi la structure de la membrane.

Mais en dehors de l'aspect thermodynamique, il semble que la cinétique de précipitation du polymère dans le non-solvant joue un rôle important dans la formation de la porosité de la membrane. En effet, Bottino et al. [Bot 91] ont travaillé sur la formation des membranes poreuses à base de PVdF par inversion de phase dans l'eau. Contrairement aux autres systèmes étudiés, ils ont mis en évidence que les propriétés thermodynamiques n'ont pas d'influence majeure sur la structure finale des membranes, seule la diffusion mutuelle entre le solvant et le non-solvant, qu'ils ont estimé à partir de l'équation de Wilke-Chang, semble contrôler le mécanisme de formation. De plus, Lin et al. [Lin 03] ont montré que si la cinétique de l'inversion de phase, déterminée par le choix du couple solvant/non-solvant, est rapide alors le processus de démixtion liquide-liquide est prédominant par rapport à celui de la cristallisation du polymère favorisé par une cinétique lente d'inversion.

3.1.2.2 Inversion de phase par évaporation sélective

Une autre technique utilisant l'inversion de phase est également employée pour les membranes poreuses. Elle passe par l'utilisation d'une solution homogène constituée du polymère, d'un solvant et d'un non-solvant. La composition est telle que ce mélange se trouve dans la zone de miscibilité. Cette solution est enduite puis évaporée. En choisissant un solvant plus volatil que le non-solvant, le solvant s'évapore en premier déplaçant ainsi la composition dans la zone de démixtion. On retrouve alors la même situation que pour l'inversion de phase par immersion.

3.2 Mise en œuvre des membranes à base de PVdF et caractéristiques physico-chimiques

Au cours de la thèse, nous avons choisi de travailler sur le PVdF et le PVdF-HFP pour réaliser les membranes poreuses adaptées à la technologie d'accumulateur Li-ion à charge rapide.

3.2.1 Choix des polymères

Les polymères choisis sont le poly(fluorure de vinylidène), PVdF, Solef® 6020 et le poly(fluorure de vinylidène)-co-poly(hexafluorure de propylène), PVdF-HFP, Solef® 21216 tous deux fournis par Solvay. Tous les polymères Solef® sont synthétisés par polymérisation en suspension. Le Solef® 6020 est un polymère à chaînes linéaires présentant peu de ramifications. Sa masse molaire moyenne en nombre M_n est de 103 000 g.mol⁻¹ et sa masse molaire moyenne en poids M_w est de 300 000 g.mol⁻¹. Ainsi, son indice de polymolécularité I_p , défini par le rapport M_w/M_n , est de 2,9. Le PVdF-HFP Solef® 21216 présente une distribution homogène de motifs HFP sur les chaînes de polymère, avec un taux voisin de 12% en masse. M_n est de 117 000 g.mol⁻¹ et M_w de 282 000 g.mol⁻¹. L'indice de polymolécularité est donc de 2,4 [Solv].

3.2.2 Choix du couple solvant/non-solvant

Afin de choisir les solvants et non-solvants pour réaliser les inversions de phase, nous avons dressé le Tableau 3.1. A partir des paramètres de solubilité tirés de la bibliographie [Bot 88, Bou 98], nous avons calculé les rayons d'interaction R_{12} (3.21) entre le PVdF et différents

3. Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide

solvants usuels, ainsi que les paramètres d'interactions suivant la relation (3.22). Les solvants sont classés par R_{12} croissants.

Boudin et al. [Bou 98] ont déterminé expérimentalement que le plus mauvais solvant latent du PVdF est le carbonate de propylène (PC). Le rayon d'interaction PVdF/PC, R_{12} , est égal à 4,7. Tous les solvants extérieurs à cette sphère sont donc des non-solvants du PVdF. Ceci est confirmé par le fait que l'eau et tous les alcools sont des non-solvants du PVdF [Bra 89]. On pourra toutefois constater que pour certains d'entre eux, le n-butanol et le pentanol notamment, les rayons d'interaction sont proches de celui de la sphère de solubilité.

Polymère et Solvants	Volume molaire [cm ³ /mol]	δ_d [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_p [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ_h [(J/cm ³) ^{1/2}]	δ [(J/cm ³) ^{1/2}]	R_{12}	χ_{12}
PVdF		17,2	12,5	9,2	23,2	0	-
NMP	96,5	18	12,3	7,2	23,0	1,3	0,40
Acétone	74	15,5	10,4	7	19,9	2,3	0,50
Acrylonitrile	67,1	16,4	17,4	6,8	24,9	2,8	0,56
γ -BL	76,8	19	16,6	7,4	26,3	2,9	0,60
THF	81,7	16,8	5,7	8	19,5	3,5	0,74
Acétonitrile	52,6	15,3	18	6,1	24,4	3,7	0,63
DMC	85	15,63	5,1	9,69	19,2	4,0	0,90
Butan-2-ol	92	15,8	5,7	14,5	22,2	4,5	1,10
PC	85	20	18	4,1	27,2	4,7	1,09
Pentanol	109	16	4,5	13,9	21,7	4,8	1,35
n-Butanol	92	16	5,7	15,8	23,2	4,9	1,23
Butanol	91,5	16	5,7	15,8	23,2	4,9	1,22
DEC	121	16,6	3,1	6,1	18,0	5,0	1,55
Propan-2-ol	76,8	15,8	6,1	16,4	23,6	5,0	1,12
Propanol	75,2	16	6,8	17,4	24,6	5,1	1,14
Isobutanol	92,8	15,1	5,7	16	22,7	5,2	1,37
EC	66	19,4	21,7	5,1	29,6	5,5	1,14
Ethanol	58,5	15,8	8,8	19,4	26,5	5,6	1,08
Méthanol	40,7	15,1	12,3	22,3	29,6	6,9	1,12
Eau	18	15,5	16	42,4	47,9	16,8	2,38

Tableau 3.1 : Paramètres de solubilités, de Hansen, R_{12} (3.21) et χ_{12} (3.22) à température ambiante avec le PVdF pour différents solvants usuels classés par R_{12} croissants, la zone grisée représente les non-solvants.

[Bra 89, Bot 88, Bou 98, Sau 01]

L'étude menée par Bottino et al. [Bot 88] sur les paramètres de solubilité du PVdF a montré que parmi les 46 solvants testés, seuls 8 sont capables de solubiliser le PVdF. La N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) en fait partie, comme le prévoyait son rayon d'interaction avec le PVdF (Tableau 3.1). Nous l'avons choisi comme solvant pour réaliser les solutions de PVdF.

Le PVdF est insoluble dans tous les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques, les alcools et l'eau [Bra 89]. Le non-solvant utilisé doit être miscible avec le solvant de la solution de PVdF.

Trois non-solvants ont été testés pour l'inversion de phase à partir des enductions de PVdF/NMP : le pentanol, l'éthanol, et l'eau. Comme nous l'avons vu dans le Tableau 3.1, sur les trois non-solvants testés, le pentanol est le plus proche de l'enveloppe de la sphère de solubilité du PVdF, vient ensuite l'éthanol puis l'eau qui est le non-solvant le plus éloigné (Figure 3.7).

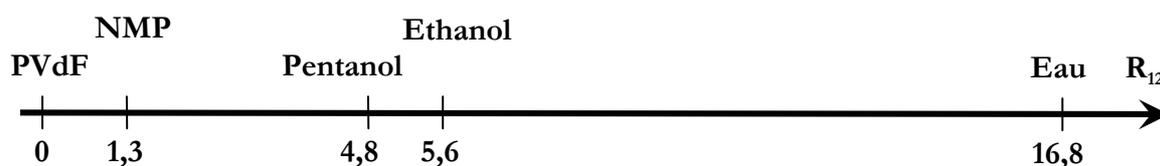


Figure 3.7 : Rayons de solubilité R_{12} (3.21) vis-à-vis du PVdF du solvant et des non-solvants étudiés.

3.2.3 Mode opératoire

Le polymère est dissous dans la NMP en flacon hermétique sous argon successivement sous agitation et à chaud. La solution est ensuite passée en bain d'ultrasons à 60°C afin de la dégazer. Une fois la solution prête, elle est enduite sur une plaque de verre à l'aide d'une table d'enduction et d'une racle. La hauteur de fente de la racle est réglable permettant d'obtenir différentes épaisseurs d'enduction. De plus, suivant la concentration de la solution enduite, la viscosité sera différente. Afin de limiter le fluage éventuel, la vitesse d'enduction est adaptée à la viscosité de la solution. Elle est généralement prise entre 5 et 10 mm/s. La plaque enduite est plongée dans un bain de coagulation constitué d'un non-solvant du PVdF suivant un angle d'environ 30° pour ensuite restée à l'horizontale. Différents temps d'immersion ont été testés. Le séchage de la membrane ainsi réalisée est effectué en étuve ventilée à 55°C. En suivant ce protocole, les membranes formées au cours de la coagulation adhèrent sur la plaque de verre pendant le séchage empêchant tout phénomène de retrait habituellement observé lors du séchage de ce type de membranes. Une fois sèches, elles sont décollées des plaques avec de l'éthanol puis séchées à nouveau.

3.2.4 Reproductibilité de la mise en œuvre

Les essais de reproductibilité de la mise en œuvre des membranes ont été réalisés sur l'homopolymère PVdF ainsi que sur le copolymère PVdF-HFP. Le processus d'inversion de

3. Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide

phase est complexe et fait intervenir beaucoup de paramètres justifiant une grande rigueur lors de l'élaboration des membranes, sous peine d'avoir des comportements très différents.

Deux solutions de PVdF et PVdF-HFP à 17% en masse dans la NMP ont été utilisées pour ces essais. Chaque solution est enduite à température ambiante sur une plaque de verre sèche à une vitesse de 10 mm/s et pour une épaisseur de racle de 500 μm . L'enduction est ensuite plongée dans un bac rempli d'éthanol anhydre pendant 10 minutes toujours à température ambiante. Enfin, la plaque est séchée en étuve ventilée à 55°C. Ce protocole a été suivi trois fois pour chaque solution. Les caractéristiques des membranes en PVdF obtenues sont présentées dans le Tableau 3.2.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Epaisseur (μm)	125 \pm 6	119 \pm 5	128 \pm 5
Porosité (%)	71 \pm 2	70 \pm 1	72 \pm 1

Tableau 3.2 : Essais de reproductibilité sur la mise en œuvre des membranes PVdF, épaisseurs et porosités.

Globalement, les trois membranes présentent les mêmes porosités et des épaisseurs quasiment identiques aux erreurs de mesures près. Les mêmes tendances sont observables pour les membranes de PVdF-HFP, Tableau 3.3.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Epaisseur (μm)	75 \pm 6	72 \pm 7	78 \pm 4
Porosité (%)	42 \pm 2	44 \pm 6	50 \pm 2

Tableau 3.3 : Essais de reproductibilité sur la mise en œuvre des membranes PVdF-HFP, épaisseurs et porosités.

Ces essais confirment que la mise en œuvre des membranes est reproductible pour les deux polymères avec une dispersion identique. Les épaisseurs et porosités données par la suite seront supposées avoir les mêmes écart-types.

La reproductibilité étant assurée, des essais ont été menés afin de cerner l'influence de différents paramètres tels que l'épaisseur d'enduction sur verre, la concentration de la solution de PVdF dans la NMP, ainsi que la nature du non-solvant du bain de coagulation et le temps d'immersion.

3.2.5 Epaisseurs d'enduction et concentrations des solutions de PVdF

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de l'enduction pour deux solutions de PVdF à 12 et 16,6% dans la NMP sur les porosités et épaisseurs des membranes obtenues. L'inversion de phase est réalisée dans l'éthanol pendant 10 minutes. La Figure 3.8 présente les résultats obtenus sur les épaisseurs des différentes membranes sèches en fonction de l'épaisseur d'enduction.

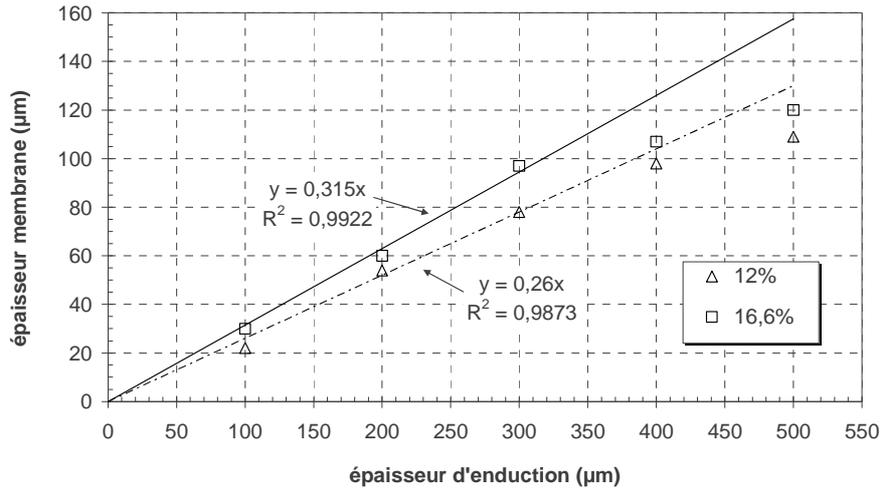


Figure 3.8 : Epaisseurs des membranes sèches en fonction des épaisseurs d'enduction pour deux solutions de concentrations différentes, 12 et 16,6% en masse, de PVdF dans la NMP.

Logiquement, les membranes obtenues avec la solution à 12% en PVdF présentent une épaisseur plus faible que pour la solution à 16,6%, la différence allant de 10 à 20 µm suivant l'épaisseur d'enduction. Pour les épaisseurs d'enduction comprises entre 100 et 300 µm, les épaisseurs des membranes sèches suivent une loi linéaire passant par l'origine. En revanche, pour les enductions de 400 et 500 µm, l'épaisseur des membranes ne suit plus cette loi, elles sont plus fines que prévues. Ce phénomène est probablement dû au fluage de la solution enduite sur le verre avant que l'inversion de phase n'ait lieu.

Les porosités des membranes sont présentées dans le Tableau 3.4.

Epaisseur d'enduction (µm)	100	200	300	400	500
Porosité membrane (solution à 12%)	76	81	81	80	77
Porosité membrane (solution à 16,6%)	74	76	76	73	75

Tableau 3.4 : Porosité des membranes obtenues à partir des solutions de PVdF à 12 et 16,6% dans la NMP pour différentes épaisseurs d'enduction.

L'épaisseur d'enduction ne semble pas influencer notablement la porosité dans la gamme d'épaisseurs étudiée. De plus, la différence de porosités semble suivre la différence de concentrations des solutions. Mais la porosité obtenue avec la solution la plus concentrée est systématiquement plus faible de 3 à 9%.

3.2.6 Effet de la nature du non-solvant

La même solution de PVdF à 16,6% dans la NMP a été utilisée pour tester les trois non-solvant : l'éthanol, le pentanol et l'eau. L'épaisseur d'enduction a été fixée à 300 μm . Les résultats obtenus pour les trois non-solvants sont présentés dans le Tableau 3.5.

Non-solvant	eau	éthanol	pentanol
Temps d'immersion (min.)	env. 1	10	10
Épaisseur de la membrane (μm)	118	97	45
Porosité de la membrane (%)	69	76	61

Tableau 3.5 : Caractéristiques des trois membranes obtenues dans trois non-solvants à partir d'une solution de PVdF à 16,6% dans la NMP. Épaisseur d'enduction = 300 μm .

Les épaisseurs et taux de porosité varient d'une membrane à l'autre. Toutefois, les différences sont plus importantes pour les épaisseurs que pour les porosités. La membrane formée dans le pentanol est beaucoup plus fine que celle formée dans l'éthanol. Aucune perte de matière dans le bain de coagulation n'est à mettre en cause. Seul le mécanisme d'inversion de phase est responsable de ces différences.

Afin de mieux visualiser l'influence du non-solvant sur la structure poreuse, nous avons réalisé des photos MEB des surfaces de chaque membrane, côté solution et côté verre, ainsi que dans leur épaisseur par cryofracture dans l'azote liquide ($T = -173^\circ\text{C} < T_g(\text{PVdF}) = -40^\circ\text{C}$). Les photos MEB (Figure 3.9 et Figure 3.10) révèlent que même si les membranes obtenues par inversion de phase dans l'éthanol et le pentanol présentent des épaisseurs et taux de porosité différents, leurs structures poreuses sont les mêmes en surface, ainsi que dans leur épaisseur (Figure 3.11).

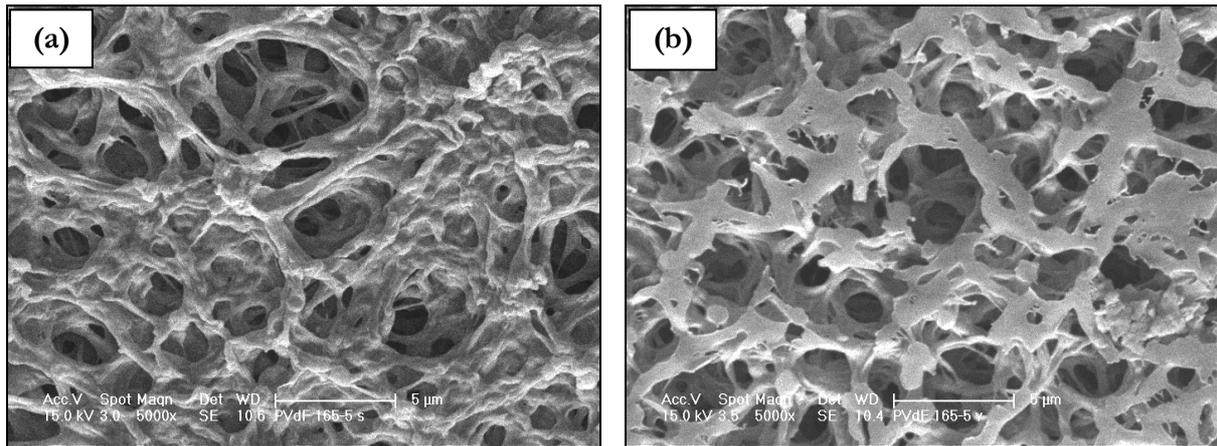


Figure 3.9 : Surface de la membrane PVdF obtenue par inversion de phase dans l'éthanol côté solution (a) et côté verre (b). MEB, grossissement $\times 5000$.

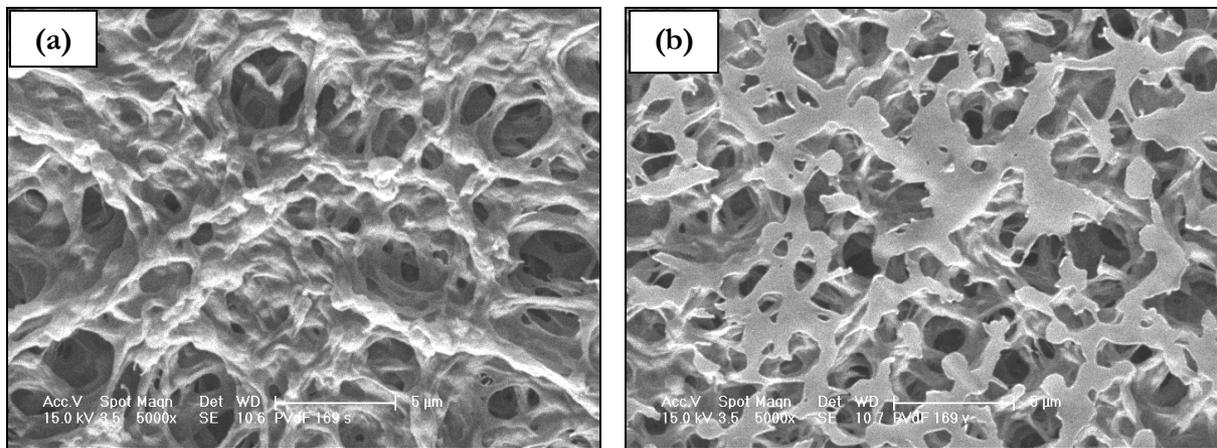


Figure 3.10 : Surface de la membrane PVdF obtenue par inversion de phase dans le pentanol côté solution (a) et côté verre (b). MEB, grossissement $\times 5000$.

La surface côté bain de coagulation présente une structure en réseau avec des pores en surface pouvant avoir des diamètres de $5 \mu\text{m}$. Côté verre, la structure est identique, même si les zones de contact avec le verre ont aplati la surface de la membrane et semblent réduire légèrement la porosité en surface.

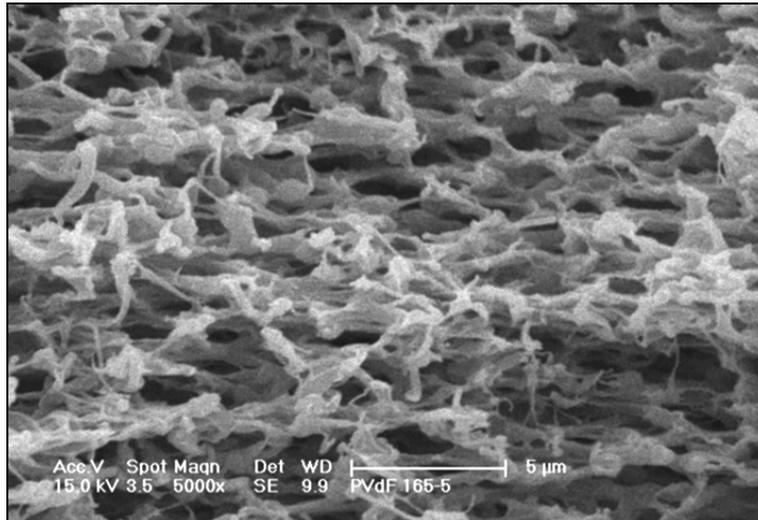


Figure 3.11 : Epaisseur de la membrane PVdF obtenue par inversion de phase dans l'éthanol. MEB, grossissement $\times 5000$.

L'épaisseur des membranes obtenues dans l'éthanol et le pentanol présente comme en surface une structure en réseau, sans porosité fermée. Ces structures similaires pour les deux solvants semblent corréler le fait que leurs rayons d'interaction avec le PVdF, R_{12} , sont relativement proches, 4,8 pour le pentanol et 5,6 pour l'éthanol. En revanche, l'eau a un rayon d'interaction avec le PVdF égal à 16,8, c'est le plus éloigné de tous les solvants. Or, les membranes obtenues par inversion de phase dans l'eau présentent une toute autre structure poreuse. Si les taux de porosité et épaisseurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les deux alcools, les morphologies en surface, Figure 3.12, et dans l'épaisseur, Figure 3.13, sont radicalement différentes.

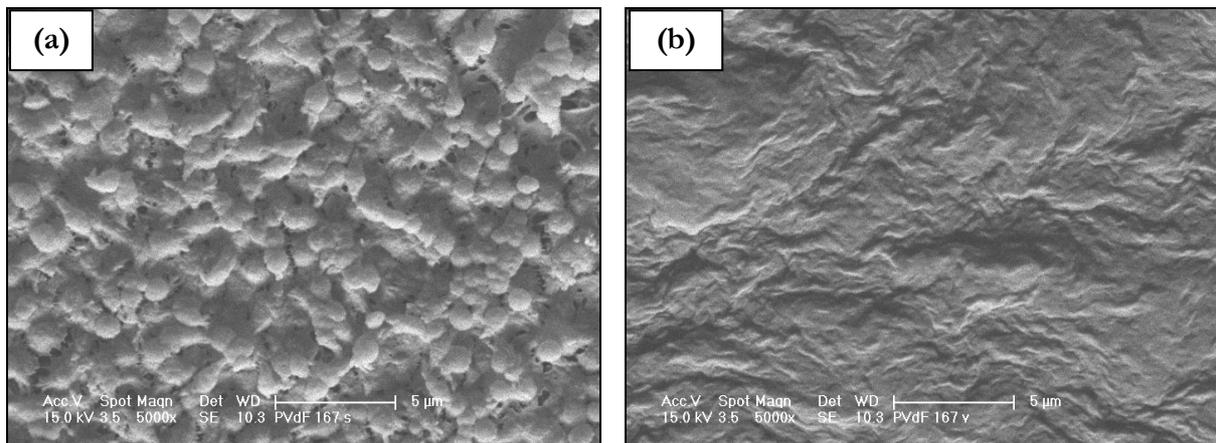


Figure 3.12 : Surface de la membrane PVdF obtenue par inversion de phase dans l'eau côté solution (a) et côté verre (b). MEB, grossissement $\times 5000$.

Les deux surfaces, côté bain de coagulation et côté verre, présentent une peau qui peut être nuisible aux applications en accumulateurs Li-ion. En effet, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, la conductivité du gel est négligeable ($10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) par rapport à celle du liquide. Ainsi, la peau en surface limiterait trop la conductivité du système pour la puissance. La rugosité est différente pour les deux côtés de la membrane. Côté bain, elle présente des globules, alors que côté verre, elle semble relativement lisse mais n'a visiblement pas été en contact avec la plaque de verre comme dans le cas des alcools. La formation rapide de la membrane dans l'eau a entraîné son décollement quasi immédiat de la plaque de verre.

De plus, la photo de l'épaisseur de la membrane (Figure 3.13) révèle une structure fortement anisotrope formée côté bain de grands vides appelés en anglais « macrovoids », ou encore pores en doigt de gant, et d'une couche poreuse relativement homogène du côté de la plaque de verre.

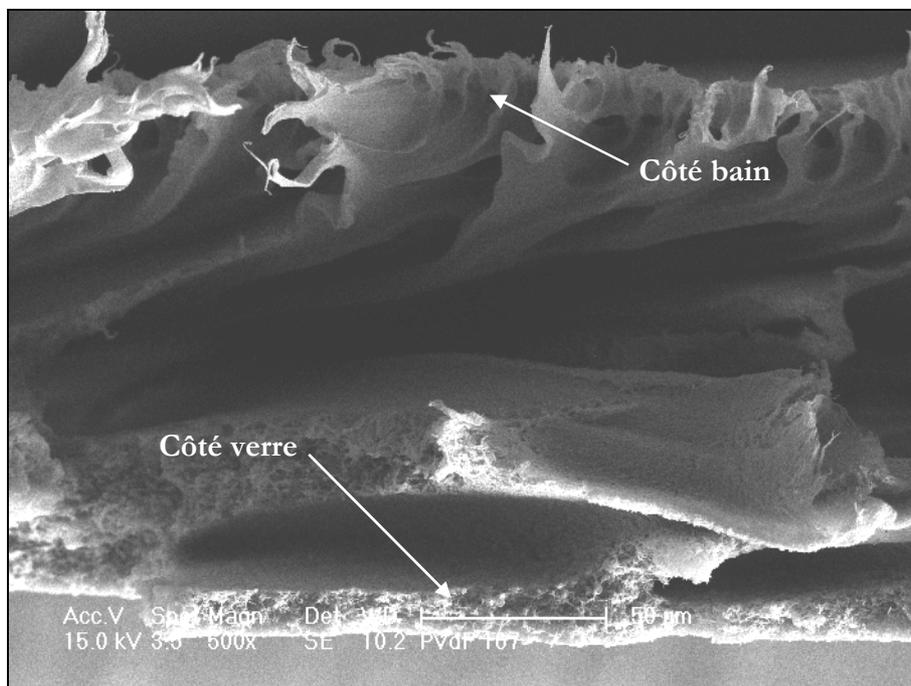


Figure 3.13 : Epaisseur de la membrane PVdF obtenue par inversion de phase dans l'eau. Mise en évidence de « macrovoids ». MEB, grossissement $\times 500$.

Une telle architecture semble être le fruit d'un processus de démixtion liquide-liquide contrairement aux autres structures obtenues avec les alcools dont le processus de formation est plutôt lié à un phénomène mixte associant démixtion liquide-liquide et cristallisation comme le suggèrent Lin et al. [Lin 04]. Ainsi, pendant l'inversion de phase, il y a compétition entre la démixtion liquide-liquide et la cristallisation du PVdF. Nous pouvons supposer que le taux de

crystallinité du polymère sera différent suivant la vitesse de formation de la membrane (cf. paragraphe 3.2.8).

Les deux processus présentent respectivement deux aspects, cinétique et thermodynamique. L'aspect cinétique des phénomènes de démixtion liquide-liquide ou liquide-solide (cristallisation) est fortement lié à l'interdiffusion entre le solvant et le non-solvant. Une interdiffusion rapide engendre une démixtion elle aussi rapide qui est à l'origine des peaux et « macrovoids » [Bot 91]. Ainsi, les architectures poreuses obtenues sont en adéquation avec les temps de formations observés, très rapides dans l'eau, moins de 1 minute, contre environ 5 minutes et plus dans les deux alcools.

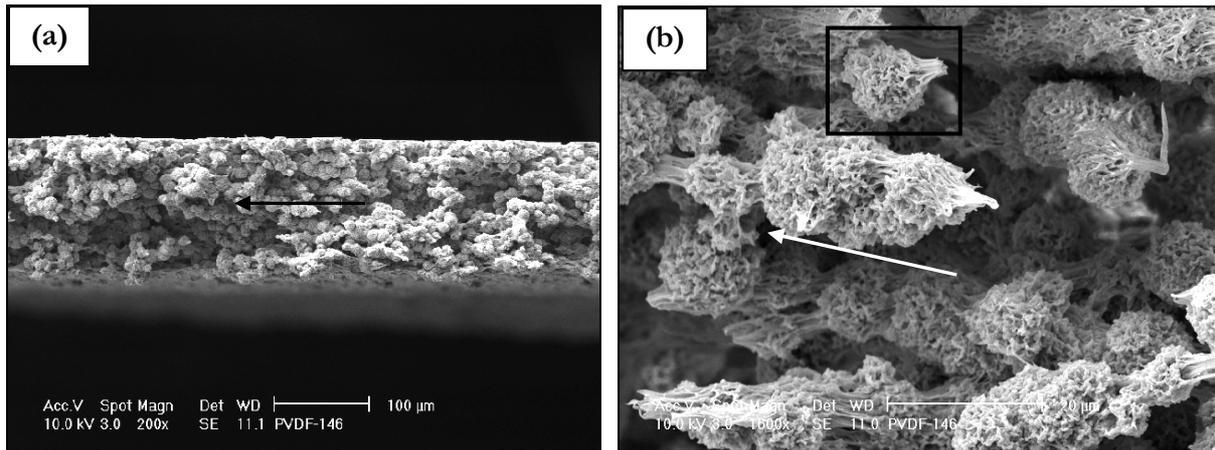
3.2.7 Temps d'inversion de phase

Afin de confirmer l'influence de la cinétique de l'inversion de phase sur la structure poreuse du PVdF, il était intéressant de faire varier le temps d'immersion dans le bain de non-solvant. Deux solutions ont été testées : une solution de PVdF à 16,6% en masse dans la NMP, ainsi qu'une solution de PVdF-HFP à 17% en masse dans la NMP. L'épaisseur d'enduction a été fixée à 300 μm . L'éthanol a été choisi comme non-solvant. La température de séchage est de 55°C en étuve ventilée. Pour un temps d'immersion de 2 minutes, les membranes obtenues sont denses et fines. Pour 5 minutes d'immersion, elles sont hétérogènes. Et enfin pour 10 minutes, les résultats ont été présentés précédemment, les membranes ont une structure poreuse homogène. Ces résultats indiquent une cinétique relativement lente des phénomènes de démixtion dans l'éthanol.

3.2.8 Mécanisme de cristallisation, cas particulier des sphérulites

Nous avons montré précédemment que les membranes PVdF obtenues par inversion de phase dans l'éthanol ont une structure poreuse en forme de réseau. Dans certains cas, cette structure peut être accompagnée de formations particulières comme le montre les Figures 3.14.

La membrane en PVdF présentée a été réalisée à partir d'une solution à 17% en masse dans la NMP. L'épaisseur d'enduction était de 500 μm , l'inversion de phase a été faite dans l'éthanol pendant 10 minutes.



Figures 3.14 : Epaisseur d'une membrane obtenue à partir d'une solution de PVdF à 17% enduite à $500 \mu\text{m}$ et inversée dans l'éthanol pendant 10 min. MEB, grossissements $\times 200$ (a), $\times 1600$ (b).

Les particules visibles ont été identifiées par Cheng et al. [Che 99, Lin 03] comme étant des sphérulites à caractère dendritique de PVdF cristallin. Le diamètre des cristallites apparaît comme homogène et fait environ $12 \mu\text{m}$. Ce phénomène semble impliquer que toutes les sphérulites se sont développées à partir de germes formés au même moment. Un tel processus n'est possible que si la cristallisation du PVdF est le mécanisme dominant de la formation des membranes. De plus, toujours d'après Cheng et al., la taille de ces sphérulites dépendrait directement de la viscosité de la solution. Une trop grande viscosité réduit la vitesse de leur formation et donc leur taille.

La Figure 3.14 (b) montre que cette structure sphérulitique est fortement orientée dans le sens transverse de la membrane comme l'indique la flèche. Toutes les croissances dendritiques sont orientées dans le même sens. Cette orientation privilégiée semble être due à la manière dont est plongée la plaque de verre enduite dans le bain de coagulation.

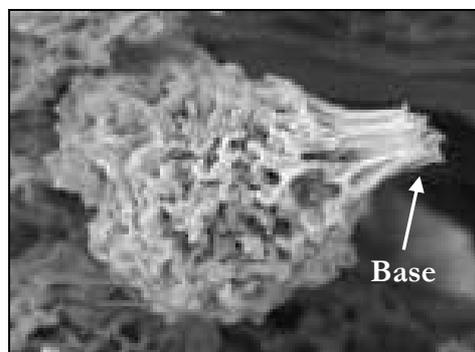


Figure 3.15 : Zoom réalisé sur la Figure 3.14 (b) (cadre). Mise en évidence de la croissance des sphérulites.

Comme le montre la Figure 3.15, les sphérulites sont constituées d'une base (flèche) à partir de laquelle la croissance dendritique semble démarrer. Lutringer et al. [Lut 91b] ont montré que certains types de PVdF, dénommé type II, présentent un microgel lorsqu'ils sont en solution, à contrario du type I qui est totalement solubilisé. Cette originalité serait due à une microstructure particulière. Récemment les travaux de Lin et al. sur les mélanges ternaires à base de PVdF [Lin 04] ont montré que d'un point de vue thermodynamique les solutions de PVdF, pour des taux inférieurs à 37% en masse dans la NMP, forment effectivement un gel en raison de la présence de polymère sous forme cristalline. Un tel comportement peut être à l'origine d'amorces de cristallisation lorsque l'induction de la solution de PVdF est introduite dans le non-solvant. La croissance se ferait donc par un processus de cristallisation à partir de ces amorces pour ensuite former les sphérulites. Ainsi, la cristallisation joue un rôle majoritaire par rapport à la démixtion liquide-liquide dans la formation de la structure poreuse de la membrane présentée Figures 3.14. Toutefois, une telle structure a été obtenue de manière minoritaire face à la structure en réseau couramment obtenue dans les alcools, plus liée au phénomène de démixtion liquide-liquide.

Afin de mettre en évidence l'influence du processus de cristallisation sur le structure finale de la membrane poreuse, nous avons mesuré le taux de cristallinité de la poudre de PVdF Solef® 6020, des deux membranes coagulées dans les alcools, l'éthanol et le pentanol, ainsi que dans l'eau (Tableau 3.5). Nous avons utilisé une DSC modulée (Ch.5 §5.4), TA Instrument 2920 MDSC. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température de 2°C/min. L'amplitude du signal a été fixée à $\pm 0,8^\circ\text{C}$ sur une période de 1 minute.

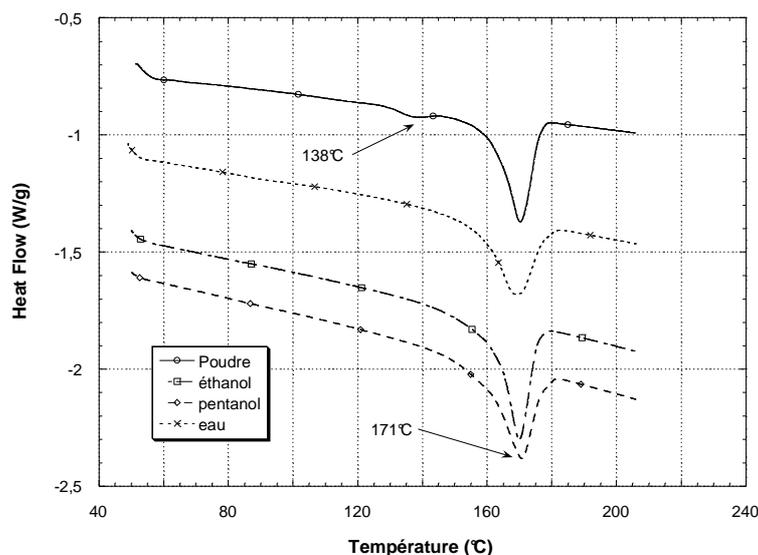


Figure 3.16 : Courbes de DSC modulée du PVdF Solef® 6020 en poudre et des trois membranes issues de ce grade coagulées dans 3 non-solvants : l'éthanol, le pentanol et l'eau.

Les températures de pic de fusion sont comprises entre 169 et 171°C. Cette température correspond à la fusion de la forme α de la phase cristalline [Ch.1 §1.3.3.3.1]. Le degré de cristallinité χ_c de l'échantillon de PVdF est calculé à partir de la relation (3.32).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (3.32)$$

L'enthalpie de fusion des cristallites ΔH_f est égale à l'aire du pic et ΔH_f^0 est égale à l'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin. Elle est généralement prise dans la littérature égale à 105 J.g⁻¹ pour le PVdF [Bot 88, Van 90]. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.6.

Echantillon	T° fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Taux de cristallinité (% massique)
Poudre Solef® 6020	171	54	51
Membrane éthanol	170	47	45
Membrane pentanol	171	43	41
Membrane eau	169	40	38

Tableau 3.6 : Comparaison du taux de cristallinité entre le PVdF en poudre, les membranes coagulées dans l'éthanol, le pentanol et l'eau.

Les taux de cristallinité différents de la poudre et des membranes ainsi que la disparition du pic endothermique à 138°C de la poudre montre le changement de la structure cristalline du PVdF. De plus, le faible taux de cristallinité de la membrane coagulée dans l'eau par rapport à celle coagulée dans les deux alcools indique un processus de démixtion liquide-liquide dominant dans un tel système.

Remarque sur la densité :

A partir du taux de cristallinité, nous pouvons en déduire la densité du polymère. En effet, les densités des phases amorphe et cristalline sont différentes mais la règle d'additivité des volumes est applicable pour en déduire la densité du polymère (3.33) [Van 90].

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\chi_c}{\rho_c} + \frac{1-\chi_c}{\rho_a} \quad (3.33)$$

Bottino et al. [Bot 88] prennent comme densité ρ_c de la phase cristalline 1,92 g.cm⁻³ et pour la phase amorphe ρ_a 1,68 g.cm⁻³. Il est possible de trouver d'autres valeurs mais leur utilisation surestime les densités déduites par rapport aux mesures expérimentales [Ver].

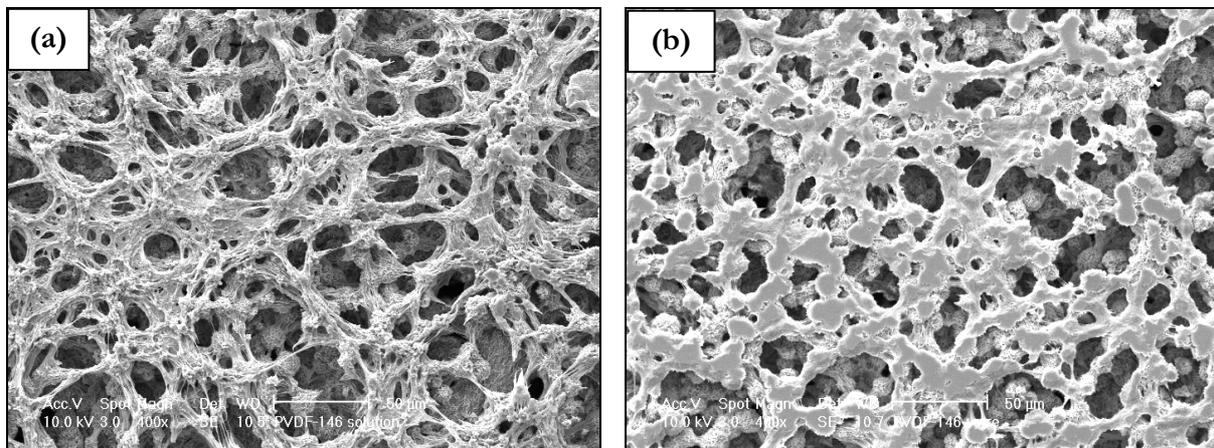
Echantillon	Taux de cristallinité (% massique)	Densité absolue calculée du PVdF (g/cm ³)
Poudre Solef® 6020	51	1,79
Membrane éthanol	45	1,78
Membrane pentanol	41	1,77
Membrane eau	38	1,76

Tableau 3.7 : Densités calculées à partir des taux de cristallinités. [Bot 88, Van 90]

La densité de la poudre calculée à partir du taux de cristallinité est en adéquation avec celles mesurées par d'autres méthodes telles que la pycnométrie sur les poudres et la poussée d'Archimède sur les membranes obtenues par inversion dans l'éthanol, $1,80 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.2.9 Distribution de taille de pores

L'analyse de la structure poreuse pour la membrane PVdF présentée Figures 3.14 a été approfondie. Les Figures 3.17 (a) et (b) présentent les surfaces côté plaque de verre et côté bain d'inversion.



Figures 3.17 : Surface côté solution (a) et côté verre (b) d'une membrane obtenue à partir d'une solution de PVdF à 17% enduite à 500 µm et inversée dans l'éthanol pendant 10 minutes. MEB, grossissement $\times 400$.

Ces photos confirment qu'aucune peau n'est présente en surface. La taille des pores semble être sensiblement la même des deux côtés de la membrane. Mais afin d'avoir une idée plus précise, la distribution de tailles des pores a été mesurée sur la membrane par porosimétrie mercure. La technique est présentée dans le Chapitre 5 [§5.1.2]. Les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure sont présentées Figure 3.18.

3. Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide

80% des pores ont un diamètre supérieur à 10 μm . Le diamètre médian des pores est égal à 15,45 μm . Ce diamètre moyen de pore est sept fois plus élevé que celui des séparateurs commerciaux les plus poreux, notamment le Solupor® 10P05A, et presque 100 fois plus grand que pour le Celgard® 2500 avec lequel les performances obtenues en accumulateur sont les meilleures.

Les courbes d'intrusion et d'extrusion sont parfaitement superposables ce qui indique d'une part qu'aucune modification de la structure n'est apparue pendant l'intrusion du mercure, et d'autre part, que le mercure n'est pas retenu dans la porosité contrairement aux séparateurs commerciaux. Ainsi, la structure apparaît plus ouverte que celles des séparateurs commerciaux étudiés dans le Chapitre 2. La distribution des tailles de pores déduite de la courbe d'intrusion du mercure est présentée Figure 3.19.

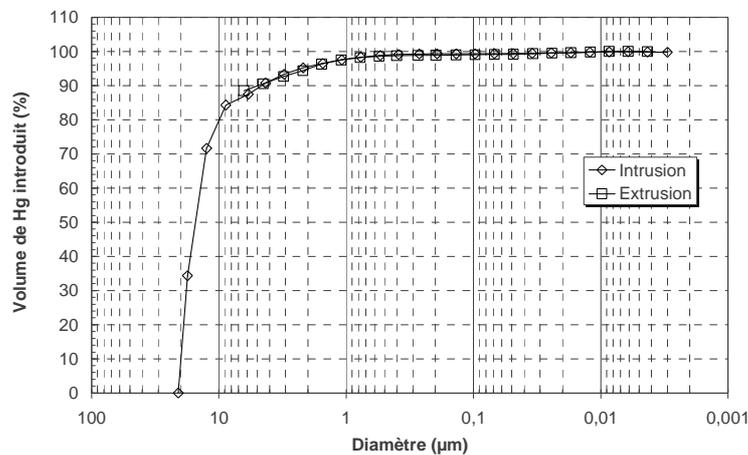


Figure 3.18 : Courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans la membrane présentée Figures 3.17.

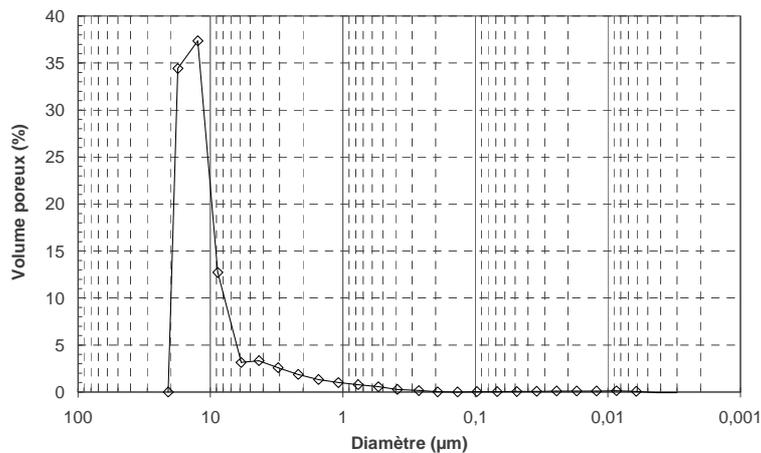


Figure 3.19 : Courbe de distribution des tailles de pores déduite de la courbe d'intrusion Figure 3.18.

La distribution des tailles de pores est centrée sur 13 μm et présente un épaulement à partir de 5,9 μm . Comme le montrent les photos MEB des Figures 3.14 a et b, la structure poreuse semble présenter une porosité à deux échelles : celle entre les sphérulites qui correspond aux gros diamètres et celle dans les sphérulites qui est plus fine.

3.2.10 Perméabilité gazeuse

Comme pour les séparateurs commerciaux étudiés dans le Chapitre 2, l'analyse de la structure poreuse a été complétée par des mesures de perméabilité gazeuse (Ch.5 §5.1.4). La courbe de la perte de charge ΔP en fonction de la vitesse de l'air est présentée Figure 3.20.

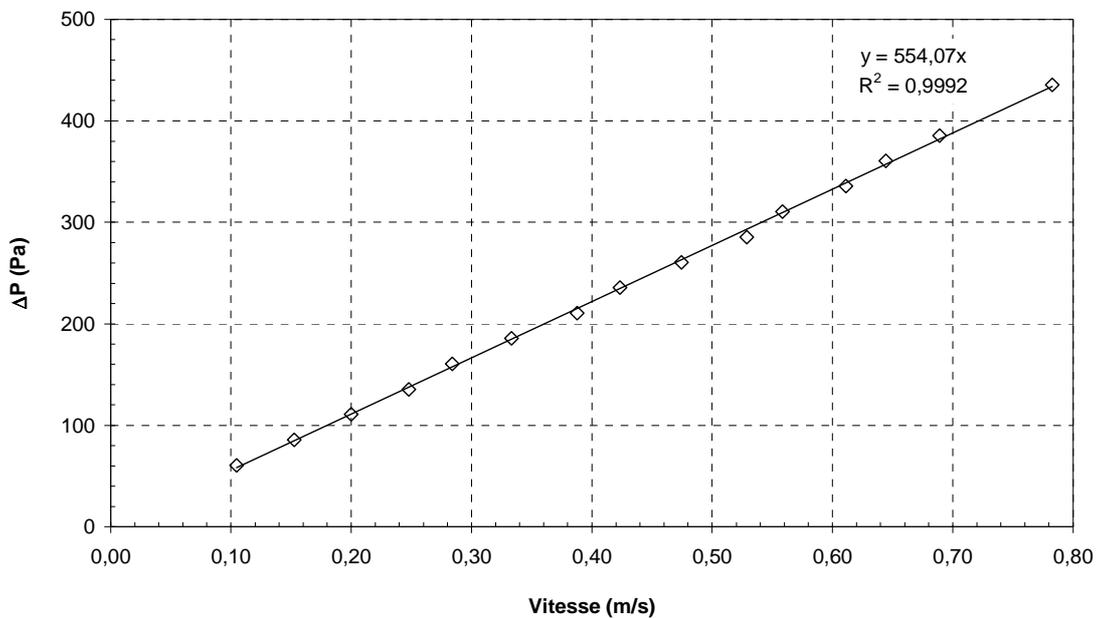


Figure 3.20 : Mesure de la perméabilité gazeuse sur la membrane PVdF (déjà étudiée par porosimétrie mercure).

De la régression linéaire faite sur ces points, nous en avons déduit le coefficient de perméabilité gazeuse qui est égal à $4,50 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Ce coefficient est 100 fois plus élevé que ceux déterminés pour les séparateurs commerciaux Solupor®. Ainsi la structure poreuse des membranes PVdF réalisées par inversion de phase oppose peu de résistance au passage des fluides, confirmant sa structure très ouverte. De plus, le coefficient de perméabilité permet de calculer un diamètre de pore de 21,1 μm [Ch.5 §5.1.4.1] qui est en adéquation les mesures par porosimétrie mercure.

3.2.11 Tenue mécanique d'une membrane poreuse sèche

Une membrane PVdF choisie pour ses caractéristiques représentatives ($e=44 \mu\text{m}$, $\epsilon_p= 77\%$) a été testée en traction dans les mêmes conditions que les séparateurs commerciaux décrites dans le Chapitre 2 [§2.1.2]. La courbe de traction obtenue est présentée sur la Figure 3.21.

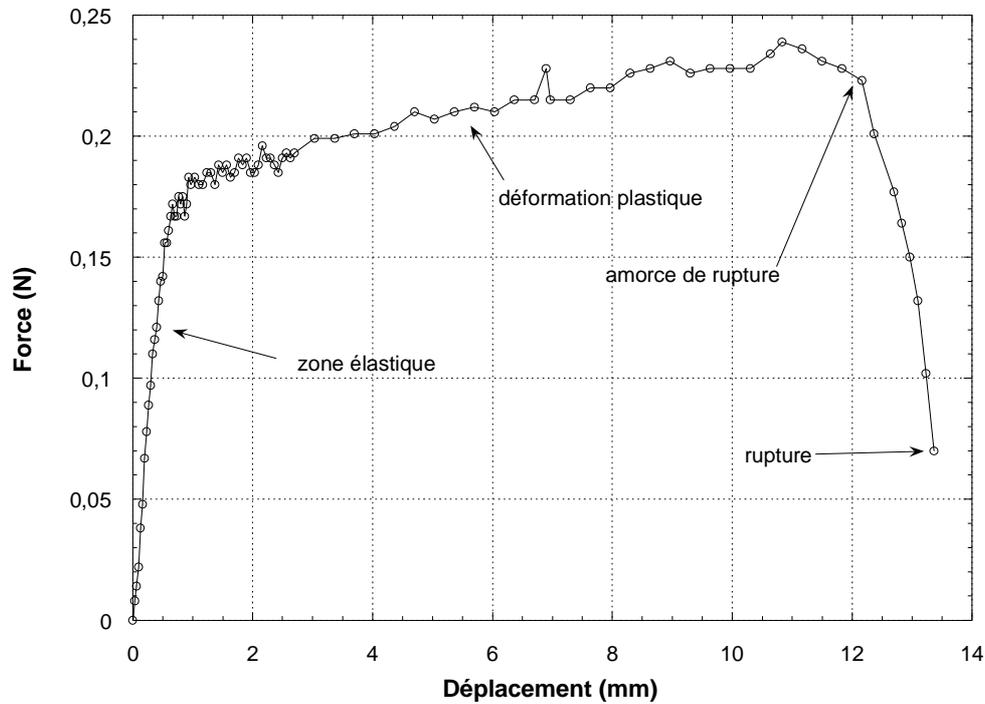


Figure 3.21 : Courbe de traction obtenue sur une membrane PVdF d'épaisseur $44 \mu\text{m}$ et de porosité 77%.

Après la zone élastique pour les faibles déplacements, la membrane subit une déformation plastique jusqu'à atteindre la rupture.

La zone élastique est beaucoup plus petite que pour tous les séparateurs commerciaux testés dans le sens longitudinal. La déformation à la rupture, 38%, est en revanche plus importante, au maximum 30% pour le Celgard® 2730. Comme pour les séparateurs commerciaux, la contrainte à la rupture a été calculée en prenant en compte la porosité de l'échantillon Tableau 3.8.

épaisseur (μm)	porosité (%)	S_0 (mm^2)	Force à la rupture (N)	Contrainte à la rupture (MPa)
44 ± 5	77 ± 1	$0,020 \pm 0,003$	$0,07 \pm 0,02$	$3,5 \pm 1,4$

Tableau 3.8 : Contrainte à la rupture calculée en prenant en compte la porosité.

La forte porosité de l'échantillon induit une erreur importante pour la contrainte à la rupture qui, par ailleurs, est très largement inférieure à celles des séparateurs commerciaux, dont les contraintes à la rupture sont comprises entre 50 MPa et 200 MPa.

3.2.12 Conclusion

La mise en œuvre des membranes PVdF et PVdF-HFP est reproductible. Pour les inversions de phase dans l'éthanol, l'épaisseur des membranes sèches de PVdF est contrôlée par l'épaisseur d'enduction des solutions polymères.

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie, la structure des membranes dépend du non-solvant dans lequel est réalisée l'inversion de phase. Dans les alcools, l'éthanol et le pentanol, la structure poreuse est en réseau, et peut parfois présenter des sphérulites dans le cas de l'éthanol. En revanche, dans l'eau, la structure est fortement asymétrique. Elle présente une peau en surface et des pores de grandes dimensions en forme de doigts de gant à l'intérieur.

Pour le PVdF qui est un polymère semi-cristallin, le processus d'inversion de phase est régi principalement par deux mécanismes : la démixtion liquide-liquide et la démixtion solide-liquide ou cristallisation. Ces deux mécanismes sont contrôlés à la fois par des phénomènes thermodynamiques et cinétiques. Les phénomènes cinétiques sont principalement associés à l'interdiffusion solvant/non-solvant. Une interdiffusion rapide favorise la démixtion liquide-liquide avec l'obtention des structures poreuses inhomogènes (cas de l'eau utilisée comme non-solvant). Au contraire, une interdiffusion lente sera propice à la cristallisation du polymère pouvant conduire à la formation de structures particulières présentant par exemple des sphérulites. Du fait de ces mécanismes compétitifs, la structure poreuse d'une membrane PVdF dépend de nombreux paramètres comme le couple solvant/non-solvant, la température, la concentration en polymère, la présence ou non de gels polymères dans la solution initiale, etc.

Enfin, les structures des membranes PVdF obtenues dans les alcools montrent qu'elles sont très ouvertes avec des pores de grandes tailles ainsi qu'une très bonne perméabilité gazeuse, mais au détriment de leur tenue mécanique. Nous pouvons donc supposer que les performances des accumulateurs Li-ion les utilisant seront bonnes.

3.3 Caractéristiques électrochimiques des membranes PVdF et utilisation en accumulateurs Li-ion à charge rapide

Les membranes réalisées en PVdF et PVdF-HFP ont fait l'objet de mesures de conductivités ioniques et ont été testées en accumulateurs Li-ion à charge rapide, dans le but d'évaluer leurs performances et de les comparer à celles obtenues avec les séparateurs commerciaux. L'objectif est d'observer d'une part l'influence de la structure poreuse des membranes et d'autre part celle du polymère utilisé sur les résultats en tests de puissance.

3.3.1 Conductivités ioniques des membranes PVdF

3.3.1.1 Conductivité ionique et coefficient de diffusion

Les excellents résultats obtenus en perméabilité gazeuse et les grandes tailles de pores mesurées sur la membrane PVdF présentée précédemment laissent supposer que le nombre de MacMullin sera faible. Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur deux membranes PVdF réalisées par coagulation dans l'éthanol, toutes deux activées avec l'électrolyte LP30® (EC:DMC 1:1 en masse + LiPF₆ 1M) fourni par Merck.

Membrane PVdF	Epaisseur (µm)	Porosité (%)	Conductivité membrane + LP30® (mS/cm)	Nombre de MacMullin	Coefficient de Bruggeman
1	125	73	3,4	2,9	3,3
2	130	75	2,8	3,6	4,4

Tableau 3.9 : Mesures de conductivités ioniques des membranes PVdF étudiées par porosimétrie mercure et perméabilité gazeuse activées avec l'électrolyte LP30®.

Les conductivités ioniques de ces membranes sont supérieures à celles mesurées sur les séparateurs commerciaux. Certains ont pourtant des taux de porosité élevés : le Solupor® 3P07A a un taux de porosité de 72% est présente une conductivité de 0,7 mS.cm⁻¹, le Solupor® 10P05A a un taux de porosité de 80% et une conductivité de 2,1 mS.cm⁻¹. Le diamètre des pores bien supérieur pour les membranes PVdF peut l'expliquer.

3. Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide

Le coefficient d'auto-diffusion des espèces ${}^7\text{Li}$ et ${}^{19}\text{F}$ a été mesuré à température ambiante sur ces mêmes membranes par résonance magnétique nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé. Les coefficients de diffusion obtenus ont été comparés à ceux de l'électrolyte seul, Tableau 3.10.

	$D({}^7\text{Li}) \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$D({}^{19}\text{F}) \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
LP30	$2,72\cdot 10^{-6}$	$4,16\cdot 10^{-6}$
Membrane PVdF + LP30	$1,98\cdot 10^{-6}$	$2,76\cdot 10^{-6}$

Tableau 3.10 : Coefficients d'auto-diffusion des espèces ${}^7\text{Li}$ et ${}^{19}\text{F}$ mesurés par RMN à gradient de champ pulsé pour l'électrolyte seul et avec une membrane PVdF.

Les mesures montrent que la diffusion des ions est plus lente dans les membranes PVdF que dans l'électrolyte liquide seul. Ce comportement a été observé par Saunier et al. [Sau 05]. Il est dû aux interactions entre les solvants et le PVdF qui augmentent la viscosité du milieu et diminuent ainsi la mobilité des ions. La chute de conductivité attribuée à la membrane PVdF est donc associée à plusieurs phénomènes, la structure poreuse proprement dite et des interactions spécifiques. Toutefois, cette baisse de conductivité reste faible du fait de la structure très ouverte de la porosité des membranes PVdF.

3.3.1.2 Perméabilité gazeuse et nombre de MacMullin

Comme pour les séparateurs commerciaux Solupor[®], nous avons mis en relation le coefficient de perméabilité gazeuse avec le nombre de MacMullin, N_M , pour des membranes PVdF obtenues par inversion de phase dans l'éthanol. La Figure 3.22 représente les nombres de MacMullin de membranes PVdF en fonction de leurs coefficients de perméabilité gazeuse. Les séparateurs Solupor[®] sont ajoutés pour comparaison.

La gamme des perméabilités mesurées pour les membranes PVdF est large témoignant des nombreuses structures poreuses obtenues. Le nombre de MacMullin augmente avec la diminution du coefficient de perméabilité gazeuse, cette augmentation est faible pour les membranes PVdF et beaucoup plus notable pour les Solupor[®].

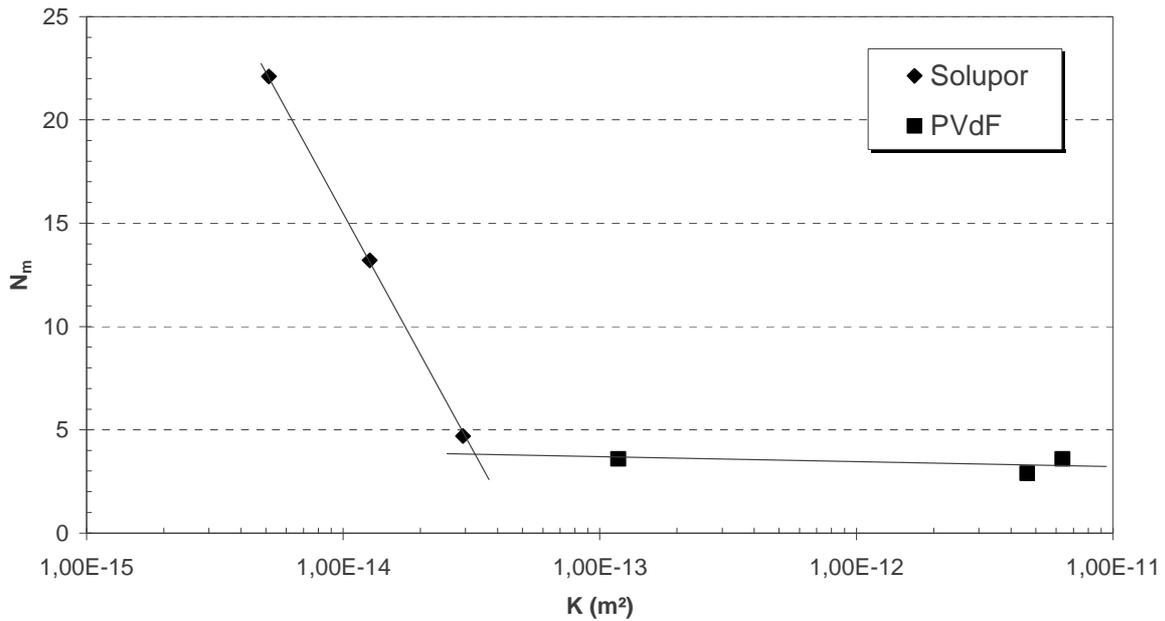


Figure 3.22 : Nombres de MacMullin en fonction des coefficients de perméabilité gazeuse pour les séparateurs Solupor® et des membranes PVdF.

Afin de comprendre la faible sensibilité du nombre de MacMullin face aux coefficients de perméabilité gazeuse, nous avons déterminé le déplacement moyen, DM , des espèces mobiles pendant la mesure de conductivité. En effet, le déplacement moyen d'une particule diffusant avec un coefficient D pendant un temps t , qui est égal à l'inverse de la fréquence où est mesurée la conductivité, peut être évalué suivant la relation (3.34).

$$DM = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.34)$$

Cette relation permet d'estimer une distance de $0,05 \mu m$ avec $t=10^{-5}s$ et $D= 2.10^{-10} m^2.s^{-1}$ (Tableau 3.10). Cette distance parcourue est inférieure aux diamètres des pores mesurés sur les membranes PVdF. De ce fait, la conductivité est peu sensible à la structure poreuse pour de grands diamètres de pores alors que la perméabilité gazeuse prend en compte toute la structure poreuse de la membrane. Cette différence de temps caractéristique peut expliquer la faible dépendance de N_M avec la perméabilité gazeuse pour les membranes PVdF. Par contre, les séparateurs Solupor® présentent une partie de leur distribution de tailles de pores du même ordre de grandeur de DM .

3.3.2 Utilisation des membranes en accumulateurs Li-ion

3.3.2.1 Stabilité électrochimique des membranes PVdF en accumulateurs Li-ion

Dans un premier temps, la stabilité électrochimique des accumulateurs Li-ion utilisant les membranes à base de PVdF a été vérifiée. Des tests de cyclage lent (C/5) sur 500 cycles, à température ambiante ont été réalisés dans ce but. Les courbes de capacité en fonction du nombre de cycles sont reportées Figure 3.23.

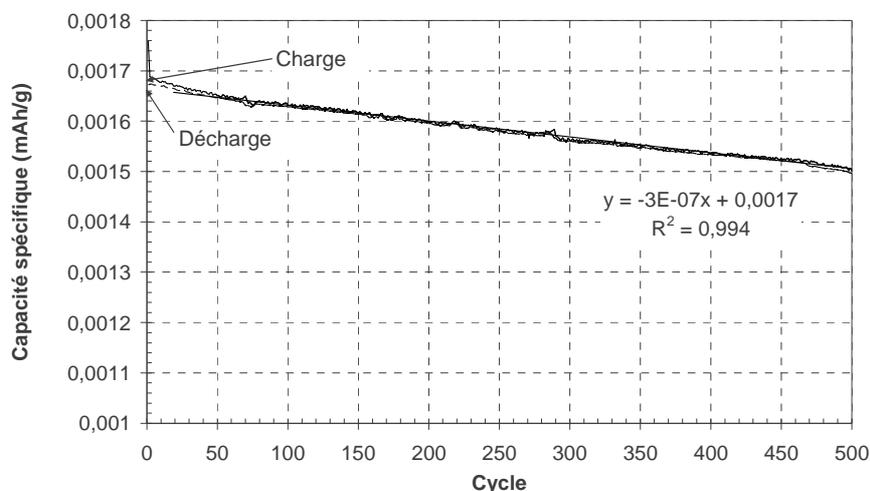


Figure 3.23 : Courbe de capacité chargée à C/5-D/5 ($0,23 \text{ mA.cm}^2$) d'un accumulateur Li-ion $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{PVdF} + \text{LP30}^\circ/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ à température ambiante.

Les 20 premiers cycles font l'objet d'une perte de capacité relativement importante par rapport aux pertes enregistrées par la suite. Les pertes par cycle entre le 50^{ème} et le 500^{ème}, calculées par régression linéaire, sont de $-0,018\%/cycle$ contre $-0,0014\%/cycle$ pour les séparateurs commerciaux. Au bout de 500 cycles (5000 heures environ), 10,6% de la capacité initiale a été perdue, dont 8,1% sur les 450 derniers cycles. 9,5% de la capacité initiale est perdue sur 500 cycles avec les séparateurs commerciaux. La différence de perte entre les membranes PVdF et les séparateurs commerciaux n'est donc pas significative. Ces résultats resteraient toutefois à compléter par des tests de vieillissement calendaire ainsi que des tests de comportement en température.

Nous pouvons conclure que dans les mêmes conditions de tests, les accumulateurs utilisant les membranes à base de PVdF ont un comportement similaire à celui obtenu avec des accumulateurs utilisant des séparateurs commerciaux.

3. Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide

3.3.2.2 Tests en puissance des accumulateurs Li-ion

Suite à la vérification de la stabilité des systèmes utilisant les membranes à base de PVdF, et aux bonnes conductivités mesurées, les membranes en PVdF et PVdF-HFP ont été utilisées en accumulateurs Li-ion pour les charges rapides.

Le protocole de test est le même que celui utilisé pour les séparateurs commerciaux (cf. Ch.5 §5.3). Le programme de test sur le banc multivoies Arbin® est détaillé en annexe B. La configuration d'électrodes choisie est présentée dans le Tableau 3.11.

Electrode	Matériau	Epaisseur (µm)	Porosité (%)	Capacité (mAh.cm ⁻²)
Négative	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	14	26	0,4
Positive	LiMn ₂ O ₄	80	27	2,0

Tableau 3.11 : Caractéristiques des électrodes pour les tests en charge rapide des membranes PVdF et PVdF-HFP.

Le spinelle est en large excès face au titanate lithié afin qu'il ne soit pas limitant lors de la charge rapide. L'électrolyte utilisé est le LP30®.

Les résultats obtenus pour les membranes PVdF et PVdF-HFP sont comparés à ceux du Celgard® 2500 qui est l'un des meilleurs séparateurs commerciaux testés. La Figure 3.24 présente les capacités chargées en fonction du régime de charge.

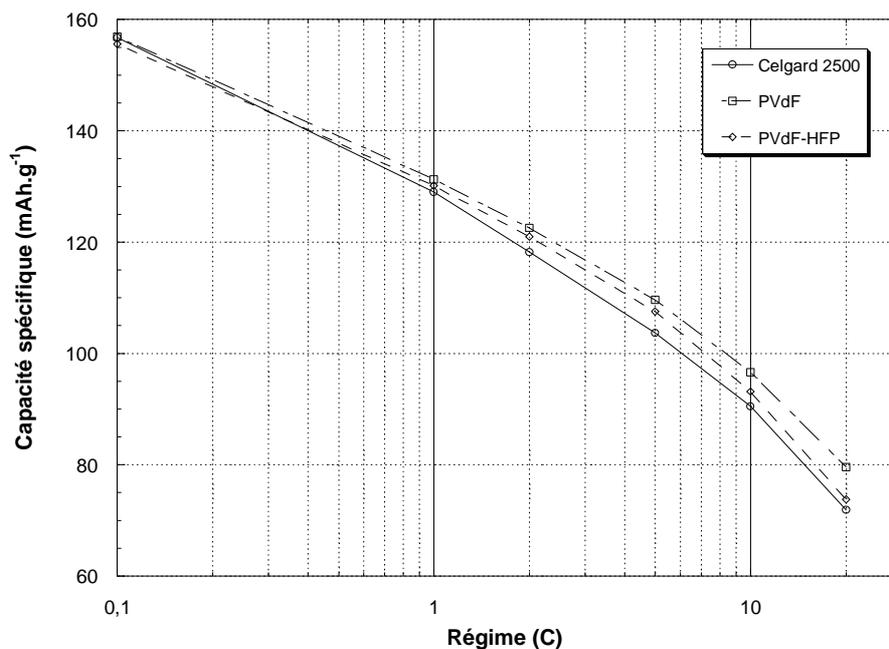


Figure 3.24 : Comparaison des capacités chargées en fonction des régimes pour trois accumulateurs Li-ion intégrant trois séparateurs différents : membrane PVdF, membrane PVdF-HFP, Celgard® 2500.

Les résultats montrent que les membranes à base de PVdF sont tout à fait compétitives face aux séparateurs commerciaux, un gain de 10 mAh.g^{-1} à 20C a été enregistré pour la membrane PVdF par rapport au Celgard® 2500. Même en prenant en compte la reproductibilité des résultats, ce résultat reste significatif.

3.3.3 Conclusion

La structure très ouverte des membranes PVdF permet d'avoir de bonnes conductivités ioniques face aux séparateurs commerciaux. Cette propriété s'est retrouvée sur les tests de charges rapides des accumulateurs Li-ion utilisant les membranes PVdF.

3.4 Optimisation des membranes à base de PVdF pour la charge rapide en accumulateurs Li-ion

Suite à l'étude préliminaire réalisée sur la mise en œuvre des membranes à base de PVdF ainsi que sur leur utilisation en accumulateurs à charge rapide, un plan d'expériences a été mis en place afin de connaître l'incidence des paramètres de mise en œuvre choisis sur la morphologie des membranes et leurs performances électrochimiques : conductivités et tests en cyclage d'accumulateurs Li-ion à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en cyclage. A partir de la loi de comportement déterminée, nous pourrions tenter de définir les paramètres du procédé de mise en œuvre des membranes pour l'obtention des performances en accumulateur souhaitées. La limitation du nombre d'essais grâce au plan d'expériences a permis d'utiliser le même lot d'électrodes pendant toute l'étude, en l'occurrence celui utilisé pour caractériser les séparateurs commerciaux dans le Chapitre 2 [§2.3.2]. En effet, les performances des accumulateurs ne dépendent pas uniquement des électrolytes ou séparateurs, mais aussi des électrodes par les matériaux utilisés, leurs formulations et leurs structures poreuses.

3.4.1 Contexte

La réalisation de chaque membrane ainsi que les mesures en conductivité et tests de cyclage d'accumulateurs demandent un temps relativement important surtout à la vue des précautions à prendre face à l'humidité qui impose des temps de séchage sous vide pendant 2 jours. De plus,

L'inversion de phase est un processus complexe régi par deux mécanismes, démixtion liquide-liquide et cristallisation qui font intervenir les paramètres d'interaction entre les corps en présence, ainsi que leur interdiffusion. L'utilisation d'un plan d'expériences est justifiée dans le sens où il permettra de dégager les tendances générales qui régissent la formation des membranes ainsi que celles qui sont les plus favorables à la charge rapide. L'analyse des comportements sera basée sur les mécanismes de formation des membranes étudiés en début de chapitre.

3.4.2 Présentation du plan d'expériences

Suite aux études préliminaires, un premier plan d'expériences se basant sur un modèle linéaire a été réalisé en prenant en compte comme variables : la nature du polymère (PVdF ou PVdF-HFP), la concentration de la solution de polymère, la nature de non-solvant et le temps d'immersion. Les résultats obtenus ont montré un manque d'adéquation entre le modèle qui en a été tiré et les résultats expérimentaux.

Ainsi, un deuxième plan a été bâti. Un modèle linéaire à interactions continues a été retenu. En effet, comme le laisse prévoir la théorie des mélanges polymère/solvant, il semble plus judicieux de prendre en compte les interactions entre les composants. La variable polymère a été supprimée ainsi que celle du temps d'immersion. Le même plan a été utilisé pour le PVdF et le PVdF-HFP. Les résultats en tests électrochimiques seront alors traités séparément pour ensuite être confrontés. Le temps n'avait pas d'influence dans le précédent plan. Le problème réside dans le fait que même si le temps d'immersion est bien contrôlé, il faut prendre aussi en compte le temps de séchage durant lequel l'inversion de phase continue. Afin de résoudre ce problème, nous avons utilisé un temps d'immersion assez long pour assurer une inversion de phase complète dans le bain de coagulation.

3.4.2.1 Les variables

Le choix des variables s'est porté sur :

- La concentration de polymère dans le solvant, variable continue (*Concentration*),
- L'épaisseur d'enduction, variable continue (*Enduction*),
- Le non-solvant, variable discrète (*Non-solvant*).

Ces facteurs sont répertoriés dans le Tableau 3.12 avec leurs bornes, niveaux et variables codées.

Variables	Notations	Bornes et niveaux	Variables codées
Concentration (% massique)	<i>Concentration</i>	13	-1
		17	+1
Epaisseur d'enduction (μm)	<i>Enduction</i>	200	-1
		400	+1
Non-solvant	<i>Non-solvant</i>	éthanol	1
		pentanol	2

Tableau 3.12 : Les facteurs du plan d'expériences.

Une concentration plus faible de la solution de polymère risque de la rendre trop peu visqueuse pouvant provoquer un fluage important lors de l'inversion de phase. L'éthanol et le pentanol ont été choisis suite à l'étude sur les non-solvants présentée précédemment [§3.2.6].

Les paramètres fixés sont les suivants :

- Le solvant choisi est la N-méthyl-2-pyrrolidone qui est un très bon solvant du PVdF et du PVdF-HFP. Il permet de les solubiliser dans une large gamme de concentrations.
- Le temps d'immersion est fixé à 15 minutes, ce qui semble suffisant d'après l'étude préliminaire réalisée [§3.2.7].
- La température et le temps de séchage sont fixés respectivement à 55°C et 24 heures.

3.4.2.2 Les réponses

Nous avons cherché à déterminer l'impact des variables choisies sur 5 réponses :

- L'épaisseur des membranes sèches.
- La porosité des membranes sèches.
- Le nombre de MacMullin mesuré par impédance, qui caractérise la perte de conductivité due à la membrane.
- Le coefficient de Bruggeman calculé à partir du nombre de MacMullin et de la porosité des membranes sèches. Cette réponse n'est donc pas indépendante.
- La capacité chargée pour différents régimes sur des accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Seuls seront présentés les résultats à 5C, 10C et 20C qui sont les plus représentatifs du séparateur utilisé.

Comme l'a montré l'étude sur les séparateurs commerciaux, ces réponses semblaient les plus pertinentes pour les applications de puissance.

3.4.2.3 La construction du plan

Nous avons élaboré un plan algorithmique D-optimal [Ozi 97], à partir du logiciel Echip®, destiné à étudier les réponses selon un modèle additif comportant 7 termes à partir des trois variables étudiées : les effets linéaires et les interactions. C'est un plan factoriel à 2 niveaux 2^3 .

Un plan algorithmique D-optimal est un plan d'expériences remplissant le critère d'optimalité alphabétique D qui correspond au maximum du déterminant de la matrice d'information. Une limite inférieure de l'efficacité D est donnée par l'efficacité G qui est le rapport entre le nombre de termes du modèle avec la variance maximum du plan. L'objectif minimal d'un plan D-optimal est que l'efficacité G soit à supérieure à 50%.

La construction d'un plan algorithmique D-optimal est réalisée en quatre étapes [Ozi 97, Mar 99] :

1. La détermination des points candidats qui correspondent à l'ensemble des expériences réalisables,
2. A partir des points candidats, un premier sous-ensemble de points, égal au nombre de termes du modèle, est sélectionné à partir de l'algorithme de Wheeler,
3. Des points supplémentaires sont ajoutés avec l'algorithme de Wynn pour améliorer la qualité du plan, le but étant d'augmenter l'efficacité G jusqu'à 50%,
4. Des échanges d'expériences sont essayés pour tenter d'améliorer encore l'efficacité G du plan.

Dans le cadre de notre étude, le plan déterminé comporte 13 essais qui conduisent à une efficacité G égale à 61,5%. La matrice du plan d'expériences est présentée dans le Tableau 3.13.

Essai	Concentration	Enduction	Non-solvant
10	+1	-1	pentanol
12	-1	+1	pentanol
4	+1	-1	éthanol
2	-1	-1	pentanol
4	+1	-1	éthanol
1	-1	-1	éthanol
3	+1	+1	éthanol
11	+1	+1	pentanol
5	-1	+1	éthanol
5	-1	+1	éthanol
1	-1	-1	éthanol
11	+1	+1	pentanol
3	+1	+1	éthanol

Tableau 3.13 : Matrice des essais du plan d'expériences utilisée pour le PVdF et le PVdF-HFP.

Il y a huit essais différents permettant de déterminer les huit termes du plan (Tableau 3.14) et cinq essais de reproductibilité.

Terme	Concentration	Enduction	Non-solvant	Notation
0	0	0	0	Constant
1	1	0	0	Concentration
2	0	1	0	Enduction
3	1	1	0	Concentration*Enduction
4	0	0	2	Non-solvant[pentanol]
5	1	0	2	Concentration*Non-solvant[pentanol]
6	0	1	2	Enduction*Non-solvant[pentanol]
7	1	1	2	Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Tableau 3.14 : Termes du plan d'expériences et coefficients du modèle fournis par Echip®.

3.4.2.4 Exploitation des résultats

Pour chacune des réponses, l'exploitation du plan d'expériences par le logiciel Echip® permet d'obtenir entre autres :

- Les coefficients du modèle avec leur écart-type [SD] et leur probabilité de nullité [P].
- Le coefficient de corrélation « R² ajusté » qui tient compte du nombre de coefficients du modèle, contrairement à R² qui indique uniquement le pourcentage de variation de la réponse que le modèle peut expliquer.
- Les courbes des réponses calculées en fonctions des réponses expérimentales.
- Les surfaces de réponse en 3D, ou isoréponses en 2D.
- Le classement des différents termes du modèle en fonction de l'importance de leur effet sur la réponse considérée dans un diagramme de Pareto.

3.4.3 Mode opératoire

3.4.3.1 Préparation des solutions de polymère

Nous avons utilisé les mêmes grades de polymères que pour l'étude préliminaire c'est à dire : le PVdF Solef® 6020 et le PVdF Solef® 21216 tous les deux fournis par Solvay.

Les solutions ont été préparées selon le même protocole. Le polymère est dissous, successivement, sous agitation et à chaud dans la NMP en flacon hermétique sous argon. La solution est ensuite passée en bain d'ultrasons à 60°C.

3.4.3.2 Mise en œuvre des membranes

Toutes les membranes du plan d'expériences sont mises en œuvre en boîte à gant (BAG) sous air sec (≤ 10 ppm d'H₂O), à température ambiante. Les enductions sont réalisées sur des plaques de verre à l'aide d'une racle dont l'épaisseur de fente est variable. La vitesse de déplacement de la racle est fixée à 10 mm.s⁻¹. Une fois la solution enduite, la plaque est immédiatement immergée dans un bac contenant le non-solvant, environ 500 ml, pendant 15 minutes, et sans agitation. Le bain est renouvelé pour chaque essai. Au bout des 15 minutes, la plaque est retirée du bain et sortie de la BAG afin d'être placée en étuve ventilée à 55°C pour le séchage. En suivant ce protocole, les membranes formées pendant la coagulation collent sur la plaque de verre pendant le séchage empêchant tout phénomène de retrait. Une fois les membranes sèches, elles sont décollées des plaques avec de l'éthanol puis séchées à nouveau.

3.4.3.3 Caractérisations physiques et électrochimiques

3.4.3.3.1 Epaisseur et porosité

Les épaisseurs des membranes sèches sont mesurées à l'aide d'un palmer Mitutoyo® (0-25 mm, $\pm 0,001$ mm). Les porosités ϵ_p sont calculées suivant la relation (5.2) du Chapitre 5.

3.4.3.3.2 Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman

Les mesures de conductivité ionique sont réalisées en cellules de format pile bouton avec deux électrodes bloquantes en Inox 316L (cf. Ch.5 §5.2.2). Les nombres de MacMullin N_M et coefficients de Bruggeman α définis dans le Chapitre 1 [§1.4.4.2] sont calculés à partir de la conductivité ionique de l'électrolyte seul σ_0 , de la conductivité de la membrane imprégnée du même électrolyte σ_{eff} et de la porosité ϵ_p de la membrane.

L'électrolyte utilisé pour mesurer les nombres de MacMullin et coefficients de Bruggeman est le LP30® fourni par Merck. Sa composition est : EC:DMC 1:1 en masse + LiPF₆ 1M. Sa conductivité ionique a été mesurée à 9,8 mS.cm⁻¹ à température ambiante.

3.4.3.3.3 Tests en accumulateurs Li-ion

Le protocole de tests en accumulateurs Li-ion défini dans le Chapitre 2 pour les séparateurs commerciaux a été suivi.

Les performances des accumulateurs dépendent des électrodes utilisées. Afin de comparer les résultats obtenus sur les membranes du plan d'expériences avec les performances des séparateurs commerciaux, nous avons utilisé le même lot d'électrodes que dans le Chapitre 2 [§2.3.2]. Les compositions sont données pour rappel dans le Tableau 3.15 pour l'électrode négative et le Tableau 3.16 pour la positive.

Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Super P	Fibres de carbone	PVdF	Epaisseur (µm)	Porosité (%)	Capacité (mAh.cm ⁻²)
82%	6%	6%	6%	20	48,8	0,4

Tableau 3.15 : Composition de l'électrode négative à base de Li₄Ti₅O₁₂.
Les compositions sont données en % massique.

LiMn ₂ O ₄	Printex X2	Fibres de carbone	PVdF	Epaisseur (µm)	Porosité (%)	Capacité (mAh.cm ⁻²)
82%	6%	6%	6%	80	36,4	1,7

Tableau 3.16 : Composition de l'électrode positive à base de LiMn₂O₄.
Les compositions sont données en % massique.

Afin de ne pas être limitée par la réponse du LiMn₂O₄ lors des tests, la capacité de l'électrode positive est en large excès face au Li₄Ti₅O₁₂.

L'électrolyte LP30® de Merck a été utilisé pour tous les accumulateurs.

Les essais sont réalisés en cellules de type pile bouton sur un banc multivoies Arbin®. Les cycles de charge-décharge, suivants les différents régimes, sont définis dans l'annexe B. A partir des profils de charge, la moyenne des capacités obtenues est faite sur les cycles de chaque régime de charge. Ces moyennes sont ensuite rapportées à celle obtenue à C/10 afin de normaliser les résultats.

3.4.4 Résultats pour le PVdF

3.4.4.1 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus pour le plan d'expériences appliqué au PVdF sont rassemblés dans le Tableau 3.17.

Essai	Epaisseur (µm)	Porosité (%)	MacMullin	Bruggeman	5C	10C	20C
10	37	58	12,7	4,4	91,0	78,5	49,6
12	24	7	130,3	2,0	17,9	10,7	4,8
4	42	66	7,5	5,0	92,9	85,4	62,7
2	35	69	10,8	5,1	93,8	87,8	67,6
4	46	68	7,7	4,9	94,5	87,3	65,4
1	44	77	5,0	6,2	94,4	85,7	62,0
3	70	58	10,7	3,8	89,3	75,7	48,1
11	58	50	8,2	4,4	88,3	69,7	37,9
5	75	70	7,6	4,9	94,2	87,3	64,2
5	74	70	10,2	4,7	91,6	81,6	55,9
1	43	76	4,7	5,8	94,6	86,1	62,3
11	71	58	9,6	4,4	89,5	79,1	48,0
3	68	56	8,6	4,1	84,6	62,6	29,5

Tableau 3.17 : Résultats expérimentaux obtenus pour le PVdF. Les colonnes 5C, 10C et 20C représentent les capacités chargées à ces régimes de charge rapportées à celle à C/10.

Tous les résultats présentés, sans exception, sont traités par le logiciel Echip® pour déterminer le modèle. Ainsi, même si certains essais de reproductibilité présentent des résultats très différents, le test d'adéquation et le coefficient de corrélation en tiendront compte.

L'essai 12, qui a la plus faible épaisseur ainsi que la plus faible porosité, présente un nombre de MacMullin très élevé, ce qui se traduit par de très mauvaises performances électrochimiques. A 20C la capacité chargée est seulement égale à 4,8% de la charge à C/10, c'est-à-dire 7,8 mAh.g⁻¹. Le meilleur essai est le numéro 2 avec 67,6% de la capacité chargée à 20C, ce qui correspond à 110,6 mAh.g⁻¹, ceci malgré une porosité qui n'est pas la plus élevée et un nombre de MacMullin qui n'est pas le plus faible.

Il y a donc un gain de 20 mAh.g⁻¹ par rapport au meilleur résultat obtenu avec le séparateur commercial Celgard® 2500 qui permet de charger 90 mAh.g⁻¹ à 20C suivant le même protocole. Le gain est significatif car il représente 20% de la capacité chargée.

Le reste des résultats va être détaillé avec la présentation des graphes 2D isoréponses obtenus pour les deux non-solvants tracés à partir des coefficients du modèle pour chaque réponse. Ces coefficients, les courbes des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales, ainsi que les diagrammes de Pareto sont rassemblés en annexe C.

3.4.4.2 Caractéristiques physiques des membranes

3.4.4.2.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images prises au MEB-FEG (Figure 3.25) montrent que les structures poreuses obtenues sont de type réseau et ne présentent pas de sphérulites.

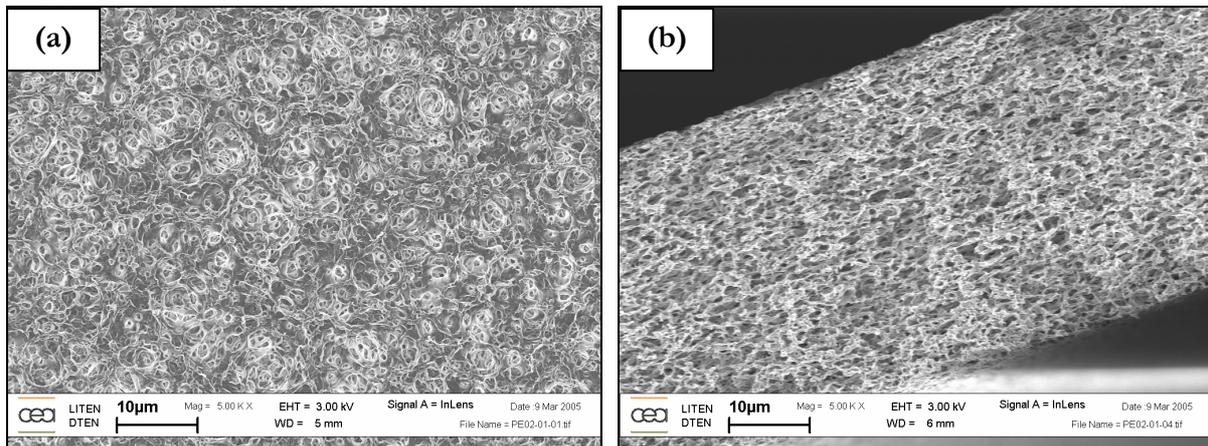


Figure 3.25 : Membrane PVdF 01, (a) surface côté bain, (b) épaisseur.
MEB-FEG, grossissement $\times 5000$.

3.4.4.2.2 Epaisseur

Les sept termes du modèle ont été gardés. L'erreur commise sur les mesures est faible, le R^2 ajusté est égal à 0,936. Le graphe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales en annexe C montre une bonne adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Les graphes isoréponses de la Figure 3.26 montrent que la concentration a peu d'effet sur l'épaisseur des membranes sèches obtenues par immersion dans l'éthanol pour les faibles épaisseurs d'enduction. Pour les enductions plus épaisses, lorsque la concentration en polymère augmente, l'épaisseur des membranes diminue légèrement. Ce comportement contradictoire n'est

toutefois pas très marqué et peut être associé au caractère poreux des membranes. Ce résultat est en tout cas en adéquation avec l'effet linéaire observé lors de l'étude préliminaire.

En revanche, dans le cas du pentanol, il y a un effet combiné de l'épaisseur d'enduction et de la concentration. Deux comportements sont observés. Pour les concentrations élevées, à épaisseur d'enduction constante, l'augmentation de concentration induit une augmentation de l'épaisseur des membranes sèches. Ce comportement logique est lié directement à la quantité de matière enduite. Pour les concentrations plus faibles, notamment à 14%, l'épaisseur d'enduction ne semble pas avoir d'effet sur l'épaisseur finale des membranes. Ce phénomène peut sans doute être associé à une forte modification de la structure poreuse.

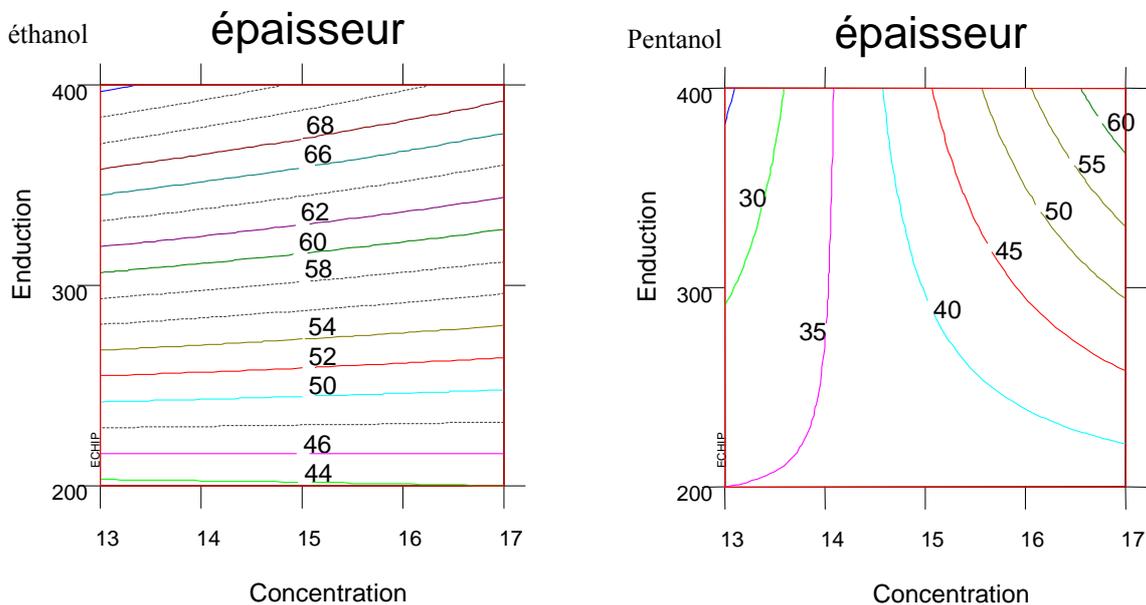


Figure 3.26 : Graphes 2D isoréponses pour l'épaisseur des membranes sèches.

3.4.4.2.3 Porosité

Tous les termes ont été gardés. Le coefficient de corrélation est excellent avec un R^2 ajusté égal à 0,975.

Les graphes isoréponses de la porosité présentés sur la Figure 3.27 montrent que là aussi les comportements sont différents suivant le non-solvant utilisé pour réaliser l'inversion de phase. Si dans l'étude préliminaire nous n'avions pas vu d'effet particulier de la concentration de la solution de PVdF sur la porosité de la membrane finale, il en va autrement ici pour l'éthanol. La porosité dépend de l'épaisseur d'enduction et de la concentration de la solution.

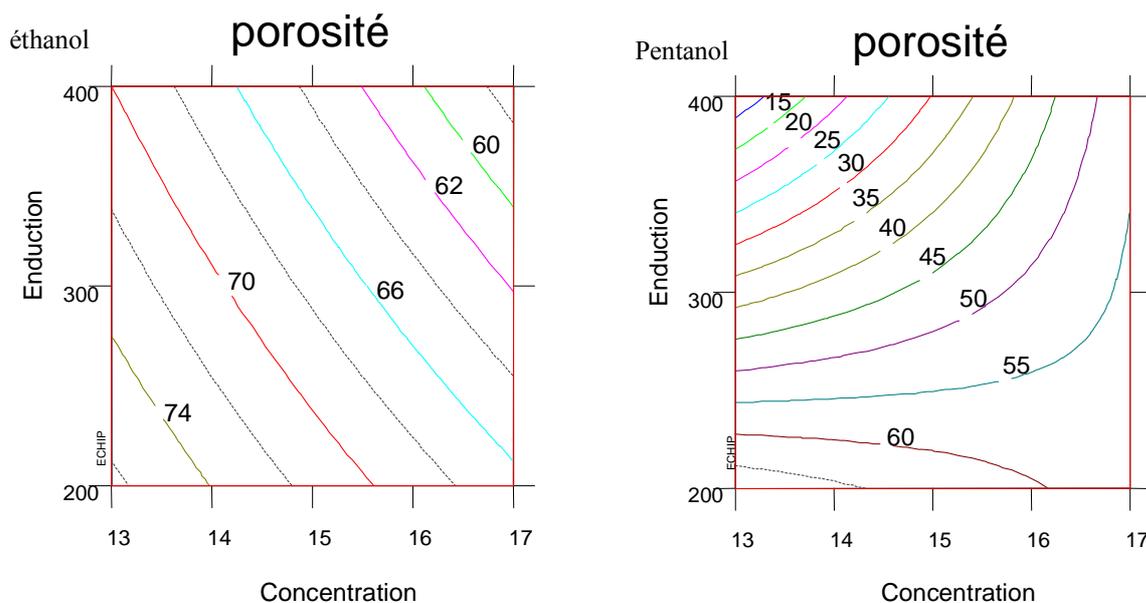


Figure 3.27 : Graphes 2D isoréponses pour la porosité des membranes sèches.

Avec l'éthanol comme non-solvant, les plus fortes porosités sont obtenues pour les faibles concentrations en PVdF, ceci est dû soit au fait qu'il y ait moins de polymère par unité de volume, soit que le rapport initial solvant/non-solvant change. L'épaisseur d'enduction est également un paramètre important, la porosité diminue quand l'épaisseur d'enduction augmente. Ce comportement peut être lié au phénomène cinétique d'interdiffusion solvant/non-solvant. Pour les fines épaisseurs d'enduction, les distances de diffusion sont plus petites accélérant ainsi la pénétration du non-solvant dans la solution de polymère et favorisant le processus de démixtion liquide-liquide, et par conséquent des structures poreuses sous forme de réseaux.

Avec le pentanol, les porosités des membranes sont plus faibles qu'avec l'éthanol. Un fort effet de l'épaisseur d'enduction est observé. Plus l'épaisseur diminue plus la porosité est élevée car le non-solvant pénètre plus vite dans la solution polymère, figeant rapidement une structure poreuse en réseau.

Un comportement opposé à celui de l'éthanol est observé pour l'évolution de la porosité avec la concentration. Plus la concentration en polymère augmente, plus la porosité augmente. De plus, pour les faibles concentrations en polymère, la porosité diminue très fortement avec l'épaisseur d'enduction, ce qui est en accord avec l'invariance de l'épaisseur de la membrane, observée pour ces concentrations, (Figure 3.26) avec l'épaisseur d'enduction. La concentration en polymère dans la solution est un des paramètres pouvant modifier la prédominance d'un des processus. Une augmentation de la concentration a généralement pour effet d'accélérer les phénomènes de démixtion solide-liquide (cristallisation) [Van 96], en favorisant, en particulier, le présence de

microgels dans la solution initiale. Il nous est difficile pour l'instant de pouvoir conclure sur ce point.

3.4.4.2.4 Interprétation du processus de formation des membranes

Même si le comportement des membranes est différent suivant le non-solvant utilisé dans le plan d'expériences, l'obtention d'une structure en réseau montre que le processus d'inversion de phase est gouverné principalement par la démixtion liquide-liquide, qui n'est pas assez rapide pour aboutir à une structure asymétrique comme celle observée précédemment par précipitation dans l'eau [Bot 91, You 99, Van 96]. Le phénomène de démixtion solide-liquide, même si il n'est pas prépondérant, a le temps d'influer sur la structure de la membrane, d'où l'obtention de membranes très cristallines.

Les changements de comportement observés dans le pentanol suivant la concentration de la solution polymère et son épaisseur d'enduction laissent supposer que les processus de précipitation diffèrent en fonction des paramètres fixés expérimentalement. Van de Witte et al. [Van 96] ont montré que la cinétique du transfert de masse (interdiffusion) dépend des paramètres d'interactions polymère/non-solvant ($\chi_{\text{PVdF/NS}}$) et solvant/non-solvant ($\chi_{\text{NMP/NS}}$), le plus influant étant $\chi_{\text{NMP/NS}}$. Lorsque $\chi_{\text{PVdF/NS}}$ diminue et $\chi_{\text{NMP/NS}}$ augmente, le temps nécessaire à la précipitation est plus long, c'est le cas de l'éthanol.

Afin d'étayer cette hypothèse, les paramètres d'interaction polymère/non-solvant ont été calculés (Tableau 3.1), et les paramètres d'interactions solvant/non-solvant ont été estimés. Le calcul est détaillé en annexe E. Les valeurs des paramètres sont réunies dans le Tableau 3.18.

Non-solvant (NS)	$\chi_{\text{PVdF/NS}}$	$\chi_{\text{NMP/NS}}$
éthanol	1,08	0,66
pentanol	1,35	0,07

Tableau 3.18 : Paramètres d'interaction polymère/non-solvant et solvant/non-solvant.

En utilisant les paramètres d'interaction déterminés et les lois de comportement définies par van de Witte et al [Van 96], la cinétique du transfert de masse est plus lente avec comme non-solvant l'éthanol que le pentanol. Les paramètres d'interaction $\chi_{\text{NMP/NS}}$ pour les deux non-solvants sont suffisamment différents pour prévoir une forte différence de cinétique pour ces deux systèmes.

Le phénomène rapide de précipitation dans le pentanol peut sans doute expliquer le comportement non linéaire de certains paramètres avec les conditions expérimentales.

3.4.4.3 Comportement électrochimique

L'influence des paramètres de mise en œuvre des membranes sur les performances électrochimiques des membranes est analysée dans ce sous-chapitre. La relation entre les propriétés physiques et les performances sera étudiée.

3.4.4.3.1 Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman

3.4.4.3.1.1 Nombre de MacMullin

Tous les termes sont conservés. La corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux est excellente comme en atteste le R^2 ajusté de 0,999 et le graphe, présenté en annexe C, des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales. Il faut toutefois noter que tous les nombres de MacMullin sont du même ordre de grandeur sauf un, celui de l'essai 12 qui est égal à 130.

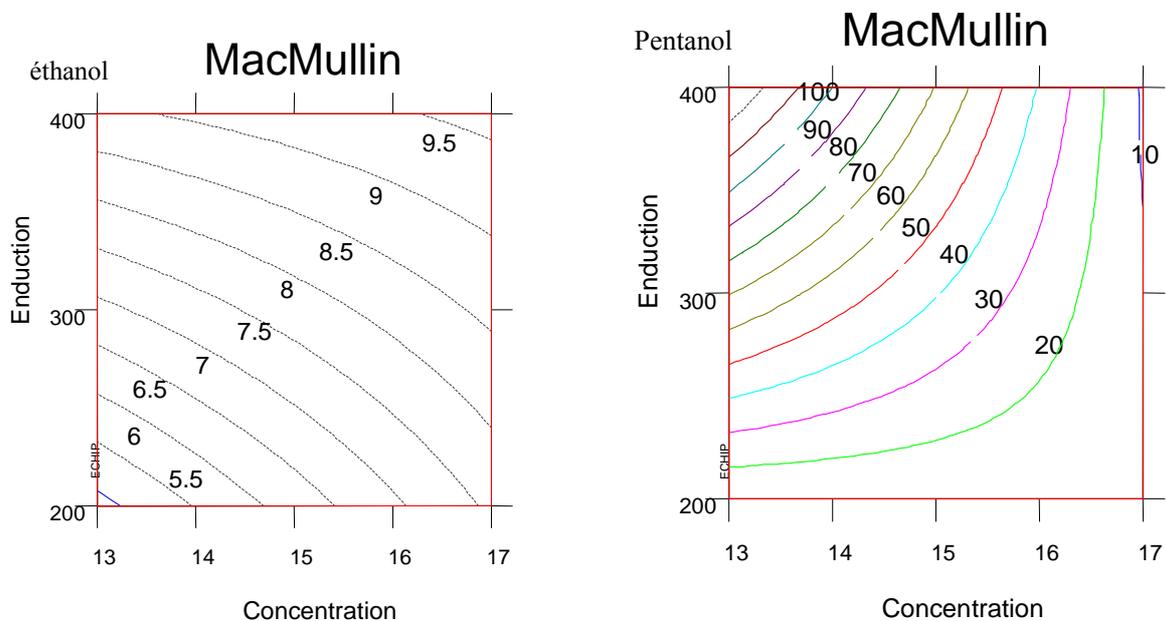


Figure 3.28 : Graphes 2D isoréponses pour le nombre de MacMullin des membranes.

Dans le cas de l'éthanol, tous les nombres de MacMullin sont du même ordre de grandeur entre 6 et 9,5 (Figure 3.28). Une faible concentration de la solution en PVdF associée à une faible épaisseur d'enduction permet d'obtenir un nombre de MacMullin faible. Cette même combinaison de facteurs permet d'obtenir les plus fortes porosités des membranes. Il y a donc une forte corrélation entre la porosité des membranes et leur nombre de MacMullin.

Il en va de même pour les inversions dans le pentanol. En effet, la diminution du nombre de MacMullin correspond à l'augmentation de la porosité des membranes observée sur la Figure 3.27.

3.4.4.3.1.2 Coefficient de Bruggeman

Le terme *concentration*, étant sans effet sur le modèle, a été retiré. Le coefficient de corrélation ajusté est de 0,971.

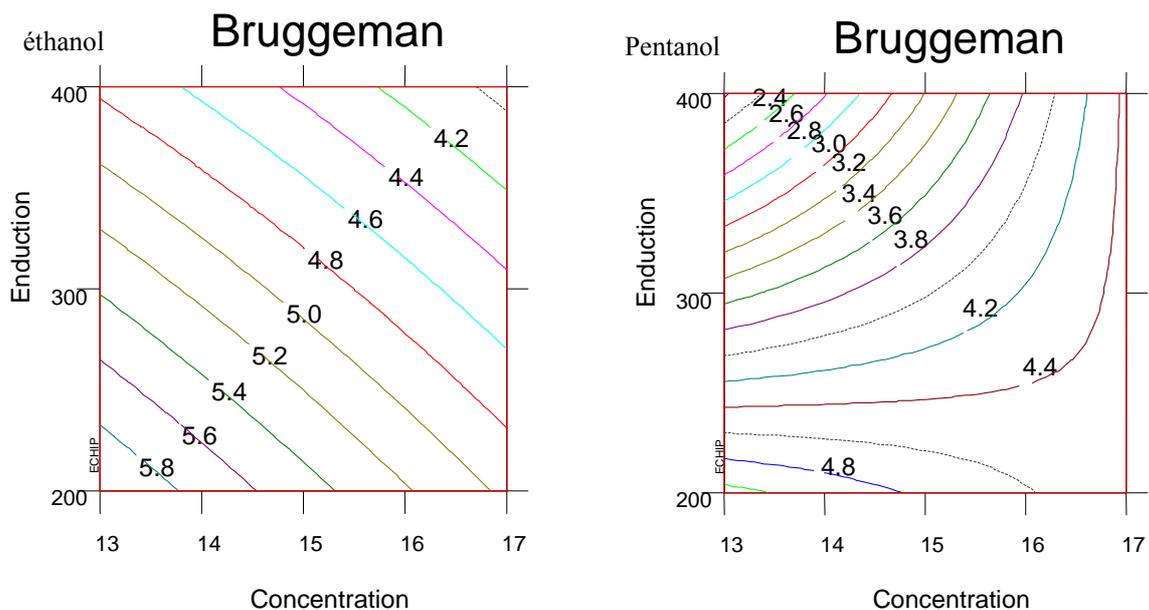


Figure 3.29 : Graphes 2D isoréponses pour le coefficient de Bruggeman des membranes.

L'interprétation de cette réponse est plus délicate. En effet, le coefficient de Bruggeman se déduit de la porosité et du nombre de MacMullin des membranes. Il permet de différencier leurs structures poreuses et est utilisé dans la modélisation des accumulateurs. Les valeurs réunies seront surtout utilisées dans ce cadre. Il rend compte en quelque sorte de l'interconnection des pores.

3.4.4.3.2 Tests en accumulateurs Li-ion

Après avoir étudié les propriétés physiques des membranes en PVdF réalisées dans le plan d'expériences et leur relation avec les pertes de conductivité, nous analysons les résultats obtenus pour trois régimes de charge sur des accumulateurs Li-ion $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Les résultats traitent des capacités chargées et sont rapportées à celle obtenues à C/10 lors de la formation des accumulateurs.

3.4.4.3.2.1 5C

Comme pour les nombres de MacMullin et les caractéristiques physiques, nous avons gardé tous les termes du modèle. La corrélation est bonne entre le modèle et les résultats expérimentaux (R^2 ajusté=0,992), même si toutes les réponses sont regroupées entre 80 et 95%, sauf celle de l'essai 12 avec 20%. En effet, à 5C, l'influence du séparateur n'est pas le facteur limitant pour les performances.

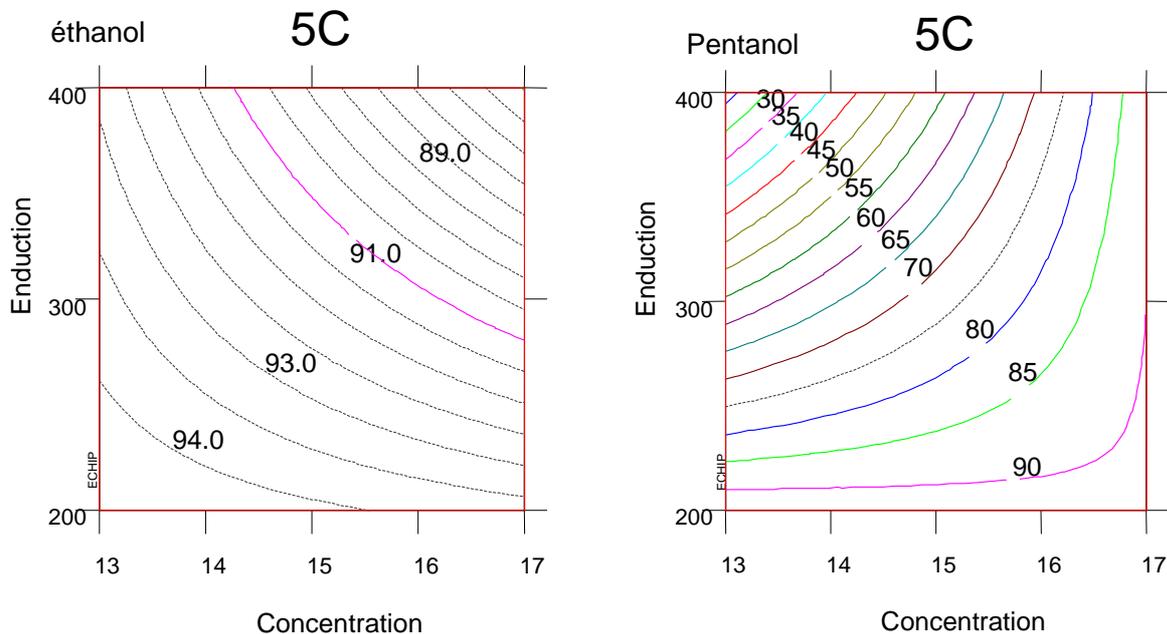


Figure 3.30 : Graphes 2D isoréponses pour les capacités chargées à 5C en accumulateur Li-ion avec les membranes PVdF.

Comme les réponses vues précédemment, les comportements sont différents suivant le non-solvant utilisé pour l'inversion de phase, Figure 3.30. Pour l'éthanol, même si les capacités

chargées sont toutes supérieures à 88%, les plus élevées sont obtenues pour de faibles enductions et de faibles concentrations en PVdF. Cette tendance est la même que celle déjà observée sur le nombre de MacMullin et la porosité. Une forte porosité permet d'avoir un nombre de MacMullin faible et de bonnes performances en accumulateurs.

Si le comportement est différent en fonction de l'épaisseur d'enduction et de la concentration dans le cas du pentanol, les mêmes conclusions peuvent être tirées. Les plus mauvais résultats sont obtenus pour les grandes épaisseurs d'enduction et les faibles concentrations en PVdF, conditions qui correspondent aux faibles porosités et aux grands nombres de MacMullin.

3.4.4.3.2.2 10C

Tous les termes sont conservés. La corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux est encore très bonne avec un R^2 ajusté de 0,932. Comme le montre la Figure 3.31, le comportement est le même que celui de la réponse à 5C (Figure 3.30). Les mêmes conclusions peuvent en être tirées.

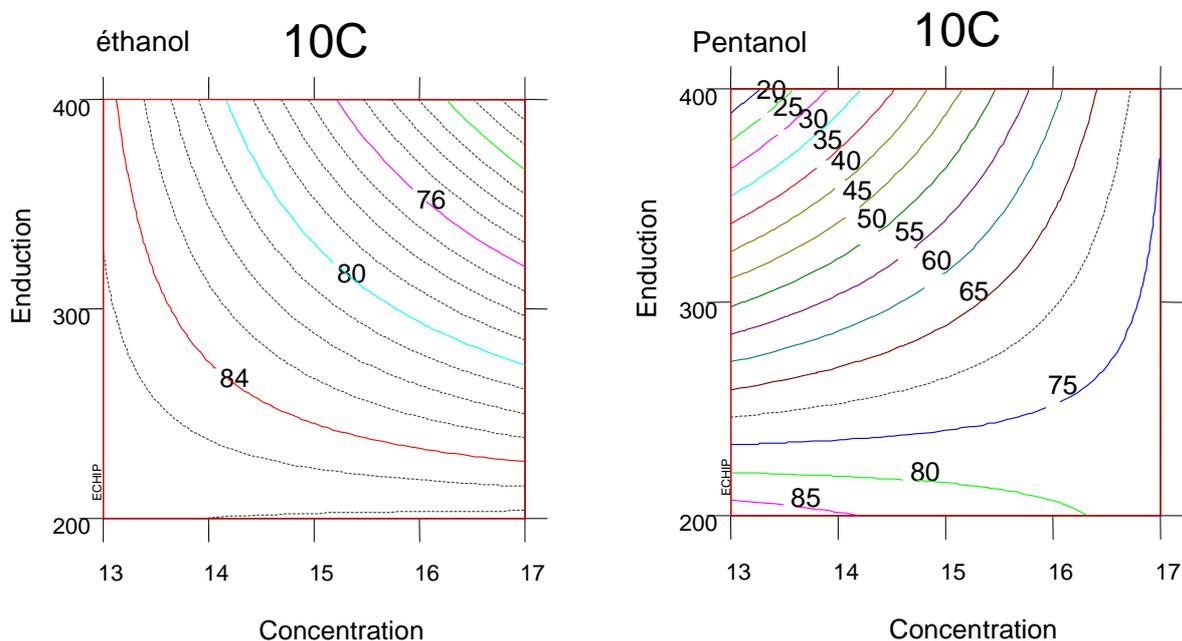


Figure 3.31 : Graphes 2D isoréponses pour les capacités chargées à 10C en accumulateur Li-ion avec les membranes PVdF.

Toutefois, avec le pentanol et pour les épaisseurs inférieures à 220 μm environ, il y a un changement de concavité, le même que celui observé sur la porosité des membranes (Figure 3.27). L'influence de la porosité est donc plus marquée pour les charges à 10C.

3.4.4.3.2.3 20C

Contrairement aux autres réponses déjà traitées, nous avons supprimé un terme non significatif : la concentration en PVdF. En effet, la réponse à 20C dépend majoritairement de l'épaisseur d'enduction et de l'interaction entre la concentration, l'épaisseur d'enduction et le non-solvant. A ce régime de charge, les résultats sont plus dispersés, le R^2 ajusté est de 0,864.

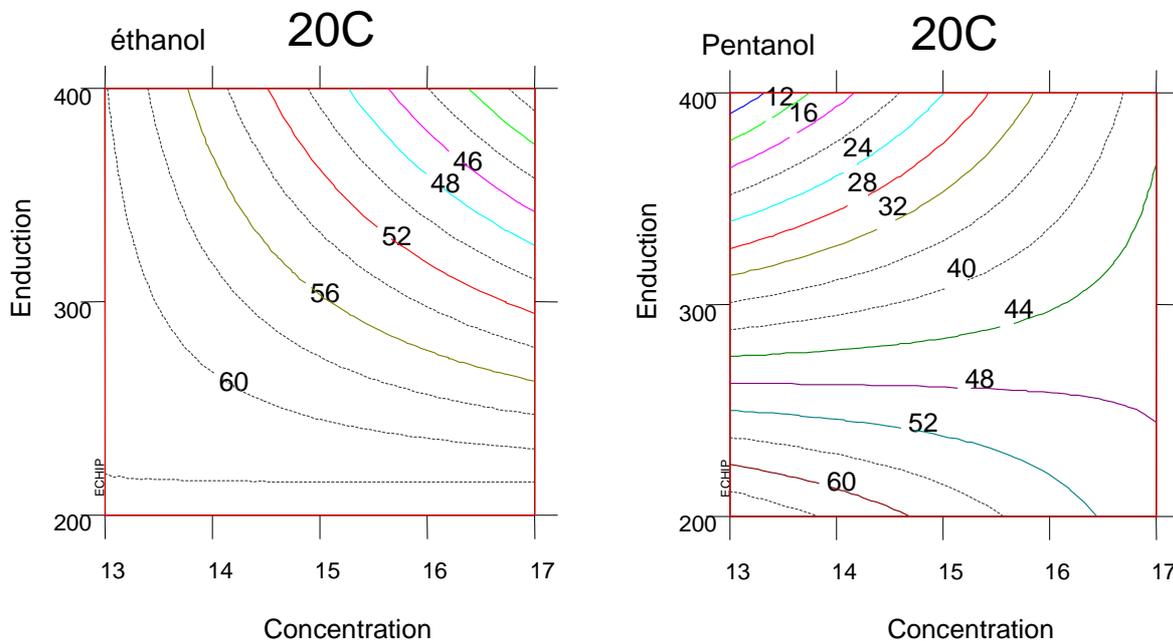


Figure 3.32 : Graphes 2D isoréponses pour les capacités chargées à 20C en accumulateur Li-ion avec les membranes PVdF.

Les meilleures capacités chargées à 20C, Figure 3.32, sont de l'ordre de 68% par rapport à C/10 (110 mAh.g^{-1}). L'allure des isoréponses est identique à celle observée pour les régimes à 10C, mais avec une plus forte évolution des valeurs de capacité.

Avec l'éthanol comme non-solvant, les plus faibles capacités sont obtenues pour les nombres de MacMullin les plus élevés, traduisant la limitation des performances de l'accumulateur par la faible conductivité ionique de l'électrolyte. La concavité des courbes est cependant inversée entre les deux réponses. Dans la réponse électrochimique, outre la conductivité, la valeur de la

résistance interne est importante. L'augmentation de l'épaisseur d'enduction, donc de l'épaisseur de la membrane, peut intervenir en augmentant le phénomène de chute ohmique. Ce deuxième élément peut sans doute expliquer le comportement électrochimique non entièrement calqué sur l'évolution du nombre de MacMullin.

3.4.4.4 Conclusions sur les résultats obtenus pour les membranes en PVdF

Le choix du non-solvant conditionne fortement le ou les mécanismes régissant la formation de la structure poreuse. L'épaisseur d'enduction est également un facteur essentiel car elle a des effets notables (i) sur les phénomènes d'interdiffusion des solvants et (ii) sur les divers paramètres d'interaction polymère/solvant en changeant la composition du mélange de solvants vu par le polymère. Ces effets, ainsi que la concentration des solutions PVdF, peuvent influencer grandement sur la prédominance des mécanismes.

Comme pour les séparateurs commerciaux, la porosité, le nombre de MacMullin, le coefficient de Bruggeman et les performances en accumulateurs sont étroitement liés. De plus, nous avons réussi à augmenter de 20% (20 mAh.g⁻¹) la capacité chargée à 20C par rapport aux résultats obtenus avec le meilleur des séparateurs commerciaux : le Celgard® 2500.

3.4.5 Résultats pour le PVdF-HFP

3.4.5.1 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux du plan d'expériences appliqué au PVdF-HFP sont rassemblés dans le Tableau 3.19.

Un comportement différent de celui du PVdF est observé avec le PVdF-HFP pour l'ensemble des réponses. Toutes les épaisseurs sont plus faibles. Les porosités sont quasiment nulles. Les variations observées ne sont pas significatives face aux erreurs de mesures. Ces très faibles porosités sont responsables des nombres de MacMullin très élevés, tous supérieurs à 50, et pouvant atteindre 95, essai 5. En revanche, même pour des porosités si faibles, les capacités chargées à 5C et 10C restent comparables à celles obtenues avec les séparateurs commerciaux grâce à la gélification importante du PVdF-HFP par l'électrolyte. Néanmoins, les conductivités obtenues sont insuffisantes pour les charges à plus hauts régimes.

Essai	épaisseur (µm)	Porosité (%)	MacMullin	Bruggeman	5C	10C	20C
10	17	0,0	75,5	0,4	81,8	43,2	14,6
12	25	0,3	76,7	0,8	79,3	37,0	13,6
4	16	2,3	56,7	1,1	93,9	82,0	40,3
2	11	0,0	69,1	0,4	89,1	58,2	24,3
4	17	4,9	64,7	1,4	91,7	75,7	28,0
1	12	0,5	88,4	0,8	89,0	53,1	17,5
3	32	3,8	59,3	1,2	70,7	34,0	19,5
11	34	0,0	73,5	0,4	52,0	29,5	10,5
5	23	0,9	95,2	1,0	81,6	45,0	13,8
5	23	1,5	82,5	1,0	64,1	25,4	10,1
1	11	0,0	92,4	0,5	87,1	59,9	17,3
11	33	0,0	50,0	0,4	51,3	24,8	9,5
3	32	3,9	83,5	1,4	68,5	35,4	15,4

Tableau 3.19 : Résultats expérimentaux obtenus pour le PVdF-HFP. Les colonnes 5C, 10C et 20C représentent les capacités chargées à ces régimes de charge rapportées à la capacité à C/10.

Les coefficients des modèles pour chaque réponse étudiée, les diagrammes de Pareto des effets et les courbes des réponses prédites en fonctions des résultats expérimentaux sont réunis en annexe D.

3.4.5.2 Caractéristiques physiques des membranes

3.4.5.2.1 Epaisseur

Les termes d'interaction concentration/non-solvant et concentration/enduction/non-solvant ne sont pas significatifs et ont donc été retirés. Le modèle obtenu présente une bonne corrélation avec les réponses expérimentales, le R^2 ajusté est de 0,996.

Les courbes isoréponses obtenues sont quasiment identiques quelque soit le non-solvant utilisé pour l'inversion de phase. Les épaisseurs sont plus faibles que celles des membranes PVdF. Elles dépendent de l'épaisseur d'enduction et de la concentration de la solution de PVdF-HFP. Les grandes épaisseurs d'enduction associées aux plus fortes concentrations en PVdF-HFP du plan d'expériences, permettent d'obtenir les membranes les plus épaisses qui sont au maximum de 32 µm. Comme les membranes sont peu poreuses, leur épaisseur dépend directement de la quantité de PVdF-HFP enduite.

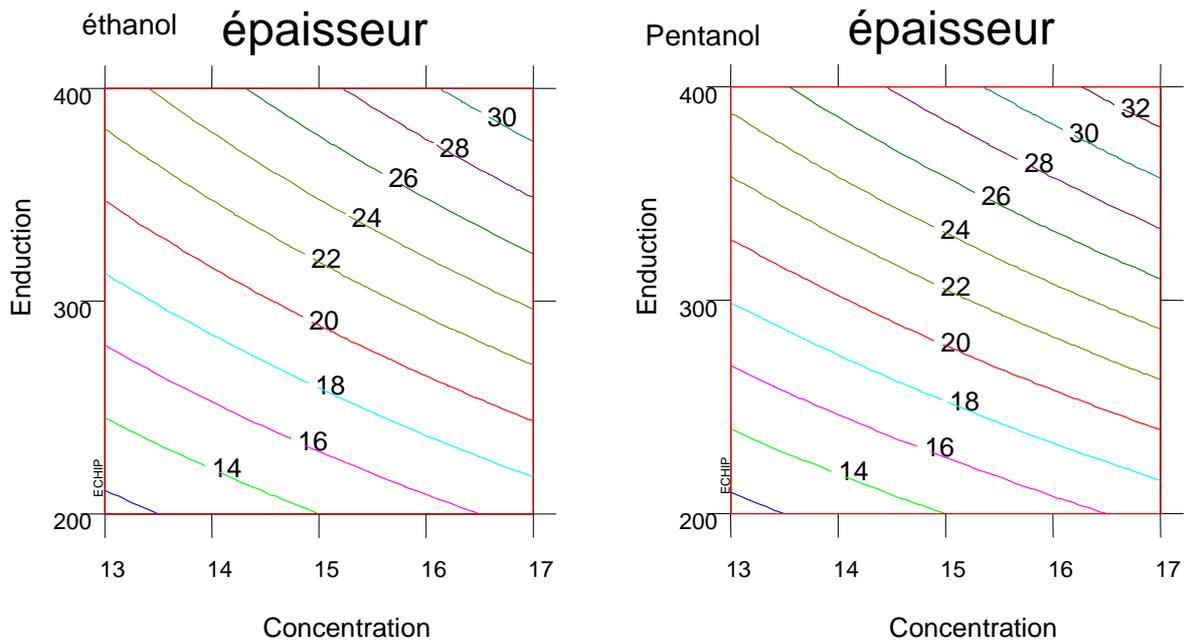


Figure 3.33 : Graphes 2D isoréponses pour les épaisseurs des membranes sèches en PVdF-HFP.

3.4.5.2.2 Porosité

Contrairement au cas du PVdF où tous les paramètres de mise en œuvre ainsi que leurs interactions avaient un effet sur la réponse de la porosité, toutes les valeurs obtenues avec le PVdF-HFP sont faibles, inférieures à 10%, et leurs variations ne sont pas significatives face aux erreurs de mesures importantes dans le cas présent. Il semble que les inversions de phase n'aient pas eu lieu. Aucun modèle ne sera fait pour la porosité. Les photos prises au MEB-FEG (Figure 3.34) attestent de la faible porosité des membranes obtenues.

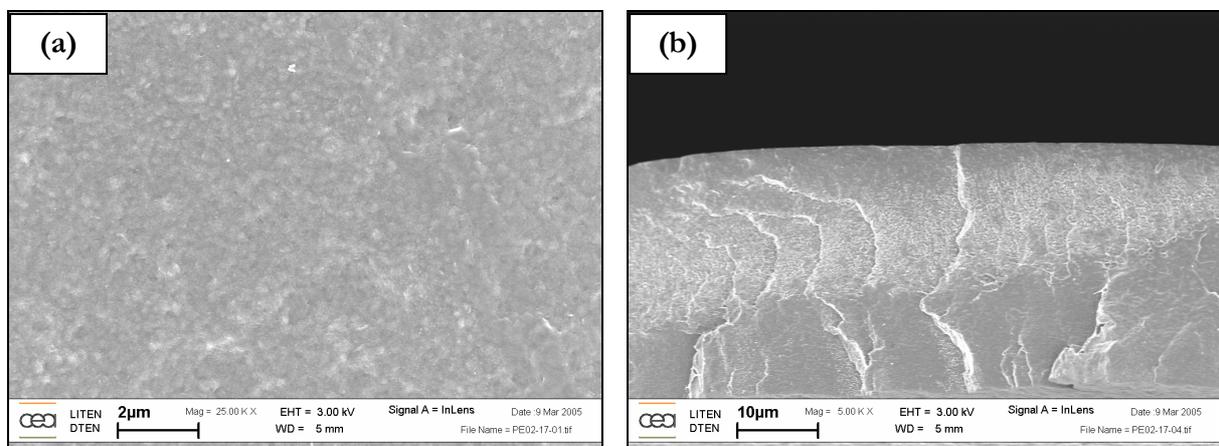


Figure 3.34 : Membrane PVdF-HFP obtenue pendant le plan d'expériences. MEB-FEG, (a) grossissement $\times 25000$, surface côté bain. (b) grossissement $\times 5000$, épaisseur.

3.4.5.3 Comportement électrochimique

3.4.5.3.1 Nombre de MacMullin et coefficient de Bruggeman

Comme pour la porosité, trop peu de termes sont significatifs pour établir un modèle sur le nombre de MacMullin. Le faible taux de porosité de toutes les membranes est à l'origine des grands nombres de MacMullin mesurés. La gélification de la membrane polymère par l'électrolyte liquide LP30® permet d'assurer une conductivité ionique voisine de $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$. Celle-ci est fonction essentiellement du taux de gonflement de la membrane. Même si cette conductivité est faible, elle est du même ordre de grandeur que celles des séparateurs commerciaux.

3.4.5.3.2 Tests en accumulateurs Li-ion

Si aucun effet de la mise en œuvre des membranes en PVdF-HFP n'a pu être dégagé pour la conductivité ionique, il en va différemment pour les réponses en tests de cyclage des accumulateurs Li-ion.

3.4.5.3.2.1 5C

Les termes d'interaction enduction/non-solvant et concentration/enduction/non-solvant ont été supprimés. Tous les autres coefficients restant sont négatifs. Le coefficient de corrélation (R^2 ajusté = 0,871) est moins bon que sur les réponses obtenues avec le PVdF.

Pour les inversions dans l'éthanol, la concentration a peu d'influence sur la capacité chargée, Figure 3.35. Il en va autrement avec le pentanol, où l'augmentation de l'épaisseur d'enduction et de la concentration de la solution de PVdF-HFP ont un effet négatif sur la charge. Si nous avons pu voir dans le cas du PVdF une corrélation entre la porosité, le nombre de MacMullin et les capacités chargées aux différents régimes, dans le cas présent, seule la réponse sur l'épaisseur peut être reliée avec les performances en charge. Cet effet est accentué par leurs faibles taux de porosité, donc leurs faibles conductivités.

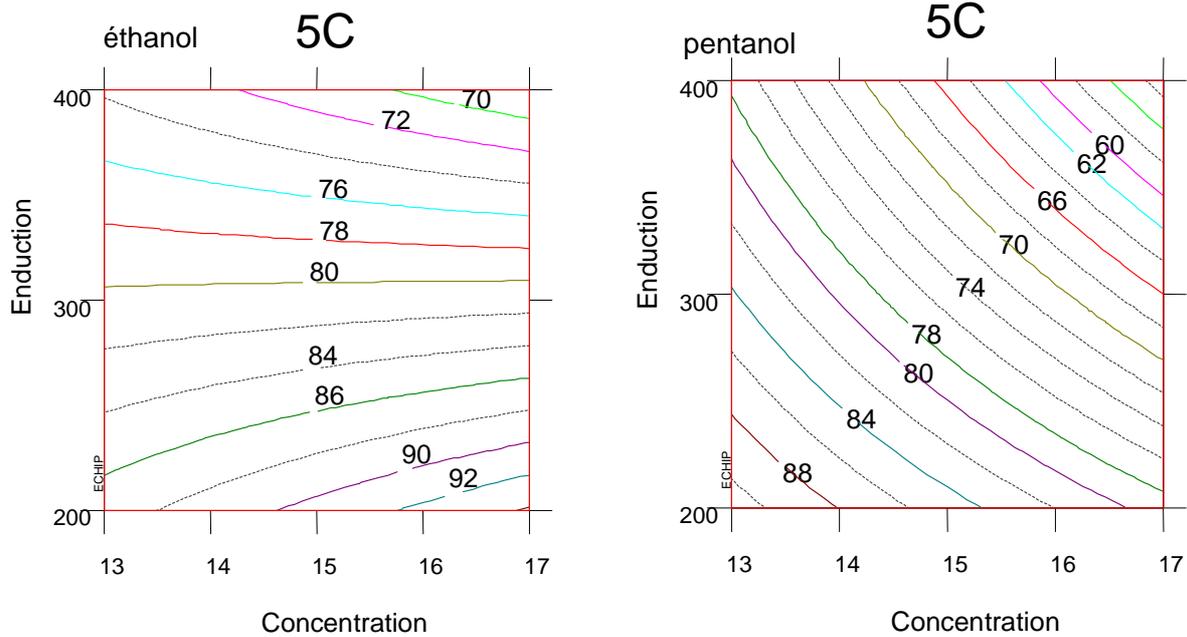


Figure 3.35 : Graphes 2D isoréponses pour les charges à 5C des membranes en PVdF-HFP.

3.4.5.3.2.2 10C

La concentration en PVdF-HFP, et l'interaction entre l'épaisseur d'enduction et la concentration, ont été supprimées. En procédant ainsi, le R^2 ajusté est relativement bon avec une valeur de 0,869.

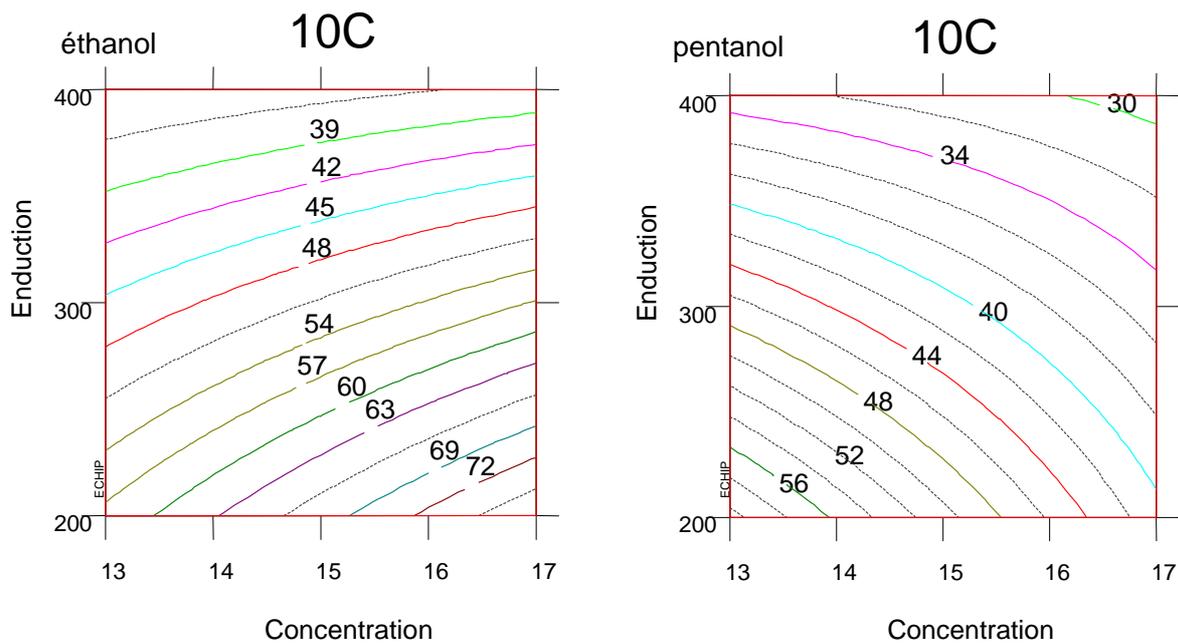


Figure 3.36 : Graphes 2D isoréponses pour les charges à 10C des membranes en PVdF-HFP.

Les capacités maximales chargées pour les accumulateurs utilisant les membranes coagulées dans l'éthanol sont meilleures que celles obtenues dans le pentanol, Figure 3.36. En effet, les porosités obtenues dans l'éthanol sont supérieures à celles du pentanol, respectivement 3 à 4% et 0% aux erreurs de mesures près. L'effet combiné de l'épaisseur d'enduction et de la concentration en PVdF-HFP est opposé pour les deux non-solvants. En effet, si dans les deux cas, l'augmentation de l'épaisseur d'enduction, et donc de celle des membranes obtenues, a un effet négatif sur la capacité chargée, l'augmentation de la concentration a un effet positif dans le cas de l'éthanol et négatif dans celui du pentanol.

Ce comportement est à mettre en relation avec les porosités différentes obtenues dans les deux cas. La capacité chargée dans le cas du pentanol ne dépend que de l'épaisseur des membranes, alors que pour l'éthanol la porosité influe aussi sur la capacité.

3.4.5.3.2.3 20C

Comme pour la réponse à 10C, la concentration et l'interaction concentration/enduction ont été retirées, mais aussi l'interaction entre l'épaisseur d'enduction et le non-solvant utilisé, qui avait déjà peu d'effet à 10C. Le R^2 ajusté de 0,797 est moins bon qu'à 10C du fait de la plus grande dispersion des résultats.

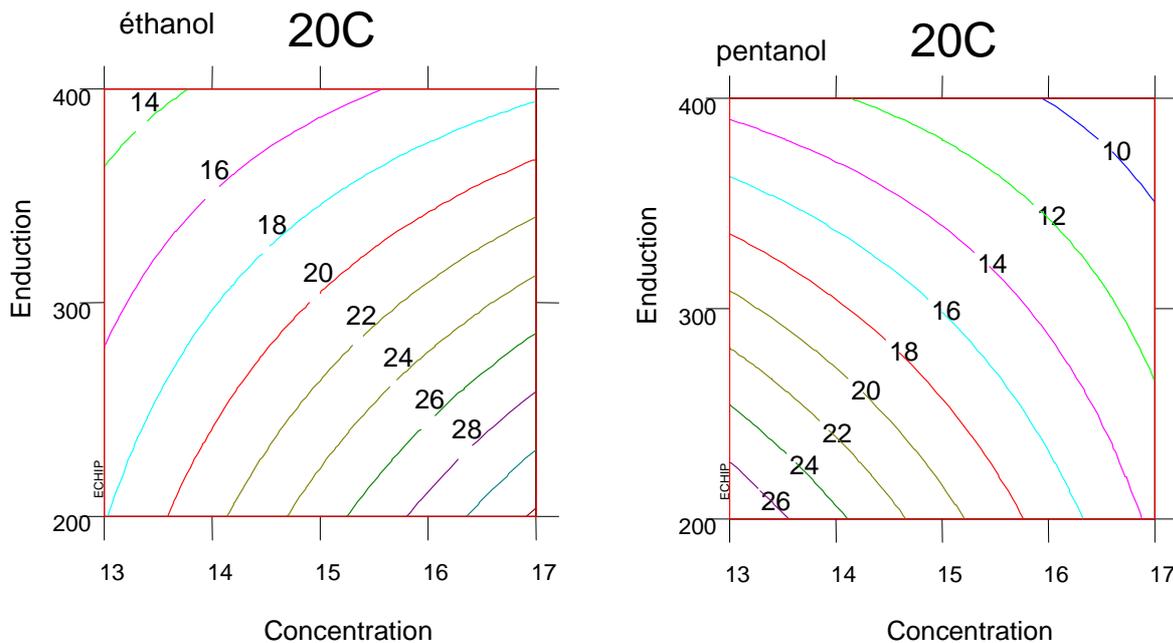


Figure 3.37 : Graphes 2D isoréponses pour les charges à 20C des membranes en PVdF-HFP.

Le comportement à 20C (Figure 3.37) est le même que celui observé à 10C (Figure 3.36) pour les deux non-solvants. Les capacités chargées sont très faibles et reflètent les résultats obtenus sur les épaisseurs, les porosités et les nombres de MacMullin.

3.4.5.4 Conclusion sur les résultats du plan d'expériences appliqué au PVdF-HFP

Les réponses obtenues sur le PVdF-HFP sont totalement différentes de celles obtenues avec le PVdF. Nous avons vu que dans le cas du PVdF, la formation des membranes est le fruit de deux processus : la démixtion liquide-liquide et la démixtion solide-liquide, en l'occurrence la cristallisation du polymère. Or, les taux de cristallinité du PVdF-HFP sont beaucoup plus faibles que ceux du PVdF. Ainsi, le processus de formation des membranes PVdF-HFP ne peut être principalement dû qu'à la démixtion liquide-liquide. Les non-solvants choisis dans le cadre du plan d'expériences ne permettent pas qu'elle ait lieu dans ces conditions.

Si nous avons réussi à obtenir des membranes PVdF-HFP poreuses pendant l'étude préliminaire (Tableau 3.3), les conditions opératoires sont sans doute à mettre en cause. Les études préliminaires ont été réalisées dans une atmosphère non contrôlée. L'humidité ambiante aurait pu contribuer à la formation des membranes en mouillant le non-solvant. L'eau étant le plus mauvais solvant du PVdF, un mélange éthanol ou pentanol avec l'eau peut permettre l'inversion de phase. En revanche, toutes les membranes du plan d'expériences ont été réalisées en boîte à gants sous air sec afin d'éliminer ce facteur humidité. Les conséquences de cette modification des conditions expérimentales sont lourdes et ne nous a pas permis d'avoir une étude pertinente pour notre analyse via le plan d'expériences.

Les faibles porosités obtenues sont responsables des nombres de MacMullin élevés et des faibles capacités chargées à 20C en accumulateurs Li-ion par rapport aux membranes PVdF.

3.4.6 Conclusion générale sur les plans d'expériences

Des comportements totalement différents suivant le polymère utilisé ont pu être observés sur le plan d'expériences. Deux cas de figures se sont dégagés.

Dans le cas du PVdF, les épaisseurs et porosités obtenues ont permis d'avoir des nombres de MacMullin relativement faibles et propices à de très bonnes performances en tests de cyclage en accumulateurs Li-ion. De plus, l'effet important du non-solvant sur la morphologie des

membranes a été montré. La précipitation des membranes est le fruit de deux processus simultanés : la démixtion liquide-liquide et la démixtion solide-liquide, ou encore cristallisation. Le non-solvant, en jouant sur la cinétique d'inversion de phase, favorise l'un ou l'autre de ces processus. Or, cette cinétique dépend aussi des conditions initiales : l'épaisseur d'enduction et la concentration de la solution polymère.

Dans le cas de l'éthanol, même si ces conditions ont une influence notable sur la morphologie des membranes, le mécanisme de formation des membranes semble toujours être le même. La précipitation rapide dans le pentanol peut sans doute expliquer le comportement non linéaire de certains paramètres avec les conditions expérimentales. Cette différence de comportement entre les deux non-solvants serait due aux interactions polymère/non-solvant et solvant/non-solvant. Toutefois, d'autres paramètres doivent aussi avoir une influence notable comme la viscosité du mélange solvant/non-solvant.

Un tout autre comportement a pu être observé avec le PVdF-HFP. La précipitation des membranes n'a pas donné lieu aux structures poreuses attendues. En effet, si pendant l'étude préliminaire nous avons eu des membranes poreuses en PVdF-HFP, toutes les membranes obtenues dans le cadre du plan d'expériences ont présenté des porosités quasiment nulles quel que soit le non-solvant utilisé. Cette modification du comportement a été associée au caractère anhydre des solvants utilisés pour le plan d'expériences. De fait, les nombres de MacMullin mesurés sont trop élevés pour avoir de bonnes capacités chargées à 20C. En revanche, même pour de très faibles porosités, les capacités chargées à 5C et 10C sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les séparateurs commerciaux. Ceci est dû à la formation d'un gel entre le PVdF-HFP et l'électrolyte liquide.

Le plan d'expériences a permis de dégager certains des paramètres ayant une influence notable sur les processus de formation des membranes et d'en comprendre certains mécanismes. De plus, certaines des membranes PVdF ont permis un gain de 20 mAh.g⁻¹ en capacité chargée à 20C par rapport aux séparateurs commerciaux. Toutefois, toutes les membranes en PVdF ainsi qu'en PVdF-HFP ont montré, quelle que soit leur morphologie, de bonnes performances jusqu'à 10C.

3.5 Comportement des membranes à base de PVdF face aux séparateurs commerciaux, synthèse des résultats

Suite aux plans d'expériences réalisés sur le PVdF et le PVdF-HFP, tous les résultats obtenus sur les capacités chargées à 20C en accumulateurs Li-ion utilisant le même lot d'électrodes, ainsi que le même électrolyte liquide, ont été réunis. Ces résultats ont été confrontés avec ceux obtenus sur les séparateurs commerciaux, testés dans les mêmes conditions (cf. Ch.2 §2.3.2). Les capacités sont reportées sur la Figure 3.38 en fonction du produit entre le nombre de MacMullin et l'épaisseur des membranes. Nous avons noté dans le Chapitre 2 que ce facteur est le plus représentatif des capacités chargées observées.

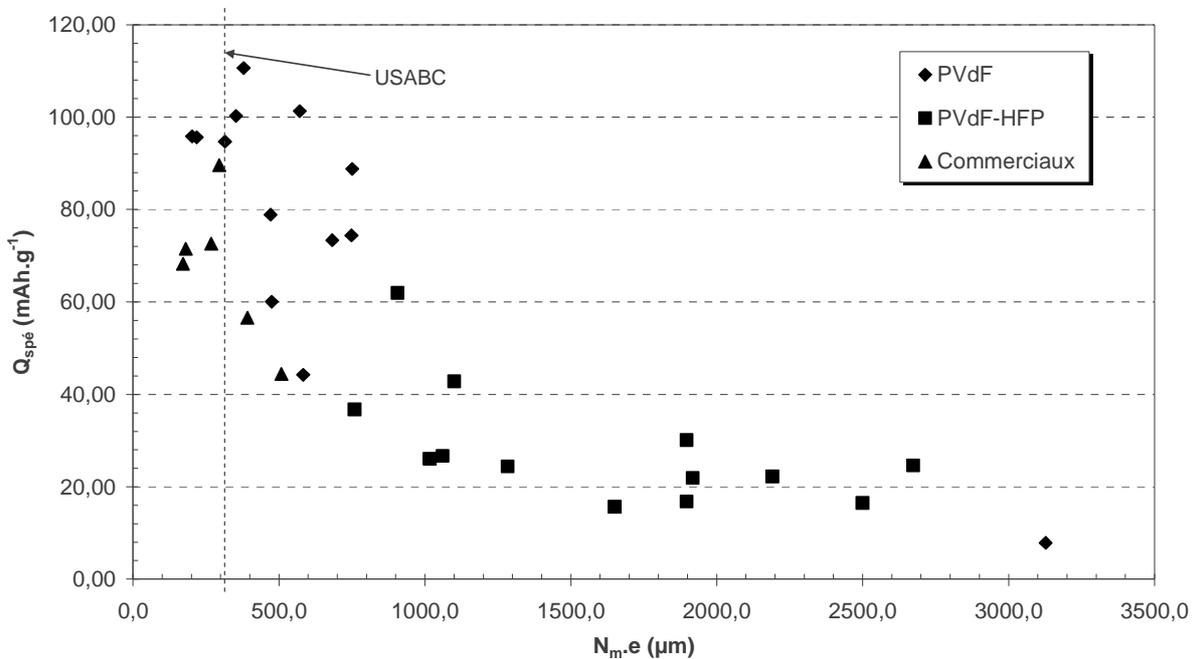


Figure 3.38 : Capacités chargées à 20C en fonction de $N_{M.e}$ pour des accumulateurs utilisant un même lots d'électrodes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ainsi qu'un même électrolyte, LP30®, mais des séparateurs différents.

Dans le cadre de l'USABC, il est préconisé d'avoir une valeur de $N_{M.e}$ inférieure à 300 μm . Mais, à la vue des capacités obtenues, une telle condition ne semble pas garantir les meilleurs résultats. La tendance générale indique une baisse des capacités chargées à 20C avec la croissance du produit $N_{M.e}$. Toutefois, outre sa conductivité, la nature du séparateur a une influence non négligeable. Les accumulateurs à membranes PVdF possèdent de meilleures capacités, pour des produits $N_{M.e}$ équivalents, que les accumulateurs utilisant les séparateurs commerciaux. Ceci peut sans doute être associé à de meilleurs contacts électrodes/électrolyte dû à la formation partielle du gel.

Afin de vérifier cette propriété, des membranes PVdF ont été intégrées dans des prototypes d'accumulateurs Li-ion à emballage souple [Ch.5 §5.3.3]. Les résultats obtenus en tests de cyclage à différents régimes de charge sont comparés à ceux obtenus avec le Celgard® 2400 ainsi qu'à des témoins : des piles bouton [Ch.5 §5.3.2] de même composition. La composition des électrodes utilisées est donnée dans le Tableau 3.20.

Electrode	Matériau	Epaisseur (µm)	Porosité (%)	Capacité (mAh.cm ⁻²)
Négative	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	10	28	0,3
Positive	LiMn ₂ O ₄	16	19	0,5

Tableau 3.20 : Caractéristiques des électrodes utilisées dans les prototypes à emballage souple et les piles bouton.

L'électrode positive présente un léger excès de capacité par rapport à la négative. Les électrodes sont fines pour avoir les meilleures réponses en puissance. La capacité des piles bouton est de 0,5 mAh, contre 2,6 mAh pour les prototypes.

L'électrolyte utilisé est le LP40® fourni par Merck. Le thermoscellage des prototypes en emballage souple se fait sous vide. L'électrolyte LP30®, qui contient du carbonate de diméthyle très volatil, est donc incompatible avec le procédé d'élaboration des prototypes. Le LP40® qui est moins volatil élimine cette inconvénient car le DMC est remplacé par du DEC.

Le programme de tests sur banc Arbin® est décrit en annexe B. La Figure 3.39 présente les courbes de capacités chargées en mAh.g⁻¹, mais aussi rapportées à la capacité chargée à C/10.

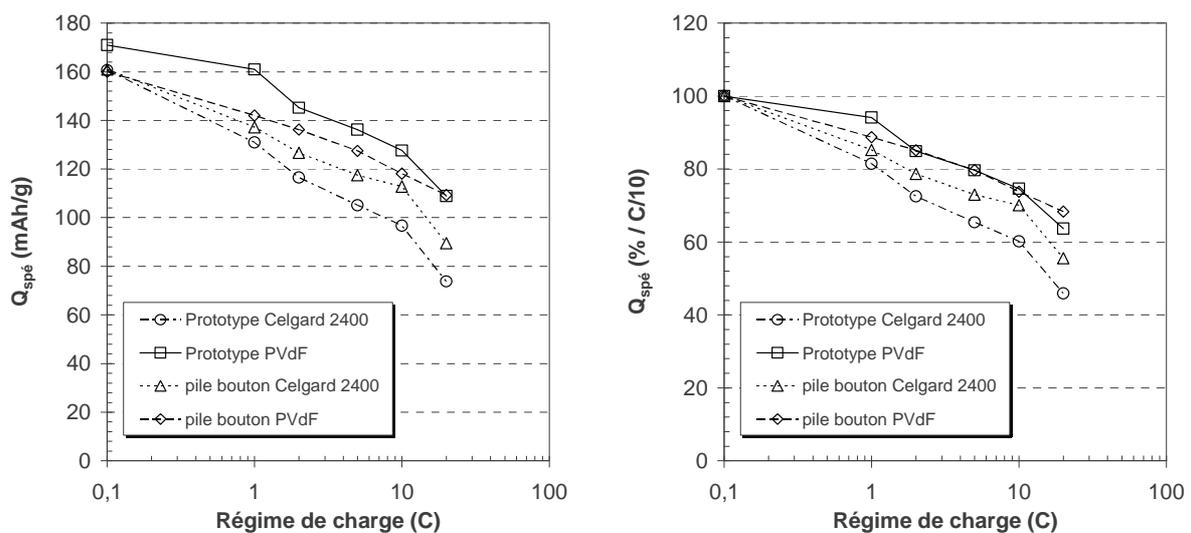


Figure 3.39 : Performances d'accumulateurs Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ pour une membrane PVdF ($e = 120 \mu\text{m}$, $\epsilon_p = 72\%$) et le séparateur Celgard® 2400 en pile bouton (0,5 mAh) et prototype en emballage souple (2,6 mAh).

Que cela soit en piles bouton ou en prototypes à emballage souple, les performances obtenues avec le Celgard® 2400 comme séparateur sont inférieures à celles obtenues avec la membrane PVdF. Dans un système pile bouton, le contact électrode/électrolyte est assuré par le boîtier rigide et les cales qui compriment le système. En emballage souple, bien qu'il soit scellé sous vide, l'emballage n'a plus qu'un rôle de protection vis-à-vis de l'extérieur, les contacts doivent être assurés en interne. Le PVdF qui gélifie en partie en présence d'électrolyte liquide permet un bon contact électrolyte/électrodes contrairement au Celgard® qui est inerte. Ce phénomène diminue ainsi les résistances de contact. Ceci permet des performances en emballage souple quasi identiques à celles obtenues en piles bouton avec le PVdF, contrairement au séparateur Celgard® avec lequel les performances sont inférieures. Ainsi, les membranes PVdF semblent toutes indiquées pour les accumulateurs à emballage souple.

3.6 Conclusion

Suite à l'étude réalisée sur les séparateurs commerciaux, nous avons cherché à élaborer des membranes à base de PVdF pour les accumulateurs Li-ion à charge rapide. Le procédé d'élaboration des membranes choisi est l'inversion de phase par immersion afin d'obtenir des porosités compatibles avec les applications en puissance. L'étude bibliographique a montré que ce procédé, pour les polymères semi-cristallins comme le PVdF, est régi par deux processus simultanés : la démixtion liquide-liquide et la démixtion solide-liquide, la cristallisation du polymère. La prédominance d'un des processus sur l'autre est liée aux équilibres thermodynamiques mais également à la cinétique de transport de masse.

Lors de l'étude expérimentale préliminaire, nous avons montré la reproductibilité de la mise en œuvre et que les épaisseurs et porosités obtenues sont compatibles avec les applications visées. Différents non-solvants ont été utilisés : l'éthanol, le pentanol et l'eau. Les membranes obtenues dans les deux alcools présentent des structures en réseau tandis que celles obtenues dans l'eau sont fortement anisotropes avec une peau en surface et des doigts de gant dans l'épaisseur. Ces différences de morphologies sont dues à la cinétique d'inversion qui favorise dans le cas de l'eau la démixtion liquide-liquide responsable de l'anisotropie de la structure. De telles membranes présentent d'ailleurs des taux de cristallinité inférieurs, même s'ils restent élevés, à la poudre originale ou même aux membranes obtenues dans les alcools.

La conductivité ionique des membranes obtenues dans l'éthanol a été mesurée avec l'électrolyte liquide LP30®, elle est de l'ordre de 3 mS.cm^{-1} à température ambiante.

Suite à cette étude, un plan d'expériences a été élaboré afin d'optimiser les membranes pour la charge rapide. Le PVdF et le PVdF-HFP ont été utilisés. Les effets étudiés sont la concentration de la solution polymère, l'épaisseur d'enduction de la solution et le non-solvant (l'éthanol et le pentanol). Le plan a été construit sur la base des plans D-optimaux. Dans le cas du PVdF, les membranes obtenues ont toutes montré les propriétés requises pour la charge rapide : des épaisseurs comprises entre 25 et 75 μm , des porosités allant de 60 à 75%. De fait, les capacités chargées à 20C en accumulateurs Li-ion sont 20% supérieures à celles obtenues avec les séparateurs commerciaux. De plus, nous avons pu constater l'effet du non-solvant sur la morphologie des membranes, mais aussi celle des conditions initiales avec une forte influence des phénomènes cinétiques.

En revanche, le PVdF-HFP a présenté un comportement totalement différent. Les membranes obtenues dans l'éthanol ont montré des porosités inférieures à 10%, tandis que celles obtenues dans le pentanol avaient toutes une porosité nulle. Même si ces membranes, permettaient de bons taux de charge pour des régimes jusqu'à 10C, dus au gel formé avec l'électrolyte liquide, les faibles porosités obtenues sont incompatibles avec les charges à 20C.

Enfin, les nombreux résultats obtenus sur les capacités chargées à 20C ont été comparés à ceux des séparateurs commerciaux. Le facteur $N_{M,e}$ caractérisant chaque membrane a montré une bonne corrélation avec les résultats en charge. Les membranes à base de PVdF présentent toutefois de meilleurs résultats que ceux prévus simplement par la valeur $N_{M,e}$ grâce à de meilleurs contacts électrode/électrolyte.

tel-00011543, version 1 - 6 Feb 2006

4 MODélisation des Accumulateurs Lithium-ion : MODAL

4.1 Motivations

Que peut apporter la simulation dans le cadre de la thèse ? Les résultats obtenus sur les capacités chargées à un régime de 20C pour les accumulateurs Li-ion montrent que le séparateur utilisé a un effet non négligeable sur les performances électrochimiques. La connaissance de la valeur de sa résistance ionique est un bon indicateur pour prévoir le comportement de l'accumulateur, mais cette grandeur ne suffit pas. En effet, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des capacités de charge très différentes avec des accumulateurs montés à partir d'un même lot d'électrodes associé à des séparateurs présentant des résistances de même ordre de grandeur (cf. Ch.3 §3.5). Ces dispersions aux causes très diverses peuvent masquer certains comportements. Ainsi, le but de la simulation est de servir de support explicatif aux limitations observées expérimentalement dans les accumulateurs.

Devant la croissance de l'activité du CEA dans le domaine des accumulateurs Li-ion, un code de simulation, d'analyse et de prédiction du comportement des accumulateurs a été mis au point. Le programme MODAL, pour **MOD**élisation des **A**ccumulateurs au **L**ithium, est développé sous MATLAB® [Ter 03, Ter 05]. Le modèle se base sur les travaux effectués par Doyle et Newman [Doy 93, Doy 96, Bot 00].

Nous présenterons d'abord les équations utilisées dans le modèle, puis les caractéristiques physiques propres aux matériaux à introduire pour la simulation. En tant qu'utilisateurs, nous n'entrerons pas dans le détail du code, ni dans les aspects numériques détaillés dans [Ter 01, Lap 03].

Les accumulateurs simulés sont constitués de titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à l'électrode négative, de spinelle LiMn_2O_4 à l'électrode positive et d'un mélange EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 pour l'électrolyte. L'influence sur la charge des séparateurs commerciaux et des membranes développées au cours de la thèse a ainsi été étudiée.

Le code intègre une base de données matériaux, dont les valeurs sont renseignées en unités SI, permettant aux concepteurs de définir aisément les caractéristiques des constituants.

4.2 Le modèle physique

4.2.1 Structure des accumulateurs Li-ion modélisés

Les accumulateurs Li-ion ont été présentés dans le Chapitre 1. Le schéma de la Figure 4.1 en rappelle l'architecture. Lors de la décharge de l'accumulateur, l'électrode négative est le siège de l'oxydation du matériau actif qui produit les ions Li^+ . Un échange est alors réalisé entre le matériau d'insertion et l'électrolyte. Les cations traversent ensuite le séparateur, conducteur ionique mais isolant électronique, pour aller vers l'électrode positive où, là aussi, il y a transfert entre l'électrolyte et le matériau d'insertion qui est réduit. Parallèlement à la circulation des cations, les électrons passent par le circuit externe.

Les électrodes constituées de matériau actif, d'additifs conducteurs électroniques et d'un liant polymère (Ch.5 §5.3.1), forment un milieu poreux dont les pores sont remplis d'électrolyte. Par abus de langage, l'anode est considérée dans le modèle comme étant l'électrode négative et la cathode étant l'électrode positive quelque soit le signe du courant imposé.

Le séparateur est un milieu poreux rempli d'électrolyte. Classiquement, c'est un séparateur microporeux polyoléfine inerte vis-à-vis de l'électrolyte. Mais des électrolytes polymères secs ou gélifiés peuvent être également utilisés [Chapitre 1]. Le déplacement des ions se fait dans tous les cas par migration et par diffusion pour assurer le passage du courant. La convection est négligée.

Nous ferons l'hypothèse que les séparateurs à base de PVdF, développés au cours de la thèse, ont un comportement similaire, du point de vue du modèle, aux séparateurs commerciaux inertes sans interactions avec l'électrolyte liquide. Ils sont, de ce fait, caractérisés uniquement par leur épaisseur, leur porosité et leur coefficient de Bruggeman défini dans le Chapitre 1 [§1.4.1.2]. L'ensemble est représenté sur la Figure 4.1 : zone G_a pour l'anode et G_c pour la cathode.

Le modèle permet de calculer les concentrations et les tensions locales dans les différents composants de l'accumulateur, en prenant en compte la migration, la diffusion dans l'électrolyte et les matériaux d'électrodes, ainsi que les réactions de transfert de charge pour les ions Li^+ . Ceci permet d'obtenir les courbes de potentiel en charge et en décharge en fonction du temps et du régime, mais aussi, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, d'identifier certains problèmes de fonctionnement conduisant à des capacités inférieures à la capacité nominale.

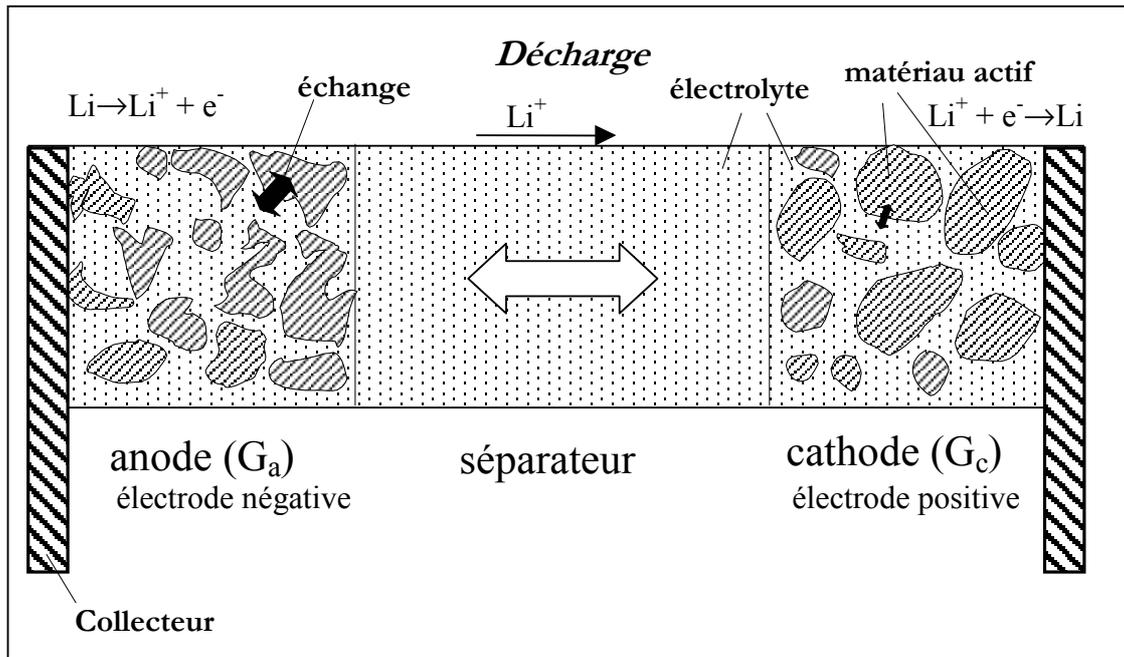


Figure 4.1 : Schéma d'un accumulateur Li-ion utilisé pour le modèle.

4.2.2 Equations et lois de comportement

Le modèle calcule un champ de potentiel et un champ de concentration dans les matériaux d'insertion comme dans l'électrolyte. Le courant à chaque interface électrode/électrolyte est défini par la loi de Butler-Volmer qui est une loi de comportement traduisant le changement de milieu.

Au final, deux équations de conservation locale sont utilisées : la conservation de la matière pour le lithium et la conservation de la charge. Les conditions aux limites sont les flux de lithium nuls aux bornes du domaine (les collecteurs de courants) et le courant imposé.

MODAL comporte une discrétisation de type volumes finis. Le modèle est monodimensionnel au niveau du séparateur mais bidimensionnel au niveau des électrodes où est prise en compte la diffusion dans le matériau d'insertion, en plus de celle dans l'électrolyte, ce qui complète le modèle de Doyle et Newman.

Les grandeurs suivies sont principalement :

- La tension de l'accumulateur en fonction du temps,
- La capacité effective de la batterie qui dépend du régime d'exploitation,
- L'état de charge ou SoC pour « State of Charge »,
- Les grandeurs internes sous forme de profils spatiaux telles que : la densité de courant ionique et le potentiel électrique dans l'électrolyte, le flux et la concentration en ions Li^+

dans l'électrolyte, la densité de courant électronique et le potentiel électrique dans les matériaux d'électrodes.

4.2.2.1 Inconnues et équations

Le modèle permet d'accéder à sept grandeurs différentes :

- (i_2, V_2) densité de courant ionique et potentiel électrique dans l'électrolyte,
- (N_{Li}, c_e) flux et concentration des ions lithium dans l'électrolyte,
- (i_1, V_1) densité de courant électronique et potentiel électrique dans le matériau d'électrode,
- c_s concentration en lithium dans le matériau d'électrode.

Le Tableau 4.1 regroupe l'ensemble des équations qui ont été utilisées pour la mise en place du modèle.

Milieu		Equation de conservation du lithium	Equation électrique
Electrode négative (Anode)	Matériau G_{as}	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\text{div}(-D_s \text{grad } c_s) - a j_n$	$\text{div}(i_1) = -a j$ $i_1 = -\sigma_1 \text{grad } V_1$
	électrolyte G_{ae}	$\varepsilon_p \frac{\partial c_e}{\partial t} = -\text{div}\left(\frac{i_2 t_+^0}{z^+ F} - D_{eff}^{ano} \text{grad } c_e\right) + a j_n$ $\varepsilon_p \neq 1$ $N_{Li} = \frac{i_2 t_+^0}{z^+ F} - D_{eff}^{ano} \text{grad } c_e$	$\text{div}(i_2) = a j$ $i_2 = -\sigma_2(c_e) \text{grad } V_2 - k D \text{grad } c_e$
Séparateur G_b		$\varepsilon_p \frac{\partial c_e}{\partial t} = -\text{div}(N(c_e, x, t))$ $\varepsilon_p = 1, J = 0$ $N_{Li} = \frac{i_2 t_+^0}{z^+ F} - D_{eff}^{sep} \text{grad } c_e$	$\text{div}(i_2) = 0$
Electrode positive (Cathode)	Matériau G_{cs}	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\text{div}(-D_s \text{grad } c_s) - a j_n$	$\text{div}(i_1) = -a j$ $i_1 = -\sigma_1 \text{grad } V_1$
	électrolyte G_{ce}	$\varepsilon_p \frac{\partial c_e}{\partial t} = -\text{div}(N(c_e, x, t)) + a j_n$ $\varepsilon_p \neq 1$ $N_{Li} = \frac{i_2 t_+^0}{z^+ F} - D_{eff}^{cat} \text{grad } c_e$	$\text{div}(i_2) = a j$ $i_2 = -\sigma_2(c_e) \text{grad } V_2 - k D \text{grad } c_e$

Tableau 4.1 : Présentation des équations sur les bilans matière et électrique du modèle dans les différents milieux.

Le terme J traduit l'échange de lithium entre l'électrolyte et le matériau d'insertion couplé au courant interfacial par la loi de Faraday. Il est évidemment nul dans le séparateur. Il est défini dans le code suivant l'équation (4.1) en fonction de la densité de flux molaire de lithium échangé j_n et de la surface d'échange a (m^2/m^3) par unité de volume de l'électrode.

$$J = aj_n \quad (4.1)$$

La loi de Faraday s'exprime à partir de j_n suivant la relation (4.2)

$$j_n = \frac{j}{F} \quad (4.2)$$

avec $F=96485 \text{ C.mol}^{-1}$ et j la densité de courant interfacial. Suivant la loi de Butler-Volmer, j est fonction de la surtension η et de la cinétique de transfert de charge, traduite par la densité de courant d'échange i_0 :

$$j = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.3)$$

La surtension η est définie suivant la relation (4.4) par V_1 et V_2 , qui sont respectivement les potentiels dans le matériau d'électrode et l'électrolyte, et par le potentiel d'équilibre E_0 , qui dépend de la quantité de lithium insérée.

$$\eta = V_1 - V_2 - E_0 \quad (4.4)$$

α et β sont les coefficients de transfert de charge tels que $\alpha+\beta=1$. La densité de courant i_0 dépend de la concentration locale C_O en ion Li^+ :

$$i_0 = nFk_0 C_O^{1-\alpha} C_R^\alpha \quad (4.5)$$

n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation ou de réduction, il est égal à 1. k_0 est la constante cinétique de la réaction. C_O et C_R sont les concentrations respectives en oxydant et en réducteur.

4.2.2.2 Flux d'ions lithium à travers le séparateur poreux

Le flux d'ions lithium entre les deux électrodes, au sein du séparateur, est dû à l'effet cumulé de la migration et de la diffusion. La convection étant supposée négligeable, la densité de flux molaire en lithium N_{Li} s'exprime alors de la manière suivante :

$$N_{Li} = N_{Li}^m + N_{Li}^d \quad (4.6)$$

Entre la densité de courant portée par les ions lithium et la densité de flux de lithium, nous avons la relation :

$$i_2^+ = z^+ F N_{Li}^m \quad (4.7)$$

avec z^+ le nombre de charges portées par le cation (égal à 1). La densité de courant totale ionique i_2 dans l'électrolyte et la densité de courant i_2^+ portée par les ions Li^+ sont liées par le nombre de transport t_+^0 :

$$t_+^0 = \frac{i_2^+}{i_2} \quad (4.8)$$

avec $0 \leq t_+^0 \leq 1$.

Le flux molaire d'ions lithium lié à la diffusion est égal à :

$$N_{Li}^d = -D_{eff} grad(c_e) \quad (4.9)$$

où D_{eff} est le coefficient de diffusion des ions Li^+ propre au milieu et c_e la concentration en ions Li^+ . La densité de flux totale d'ions lithium est donc donnée par l'équation (4.10).

$$N_{Li} = N_{Li}^m + N_{Li}^d = \frac{i_2^+ t_+^0}{z^+ F} - D_{eff} grad(c_e) \quad (4.10)$$

La concentration au niveau des électrodes dépend du flux de diffusion et de l'insertion/désinsertion du lithium dans les électrodes. Pour de forts courants, si le nombre de transport cationique et/ou le coefficient de diffusion ne sont pas assez élevés, la concentration en lithium peut être nulle à la surface d'une des électrodes, ce qui se traduit par une surtension de transfert de charge aux bornes de celle-ci d'après la loi de Butler-Volmer.

Le coefficient de diffusion D_{eff} dans le milieu poreux, suit la relation (4.11) en fonction du taux de porosité ϵ_p et du coefficient de Bruggeman noté ici *Brug*.

$$D_{eff} = D_0 \times \epsilon_p^{Brug} \quad (4.11)$$

La porosité et le coefficient de Bruggeman sont différents pour chaque milieu (électrodes et séparateur). Le coefficient de Bruggeman permet de prendre en compte le caractère poreux du milieu, tel que sa géométrie, autre que le taux de porosité. Il est mesuré à partir de la conductivité ionique σ_0 de l'électrolyte considéré seul et celle σ_{eff} dans un milieu poreux suivant la relation (4.12).

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 \epsilon_p^{Brug} \quad (4.12)$$

Le modèle de transport présenté ici et intégré dans le code est bâti dans le cadre de la théorie des solutions diluées. Nous discuterons plus loin de ce choix.

4.3 La base de données dans MODAL

Les lois de comportement définies précédemment dépendent de paramètres physico-chimiques et électrochimiques qu'il faut définir. Ils caractérisent les matériaux utilisés. A cette fin, une « base de données » réunissant de nombreux paramètres tirés de la littérature ou bien mesurés en laboratoire est utilisée par MODAL.

4.3.1 Caractéristiques physiques et électrochimiques prises en compte dans le modèle

De nombreuses caractéristiques physiques sont utilisées par le code pour simuler le fonctionnement des accumulateurs Li-ion. Leur liste présentée dans le Tableau 4.2 n'est toutefois pas exhaustive ; d'autres paramètres sont pris en compte sans être indispensables à l'étude actuelle.

Au cours du travail de qualification du modèle, l'influence de différents paramètres sur les profils de charge a été étudiée [Lap 03]. En effet, si certains sont fixés suite aux mesures faites au sein du laboratoire, d'autres ont été définis par l'étude bibliographique réalisée pour construire le modèle. Les valeurs initialement choisies, notamment pour certaines caractéristiques difficilement mesurables (D , k_0 , α , ...), peuvent être adaptées suivant les cas étudiés. Une première série de cas traités par le code a montré sa validité et sa cohérence vis-à-vis des résultats expérimentaux [Lap 03, Fau 05].

	Paramètres	Remarques
Matériau d'électrode	Masse volumique	Mesurée, littérature
	Capacité spécifique	Mesurée expérimentalement par oxydation ou réduction galvanostatique
	Coefficient de diffusion	Mesuré expérimentalement
	Constante cinétique	Estimée
	Diamètre de particule	Défini suivant les photos MEB ou par granulométrie Laser
	Courbe de tension à l'équilibre E_0 en fonction du taux d'insertion	Obtenue comme pour la capacité spécifique
	Conductivité électronique	Mesurée par impédance
Architecture des électrodes	Epaisseur	Mesurée
	Taux de porosité	Calculé à partir de la formulation, de la densité des matériaux, de la masse et de l'épaisseur des électrodes
	Coefficient correcteur de Bruggeman	Défini arbitrairement suivant Doyle et al. [Doy 96]
Electrolyte	Conductivité ionique	Littérature
	Coefficient de diffusion des ions Li^+	Mesuré par RMN à gradient de champ pulsé
	Nombre de transport cationique	Calculé à partir des coefficients de diffusion de 7Li et ^{19}F
Séparateur	Epaisseur	Mesurée
	Taux de porosité	Calculé à partir de la masse et de l'épaisseur d'un échantillon de séparateur et de la densité du matériau
	Coefficient correcteur de Bruggeman	Calculé à partir des conductivités et de la porosité

Tableau 4.2 : Définition des paramètres utilisés dans le code.

4.3.2 Considérations sur les valeurs des paramètres

L'étude de sensibilité du modèle a été réalisée à partir des paramètres principalement tirés de la littérature. En association avec les technologies développées au CEA, plusieurs séries d'analyses ont été menées. Les résultats obtenus sont confrontés aux paramètres préalablement intégrés dans la base de données. Certaines caractéristiques sont toutefois difficiles à mesurer et peuvent donc servir, à partir des estimations faites, à « recalcr » les résultats du modèle et les courbes expérimentales.

4.3.2.1 Le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Les mesures présentées ici ont été réalisées sur un grade de matériau synthétisé au laboratoire.

4.3.2.1.1 Courbe de potentiel E_0

Le potentiel d'équilibre du titanate lithié en fonction de l'état de charge est estimé par interpolation linéaire. Différents points spécifiques d'une courbe de charge expérimentale du matériau permettent de définir la courbe de référence utilisée par le modèle, Figure 4.2.

Le profil de la courbe de potentiel de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est donné dans le Chapitre 2 figure 2.19. Il a été obtenu par charge galvanostatique en 50 heures ($i=6,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans une cellule à trois électrodes en emballage souple : l'électrode composite à base de titanate est l'électrode positive, l'électrode négative et la référence sont en lithium métallique (Ch.5 §5.3.3). Les bornes de tension sont égales à 1 et 2 V vs Li^+/Li .

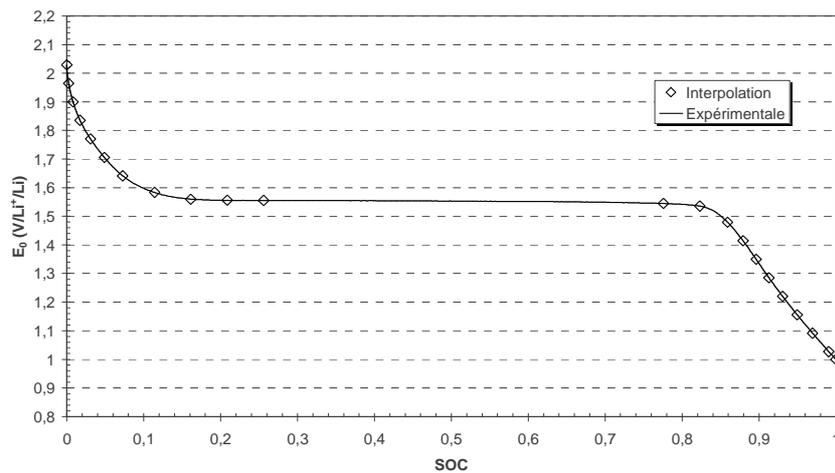


Figure 4.2 : Sélection de valeurs significatives, représentées par (\diamond), pour le potentiel de $\text{Li}_{4/3+\text{SOC}}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$.

La capacité totale chargée est de $170,4 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Le nombre d'ions lithium intercalés dans la structure de $\text{Li}_{4+n}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est donc égal à 2,919 d'après la loi de Faraday (4.13) vue dans le Chapitre 1.

$$Q = \frac{n \times F}{M} \quad (4.13)$$

$F=26,80 \text{ Ah}\cdot\text{mol}^{-1}$ et M la masse molaire de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ égale à $459,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La SoC est rapportée à cette valeur, $\text{SoC}=1$ pour $n=2,919$.

Cette valeur, qui dépend du grade de matériau utilisé, est légèrement supérieure à celles que l'on peut trouver dans la littérature qui sont généralement comprises entre 155 et 165 mAh.g⁻¹ [Nak 03, Zag 99, Rho 04].

4.3.2.1.2 Coefficient de diffusion des ions Li⁺ dans le matériau

Le coefficient de diffusion D du matériau a fait l'objet d'études disponibles dans la littérature [Nak 03, Rho 04]. Zaghbi et al. [Zag 99] trouvent par voltampérométrie cyclique une valeur de $2.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. En revanche, Rho et al. [Rho 04] ont comparé les valeurs obtenues suivant différentes techniques électrochimiques : elles se situent entre 10^{-14} et $10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et dépendent du taux d'insertion du lithium. Une étude interne a montré que la valeur du coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ qui est en adéquation avec les valeurs de Rho et al., mais les incertitudes restent importantes.

Toutefois, le titanate Li_{4+n}Ti₅O₄ est un matériau biphasé sur une large gamme de taux d'insertion, ce qui rend difficile la mesure du coefficient de diffusion. En effet, le phénomène physique mis en jeu est le déplacement d'un front d'interphase. Il y a donc deux coefficients de diffusion, un dans chaque phase. Ainsi, le coefficient mesuré sera parfois qualifié d'effectif.

Pour une première approche, le coefficient sera pris constant, quelque soit le taux d'insertion. C'est un paramètre qui influe fortement sur les résultats du modèle et qui sera une variable d'ajustement.

4.3.2.1.3 Diamètre des particules

La densité de flux d'ions Li⁺ échangés entre l'électrolyte et l'électrode dépend, entre autres, de la surface d'échange et donc du diamètre des particules du matériau d'insertion : elle sera d'autant plus grande que la surface sera faible et donc que le diamètre des particules sera grand.

Le diamètre des particules a été mesuré suivant deux méthodes : l'une visuelle par imagerie MEB et l'autre par granulométrie laser. L'imagerie MEB montre des tailles de grains d'environ 4 µm. En revanche, deux tailles caractéristiques sont discernées par granulométrie laser : une taille de cristallite de l'ordre de 0,4 µm et une taille plus grande, en moyenne de 36 µm, qui représente les agglomérats de particules. Les populations dépendent du mode opératoire suivi pour la synthèse du matériau. Dans le cadre du modèle, un seul diamètre peut être utilisé pour chaque matériau

d'électrode. Après les tests préliminaires menés par les développeurs du code, la valeur a été fixée à $0,4 \mu\text{m}$.

4.3.2.1.4 Conductivité électronique

Prosini et al. [Pro 01] ont mesuré la conductivité électronique de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en fonction de la température. A température ambiante, elle est de l'ordre de 10^{-7} S.m^{-1} . Naturellement cette valeur est trop faible pour une utilisation en accumulateur. Pour pallier le problème, le titanate lithié est formulé avec un conducteur électronique tel que du noir de carbone : les électrodes réalisées au laboratoire utilisent du Super P. La conductivité électronique du mélange matériau actif/conducteur électronique/liant a été mesurée à $0,01 \text{ S.m}^{-1}$ par impédance ; cette valeur a été intégrée dans la base de données.

4.3.2.1.5 Constante cinétique

En ce qui concerne la constante cinétique de la réaction, très peu d'informations sont disponibles [Ter 05]. Seuls les courants de transfert de charge i_0 sont mesurés par impédance. Wang et al. [Wan 99] ont réalisé ces mesures à différents potentiels : à $1,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, i_0 est égal à $3,9.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. Entre $1,2$ et $1,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, le courant est constant et vaut $2,4.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. Hélas, nous ne pouvons en tirer la constante cinétique qui dépend de la concentration en Li^+ . Ce paramètre sera fixé arbitrairement au début à $2.10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$, puis sera ajusté suivant les cas considérés.

4.3.2.2 Le spinelle LiMn_2O_4

Le matériau est fourni par Erachem. Le même travail que pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été réalisé.

4.3.2.2.1 Courbe de potentiel E_0

La courbe expérimentale du potentiel en fonction du taux d'insertion a été obtenue par charge galvanostatique en 50 heures ($i=34 \mu\text{A.cm}^{-2}$) dans une cellule à trois électrodes. Les bornes de

tension sont égales à 3 et 4,2 V vs Li^+/Li . De cette courbe, ont été extraits plusieurs points afin de constituer le tableau d'interpolation utile au modèle, Figure 4.3.

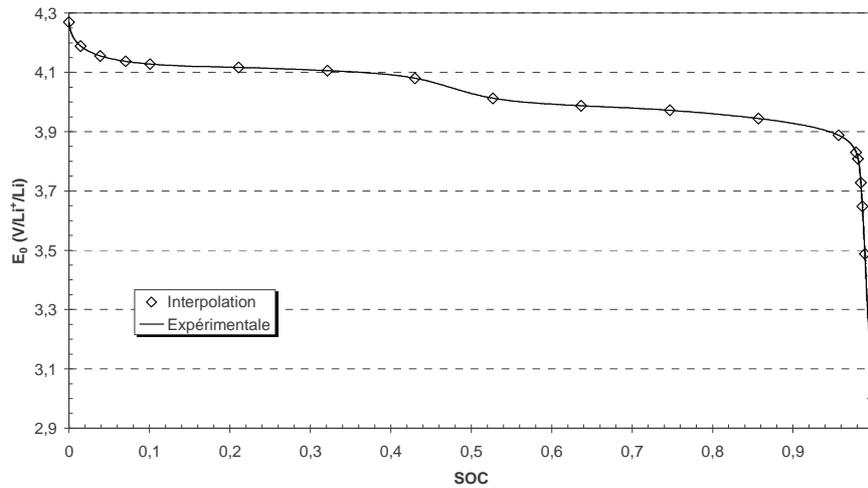


Figure 4.3 : Sélection de valeurs significatives, représentées par (\diamond), pour le potentiel de $\text{Li}_{1-\text{SOC}}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

L'échelle en SoC est rapportée à la charge maximale mesurée sur $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ qui est de 114 mAh.g^{-1} et pour laquelle le taux d'intercalation est égale à 0,769.

4.3.2.2.2 Coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau

Doyle et Newman [Doy 96, Aro 00] intègrent dans leur modèle un coefficient de diffusion constant quelque soit le taux d'insertion de $1.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Il est tiré des études de Guyomard et Tarascon [Guy 92], utilisant la technique appelée PITT (Potential Intermittent Titration Technique). En revanche, Barker et al. [Bar 95] en ont utilisé deux autres afin de comparer les résultats : l'EVs (Electrochemical Voltage Spectroscopy) et la GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique). Dans les deux cas, le coefficient de diffusion varie, d'une part, en fonction du taux d'insertion en lithium et, d'autre part, suivant que l'analyse soit faite en oxydation ou en réduction. Globalement, leur gamme de valeurs se trouve entre $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, conformément aux valeurs indiquées par Guyomard et Tarascon aux erreurs de mesures près. Chen et al. [Che 95] montrent aussi que la valeur du coefficient de diffusion dépend du mode de synthèse du matériau. En utilisant la GITT, ils obtiennent des coefficients un peu plus élevés compris entre $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. D'autres valeurs, de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, peuvent être aussi trouvées [Yan 99]. En fait, comme le résume Deiss et al. [Dei 01] qui ont comparé

différentes valeurs prises dans la littérature, la dispersion des valeurs du coefficient de diffusion peut être associée à la voie de synthèse du matériau, à la technique d'analyse et aux tailles de particules utilisées, difficiles à déterminer et dont dépendent les résultats des mesures.

Face à cet état de fait, des mesures par GITT ont été réalisées dans le laboratoire sur des électrodes composites poreuses à base de spinelle, noir de carbone et PVdF. Sur une large gamme de taux de charge, une valeur de 1.10^{-3} s^{-1} a été déterminée pour le rapport D/L^2 , où L est le rayon des particules. La distribution de tailles de particules du grade utilisé est comprise entre 5 et 12 μm . En considérant la valeur médiane, le coefficient de diffusion est égal à $8.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur sera retenue pour le modèle.

4.3.2.2.3 Conductivité électronique

Les conductivités électroniques de LiMn_2O_4 reportées dans la littérature sont comprises entre $5.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ et 10^{-2} S.m^{-1} [Man 01, Mol 99, Shi 97]. Le spinelle est utilisé dans des électrodes composites à base de noir de carbone et de liant polymère. L'ajout de carbone dans la composition de l'électrode augmente, dans de faibles proportions, la conductivité électronique. Mandal et al. [Man 01] ont étudié la conductivité électronique d'électrodes composées de spinelle, noir de carbone et PVdF et ont montré qu'elle dépend de la distribution des grains. En effet, les particules de noir de carbone et de LiMn_2O_4 forment des agrégats. Si ceux-ci ne constituent pas un chemin percolant à travers l'électrode, la conductivité sera mauvaise. De plus, une étude interne a montré que le taux de compression des électrodes a aussi un rôle sur la conductivité des électrodes [Mou 04]. Un taux de compression trop faible ne permet pas d'avoir de chemins percolants, et un taux de compression trop élevé réduit trop la porosité de l'électrode pour qu'elle soit bien imprégnée par l'électrolyte.

Une conductivité de $6.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ a été mesurée sur le lot d'électrodes qui a servi à l'étude des séparateurs commerciaux et au plan d'expériences. Elle sera utilisée pour les calculs.

4.3.2.2.4 Constante cinétique

Comme pour le titanate lithié, peu d'informations sont disponibles sur ce paramètre pour le spinelle. Kanoh et al. [Kan 95] ont toutefois réalisé la mesure par voltampérométrie cyclique et trouvé des valeurs comprises entre $2,2.10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ et $1,7.10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$. Deiss et al. [Dei 01] qui ont modélisé la charge d'un accumulateur $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, ont fait varier la constante jusqu'à trouver une

valeur de $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$, ce qui leur a permis de mettre en adéquation leur modèle avec les résultats expérimentaux. La valeur $2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ a été retenue pour la base de données.

4.3.2.3 L'électrolyte

L'électrolyte actuellement intégré dans le base de données est constitué du mélange EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 .

4.3.2.3.1 Conductivité ionique

Comme l'ont fait Doyle et Newman [Doy 96], la conductivité du mélange a été définie suivant une loi polynomiale, limitée ici à l'ordre 2, en fonction de la concentration en sel entre 0 et 2500 mol.m^{-3} . Les valeurs représentées sur la Figure 4.4 sont tirées de [Lin 02d].

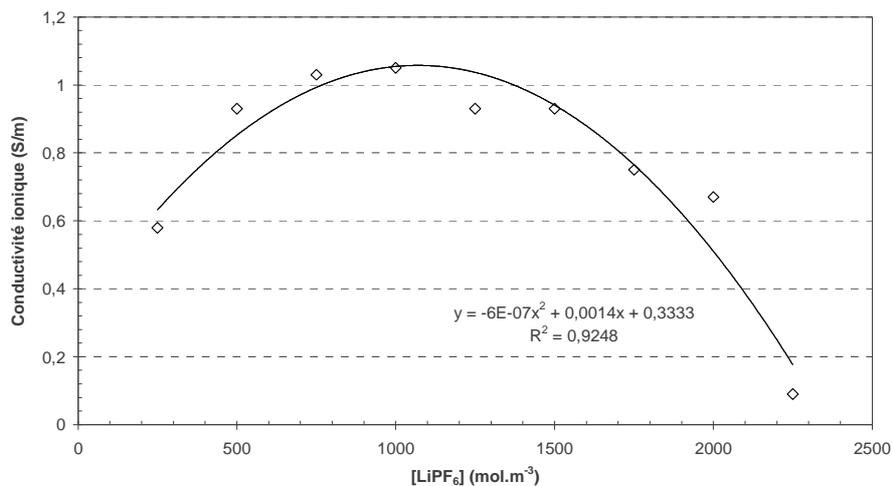


Figure 4.4 : Conductivité ionique à température ambiante du mélange EC:DMC 1:1 en masse en fonction de la concentration en LiPF_6 tirée de [Lin 02d]

La première partie de la courbe, entre 0 et 1000 mol.m^{-3} , augmente avec le nombre de porteurs de charge. Pour les concentrations supérieures, la conductivité diminue car la viscosité de l'électrolyte augmente et donc la mobilité des porteurs de charge diminue.

Ainsi, la conductivité σ_2 suit la relation (4.14) en fonction de la concentration c_e en ions Li^+ (mol.m^{-3}), en S.m^{-1} qui sera intégrée dans le code.

$$\sigma_2 = 0,3333 + 0,0014c_e - 6 \cdot 10^{-7} c_e^2 \quad (4.14)$$

Même si l'effet de la température n'est pas encore pris en compte dans le modèle, la conductivité de l'électrolyte LP30® (EC:DMC 1:1 en masse + LiPF₆ 1M) a été mesurée en fonction de la température de -20 à +80°C. Comme décrit dans le Chapitre 1 [1.3.2.2.1.2], la conductivité ionique peut être modélisée par une loi du type VTF :

$$\sigma_2 = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_0)}\right) \quad (4.15)$$

où A est proportionnelle au nombre de porteurs de charge en S.cm⁻¹.K^{1/2}, B est la pseudo énergie d'activation en J.mol⁻¹. T₀ est la température idéale de transition vitreuse en Kelvin. Le traitement des données a permis de vérifier que la conductivité ionique suit bien cette loi illustrée par la

fonction $\ln(\sigma_2 T^{1/2}) = f\left(\frac{1000}{T - T_0}\right)$ sur la Figure 4.5.

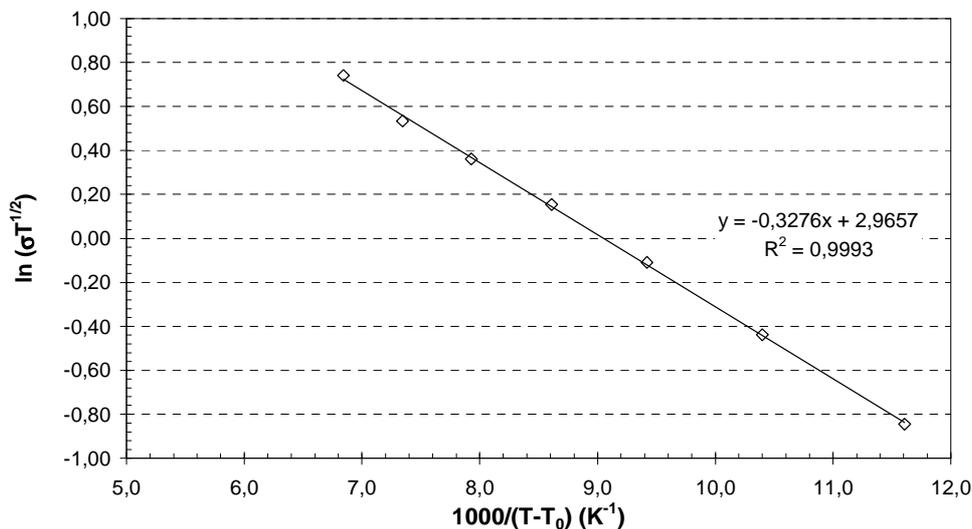


Figure 4.5 : Courbe $\ln(\sigma_2 T^{1/2}) = f\left(\frac{1000}{T - T_0}\right)$ pour l'électrolyte EC:DMC 1:1 en masse + LiPF₆ 1M.

Les valeurs calculées, entre -20 et +40°C, pour l'énergie d'activation et la température idéale de transition vitreuse sont confrontées dans le Tableau 4.3 avec les valeurs tirées de [Lin 02d] et [Mar 01].

Référence des valeurs	expérimentales	[Lin 02d]	[Mar 01]
E _a (kJ.mol ⁻¹)	2,72	4,24	3,23
T ₀ (°C)	-167	-137	-116

Tableau 4.3 : Energies d'activations et températures idéales de transition vitreuse pour l'électrolyte EC:DMC 1:1 en masse + LiPF₆ 1M.

Les résultats obtenus pour l'énergie d'activation présentent un bon accord. Pour la température idéale de transition vitreuse, les écarts sont plus notables et sont associés à la difficulté de sa détermination. La température T_0 est d'une part très éloignée des températures de mesure, d'autre part les variations des valeurs de conductivité ne se font que sur une décade, ce qui ne permet pas d'avoir une bonne précision au niveau des paramètres du modèle.

4.3.2.3.2 Coefficient de diffusion et nombre de transport cationique

Les coefficients de diffusion des espèces ${}^7\text{Li}$ et ${}^{19}\text{F}$ ont été déterminés par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé. Ces coefficients de diffusion sont relatifs à toutes les espèces, chargées ou non, contrairement aux mesures réalisées par voies électrochimiques qui ne prennent en compte que les espèces chargées. La Figure 4.6 présente les coefficients de diffusion mesurés en fonction de trois températures.

Comme pour la conductivité ionique, le coefficient de diffusion peut être modélisé par une loi du type VTF. Sur trois valeurs, la détermination des paramètres de ce modèle ne serait pas représentative.

Dans le cas des sels totalement dissociés, en milieu dilué, la relation de Nernst-Einstein permet de calculer la conductivité ionique à partir des coefficients de diffusion des ions Li^+ et PF_6^- :

$$\sigma_{2calc} = \frac{Nq^2}{kT} [D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}] \quad (4.16)$$

où q est la charge de chaque ion et N le nombre d'anions et de cations par unité de volume. A température ambiante, nous avons mesuré $D({}^7\text{Li})=2,7.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D({}^{19}\text{F})=4,2.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Figure 4.6), d'où $\sigma_{2calc}=14,3 \text{ mS.cm}^{-1}$. Or, la conductivité mesurée sur cet électrolyte est de $9,7 \text{ mS.cm}^{-1}$. Ainsi, nous pouvons en déduire un coefficient de dissociation du sel ξ égal au rapport des deux conductivités :

$$\xi = \frac{\sigma_{2mesurée}}{\sigma_{2calculée}} = 0,68 \quad (4.17)$$

Même si la relation de Nernst-Einstein est uniquement valable pour les solutions diluées, le coefficient de dissociation calculé permet d'avoir un bon ordre de grandeur. Des travaux ont montré, sur des électrolytes POE/LiTFSI, une bonne adéquation entre degrés de dissociation mesurés par RMN et déterminés par spectroscopie infra-rouge [Gor 95, Rey 98]. Le taux de dissociation est en accord avec ce qui a été obtenu par Saunier et al. [Sau 04] avec un électrolyte

EC:DMC 1:1 en volume + LiPF_6 1M et par Hayamizu et al [Hay 99] sur un électrolyte utilisant un carbonate cyclique, le carbonate de propylène.

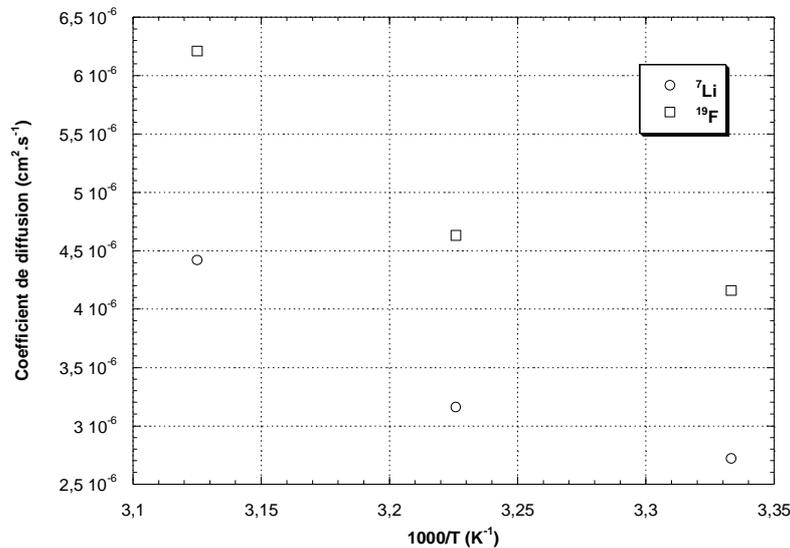


Figure 4.6 : Coefficients de diffusion des espèces ${}^7\text{Li}$ et ${}^{19}\text{F}$ dans l'électrolyte EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 1M en fonction de la température.

Dans la gamme de température explorée, nous obtenons un coefficient de diffusion du Li^+ inférieur à celui de l'anion (Figure 4.6).

Capiglia et al. [Cap 99] ont réalisé précédemment le même type de mesures, par RMN à gradient de champ pulsé, sur des mélanges de EC:EMC avec différents sels de lithium dont le LiPF_6 . D'une part, ils ont montré que les coefficients de diffusion du ${}^7\text{Li}$ et du ${}^{19}\text{F}$ dépendent de la concentration en sel, et d'autre part, que le coefficient de diffusion du ${}^{19}\text{F}$ est supérieur à celui du ${}^7\text{Li}$. Arora et al. [Aro 00] ont tenté d'utiliser différentes expressions du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en sel afin d'obtenir une bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales. Hélas, aucunes d'entre elles ne l'ont permis sur l'ensemble des données. Un ajustement est nécessaire suivant les cas traités.

Pour notre part, d'après nos mesures (Figure 4.6), nous prendrons en premier lieu la valeur de $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, puis le coefficient sera adapté aux cas simulés et sans doute revu à la baisse du fait d'une dissociation considérée comme partielle du sel.

Le nombre de transport cationique est un paramètre important parce qu'il régit les gradients de concentration. Dans certain cas que nous verrons plus loin, le gradient de concentration peut être limitant pour les charges rapides.

La fraction de transport cationique t_+ est déduite des coefficients de diffusion des ions Li^+ et PF_6^- par la relation (4.18).

$$t_+ = \frac{D_{\text{Li}^+}}{D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}} \quad (4.18)$$

A température ambiante, le nombre de transport cationique est égal à 0,4. Hayamizu et al. [Hay 99] ont montré par RMN à gradient de champ pulsé dans différents solvants que pour le trifluorométhane sulfonylemure de lithium (LiTFSI) cette valeur est comprise entre 0,38 et 0,45. Cette valeur de nombre de transport du Li^+ légèrement inférieure à 0,5 est très largement obtenue dans les électrolytes organiques. Elle est liée aux diamètres hydrodynamiques des ions et à la viscosité des solvants en vertu de la relation de Stokes-Einstein présentée dans le Chapitre 1.

4.3.2.4 Les séparateurs

Nous avons intégré dans la base de données les séparateurs commerciaux étudiés au cours de la thèse : Celgard® 2400, 2500 et 2730, ainsi que Solupor® 3P07A, 10P05A et 14P01A. Les caractéristiques utilisées dans le code sont leur épaisseur, leur taux de porosité et leur coefficient de Bruggeman (Tableau 4.4). Toutes les mesures sont présentées dans le Chapitre 2. Les porosités utilisées sont celles mesurées par porosimétrie mercure (tableau 2.2). Les coefficients de Bruggeman ont été repris des mesures réalisées avec l'électrolyte LP30® (tableau 2.13).

Séparateur	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Coefficient de Bruggeman
Celgard® 2400	24	31	2,4
Celgard® 2500	23	53	4,0
Celgard® 2730	17	39	2,5
Solupor® 3P07A	13	72	7,9
Solupor® 10P05A	57	80	6,9
Solupor® 14P01A	23	44	3,8

Tableau 4.4 : Caractéristiques des séparateurs microporeux commerciaux utilisées dans le code.

D'autres séparateurs, notamment ceux en PVdF développés au cours de la thèse, ont été aussi intégrés mais seront présentés au cas par cas.

4.3.2.5 Remarque finale sur les données alimentant le modèle

Comme nous venons de le voir, le modèle intègre beaucoup de paramètres qui peuvent être parfois difficiles à mesurer. L'intérêt de MODAL n'est pas de reproduire exactement les courbes expérimentales pour un cas particulier, ce qui est envisageable au prix d'un certain effort, mais d'être en adéquation avec les tendances et les limitations observées afin d'aider à l'analyse des problèmes rencontrés, et de montrer ainsi quelles peuvent en être les causes.

4.4 Simulation de la charge rapide des accumulateurs Li-ion

Après avoir fait un rapide tour d'horizon des paramètres physico-chimiques et électrochimiques qui vont être utilisés pour les calculs, nous allons maintenant étudier l'effet du séparateur dans le cadre du modèle développé.

Au cours de la thèse, différents séparateurs ont été utilisés dans les accumulateurs Li-ion. Les résultats expérimentaux ont montré qu'ils ont un impact significatif sur les capacités chargées à 20C, c'est-à-dire en trois minutes. MODAL a été utilisé dans le but de reproduire l'effet du séparateur via la loi de Bruggeman (4.12) qui prend en compte sa structure poreuse, donc les aspects physiques du transport. A partir de ces simulations, nous obtenons non seulement les courbes de tension en fonction du temps de charge, mais aussi les profils de concentration de l'électrolyte dans l'accumulateur en fonction du temps.

Les premières simulations ont montré que certains paramètres devaient être recalés afin de retrouver les résultats expérimentaux qui ont servi de référence. Deux cas de figure ont alors été traités : d'une part les limitations dues aux électrodes, et d'autre part les limitations dues aux transferts de masse dans l'électrolyte.

4.4.1 Utilisation des paramètres physico-chimiques et électrochimiques tirés de la base de données

En premier lieu, nous avons utilisé le code avec des données de la littérature et/ou mesurées au laboratoire, Tableau 4.5.

Matériau	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiMn_2O_4
Masse volumique (kg.m^{-3})	3477	4140
Capacité spécifique (Ah.kg^{-1})	170	114
Constante cinétique (m.s^{-1})	2.10^{-12}	$2,2.10^{-10}$
Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	1.10^{-15}	7.10^{-14}
Conductivité électronique (S.m^{-1})	0,01	0,06
Diamètre de particules (m)	$0,4.10^{-6}$	$8,5.10^{-6}$
Épaisseur d'électrode (m)	20.10^{-6}	80.10^{-6}
Porosité d'électrode (%)	52	34

Tableau 4.5 : Paramètres physiques et électrochimiques initiaux des matériaux d'électrode.

Les électrodes ont les mêmes caractéristiques physiques (épaisseur, porosité, formulation, capacité surfacique) que celles utilisées pour étudier les séparateurs commerciaux en accumulateurs Li-ion dans le Chapitre 2 et pour réaliser le plan d'expériences du Chapitre 3.

En ce qui concerne l'électrolyte utilisé, le mélange EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 , le coefficient de diffusion des ions Li^+ est pris égal à $2,7.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et le nombre de transport cationique égal à 0,4 comme nous l'avons vu précédemment. La conductivité ionique suit la relation (4.14).

4.4.1.1 Charge à C

Dans un premier temps, une charge à C a été simulée sur un accumulateur utilisant le séparateur Celgard® 2730. La tension d'arrêt est fixée à 2,9V comme pour les tests de cyclage sur banc Arbin® pour ce type d'électrodes. La courbe de tension en fonction du temps est représentée sur la Figure 4.7.

La courbe simulée est proche des données expérimentales sur les 2700 premières secondes de charge. Les tensions de plateau diffèrent de quelques millivolts. Les comportements divergent sensiblement ensuite. Pour la courbe expérimentale, la tension est stable jusqu'à 3000 secondes pour ensuite atteindre en 200 secondes les 2,9 V de fin de charge. En revanche, la tension de la courbe simulée croît de manière moins brutale jusqu'à 2,9 V entre 2700 et 3300 secondes. Ainsi, la capacité simulée est légèrement supérieure à la capacité expérimentale, respectivement $3,60 \text{ Ah.m}^{-2}$ et $3,52 \text{ Ah.m}^{-2}$.

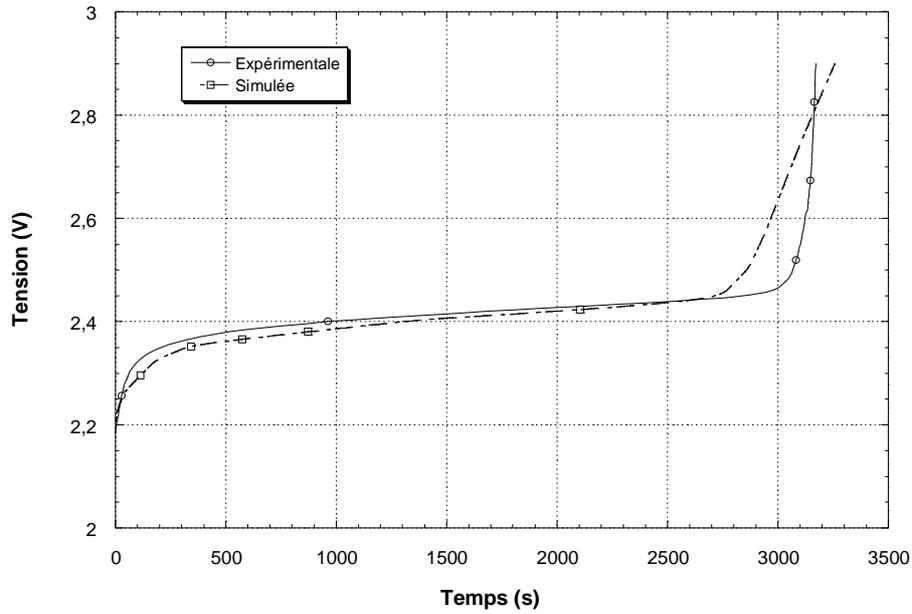


Figure 4.7 : Courbes expérimentale et simulée d'une charge à C d'un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6 , Celgard® 2730.

En plus de la tension, MODAL permet de tracer diverses courbes, dont la plus intéressante est l'évolution au cours du temps du profil de concentration en ions Li^+ sur l'épaisseur de l'accumulateur (négative/séparateur/positive) dans l'électrolyte. Le profil du cas simulé est présenté sur la Figure 4.10.

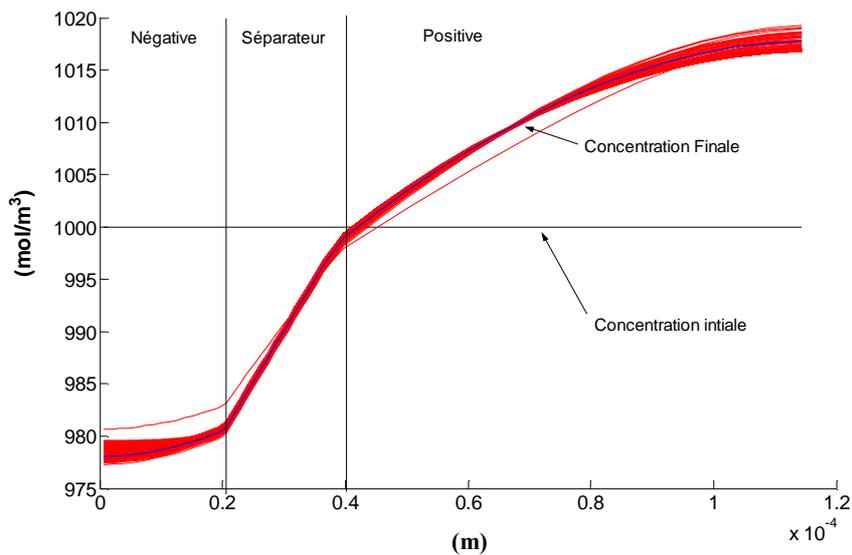


Figure 4.8: Profil de concentration en ions Li^+ dans l'électrolyte pour une charge à 1C.

La concentration initiale est de 1000 mol.m^{-3} . Il s'établit au cours de la charge un profil de concentration qui reste proche de la concentration initiale. Les changements de pentes correspondent aux passages électrode/électrolyte.

Pour ce premier cas, la capacité calculée est proche de la capacité expérimentale et la simulation ne met pas en évidence de problèmes particuliers.

4.4.1.2 Charge à 20C

La problématique de la thèse est de déterminer quels sont les facteurs limitants liés aux séparateurs pour les charges rapides d'accumulateurs Li-ion. Nous avons donc utilisé le code pour simuler des charges expérimentales à 20C. La charge de deux accumulateurs utilisant le même jeu d'électrodes, le même électrolyte mais deux séparateurs commerciaux différents, les Celgard® 2400 et 2730, a été simulée. Ces deux séparateurs étudiés dans le Chapitre 2 nous ont semblé les plus caractéristiques du fait de leurs comportements différents en charge. La Figure 4.9 présente les courbes de tension expérimentales et simulées.

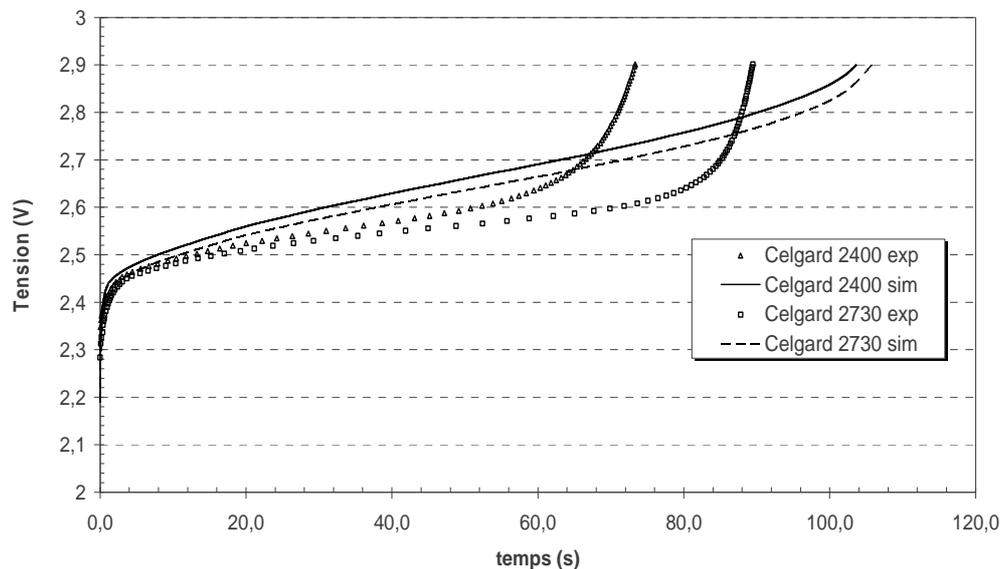


Figure 4.9 : Courbes expérimentales et simulées de charge à 20C d'un accumulateur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ EC:DMC 1:1 + LiPF_6 pour deux séparateurs commerciaux Celgard® 2400 et 2730.

L'effet du séparateur sur les courbes expérimentales est tout à fait sensible et est responsable de capacités fort différentes. Ce n'est pas le cas pour les courbes simulées. Seule une légère

surtension est visible, mais les temps de charge sont quasiment identiques. De plus, si lors des 5 premières secondes les courbes se superposent, les pentes des courbes simulées sont ensuite beaucoup plus fortes que celles des courbes expérimentales. Nous n'observons pas la surtension caractéristique de fin de charge.

Ainsi, pour un tel régime, même si le code trouve une limitation de capacité, il ne permet pas de reproduire exactement le comportement des accumulateurs.

Le profil de concentration à 20C est représenté sur la Figure 4.10. Le gradient de concentration y est plus important que pour la charge à C. La concentration minimum enregistrée à C au niveau de l'électrode négative est de 980 mol.m^{-3} (Figure 4.8), alors qu'à 20C, la concentration chute à 500 mol.m^{-3} . Les différentes courbes correspondent à des incréments de 5 secondes, il est donc possible de suivre l'évolution du profil de concentration au cours du temps. Si la variation du profil est importante au début, le régime stationnaire est atteint avant la fin de la charge. L'instauration du profil de concentration est due au séparateur et non aux électrodes.

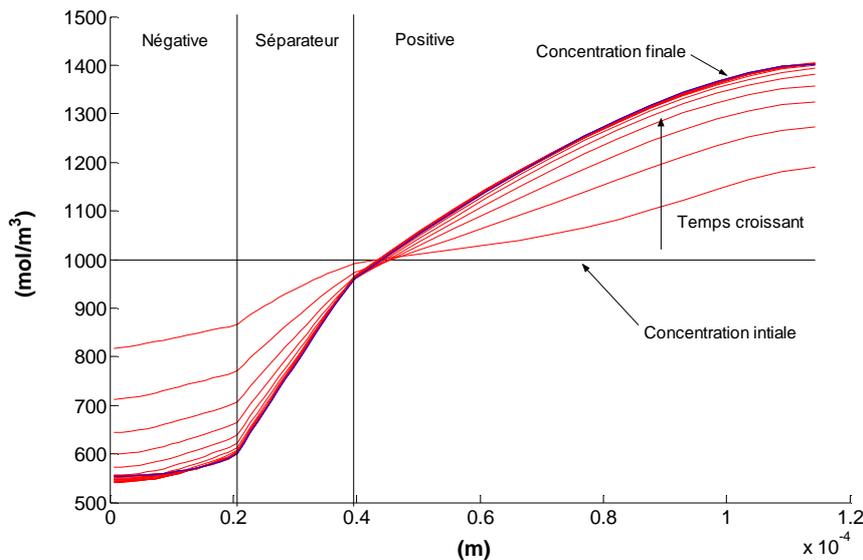


Figure 4.10 : Profil de concentration en ions Li^+ dans l'électrolyte à 20C pour le séparateur Celgard® 2730.

Un tel gradient de concentration implique un changement du coefficient de diffusion des espèces dans l'électrolyte, en vertu de la relation de Stokes-Einstein, que le modèle ne prend pas en compte pour l'instant. Si pour les charges lentes, l'hypothèse des solutions diluées est justifiée, elle montre ses limites dans le cas des charges rapides. Ainsi, le coefficient de diffusion de Li^+ dans l'électrolyte est l'un des paramètres à ajuster pour les simulations d'accumulateurs en charge rapide.

4.4.2 Ajustement des paramètres

Cette première série de simulations a montré la cohérence du modèle. Toutefois, certains paramètres demandent à être ajustés afin de retrouver un comportement équivalent aux résultats expérimentaux obtenus en charge rapide.

Les limitations pour les régimes de charge élevés peuvent venir de deux choses : des électrodes et/ou de l'électrolyte. Tout d'abord, nous avons traité les limitations dues aux électrodes dont dépendent beaucoup l'allure des profils de tensions en fonction du temps. Lors de l'étude de l'influence des séparateurs commerciaux sur les performances des accumulateurs Li-ion dans le Chapitre 2, nous avons pu constater que pour trois séparateurs les résultats étaient équivalents : le Celgard® 2730, les Solupor® 3P07A et 10P05A bien que leurs caractéristiques soient différentes. Ce qui semble indiquer une limitation du système par les électrodes. Ainsi, nous avons choisi un de ces séparateurs, en l'occurrence le Celgard® 2730, pour ajuster certains paramètres d'électrode afin de retrouver un comportement proche de celui obtenu expérimentalement.

4.4.2.1 L'électrode

La charge et la décharge s'arrêtant sur des critères de tension, les limitations de capacité s'interprètent naturellement par des surtensions parasites. On est donc amené à ajuster la conductivité électronique, la constante cinétique et le coefficient de diffusion du lithium dans le matériau actif de l'électrode. La configuration choisie des électrodes est telle que la capacité de l'électrode positive est en large excès face à la négative. Ce choix a été fait afin de ne pas être limité par LiMn_2O_4 lors des charges rapides. Ainsi, seuls les paramètres de l'électrode négative, en l'occurrence le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ont été ajustés. Nous supposons donc que la capacité en charge rapide n'est pas limitée par le transfert de masse dans l'électrolyte, en tout cas dans un premier temps, mais seulement par l'électrode négative.

La conductivité électronique a tout d'abord été augmentée afin de diminuer la pente de la courbe de tension en cours de charge. La constante cinétique permet quant à elle d'avoir un plateau de charge plus ou moins haut en tension. La constante cinétique tirée de la littérature était, semble-t-il, trop élevée, nous l'avons diminuée à $1.10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$. Enfin, le coefficient de diffusion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été réduit à $0,75.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ afin de réduire la capacité chargée. Le Tableau 4.6 récapitule les changements apportés après plusieurs essais. Ces modifications sont possibles à la

vue de la grande dispersion des valeurs de la littérature sur les caractéristiques des matériaux d'électrode.

Paramètre	Initial	Final
Constante cinétique (m.s^{-1})	2.10^{-12}	1.10^{-12}
Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	1.10^{-15}	$0,75.10^{-15}$
Conductivité électronique (S.m^{-1})	0,01	0,05

Tableau 4.6 : Paramètres physico-chimiques et électrochimiques ajustés pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

A partir de l'ajustement de ces trois paramètres, nous avons obtenu la courbe de tension simulée en charge à 20C présentée Figure 4.11. Celle-ci est comparée à la courbe de tension expérimentale ainsi qu'à celle obtenue avec les données initiales.

La courbe simulée à partir des paramètres ajustés reproduit bien la courbe expérimentale. Un léger écart est toutefois perceptible en fin de charge car la hausse de la tension simulée n'est pas aussi forte que celle de la tension expérimentale.

La situation étant néanmoins nettement améliorée, ce jeu de paramètres a été utilisé pour recalculer une charge à C et ainsi voir l'impact des changements des paramètres à ce régime, Figure 4.12.

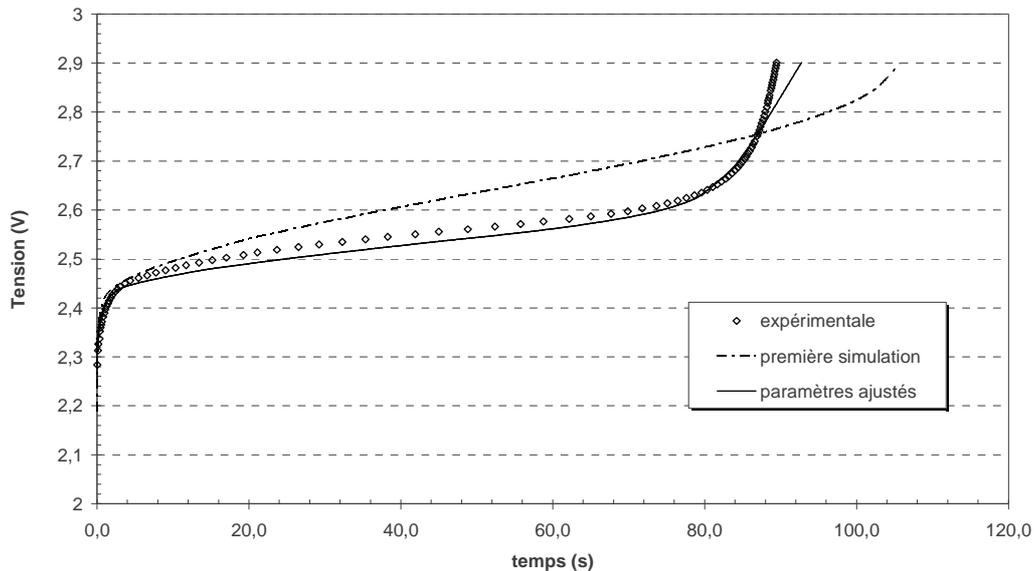


Figure 4.11 : Courbes de tension expérimentale et simulées obtenues à partir des données initiales et modifiées à 20C pour un accumulateur Li-ion utilisant le Celgard® 2730 comme séparateur.

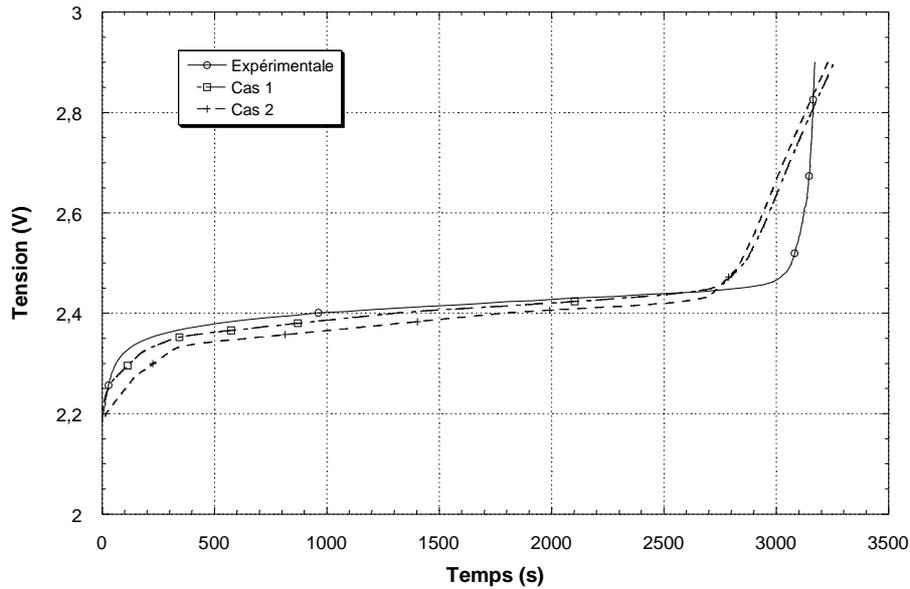


Figure 4.12 : Simulations de charges à C suivant les deux jeux de paramètres : cas 1 données initiales, cas 2 données ajustées. Comparaison avec la courbe expérimentale.

L'ensemble de la courbe de tension est décalé vers le bas de 0,02 V. Ce changement bénin sur la courbe de tension de charge à C montre la faible sensibilité du modèle pour les charges lentes.

4.4.2.2 L'électrolyte

Pour ajuster les paramètres de l'électrode, nous avons fait l'hypothèse que dans le cas du Celgard® 2730 il n'y avait pas de limitation par le transfert de matière dans l'électrolyte. Or, nous avons vu que pour le Celgard® 2400 les capacités expérimentales obtenues à 20C sont inférieures, ce qui n'est pas le cas en simulation avec les paramètres actuels.

L'évolution de la conductivité avec la variation de concentration lors de l'établissement du gradient de concentration est prise en compte, ce paramètre ne sera donc pas modifié. Par contre, le gradient de concentration implique, entre autres, un changement du coefficient de diffusion des espèces dans l'électrolyte, en vertu de la relation de Stokes-Einstein (4.16), que le modèle ne prend pas en compte pour l'instant. Notre étude RMN a montrée une dissociation partielle du sel de lithium, d'où une concentration en sel effective plus faible. De plus, si pour les charges lentes, l'hypothèse des solutions diluées ne montre pas ses limites, il en est autrement pour les charges rapides.

Ces différents points nous ont incité à ajuster la valeur du coefficient de diffusion de Li^+ dans l'électrolyte pour les simulations d'accumulateurs en charge rapide. Même si cette évolution du

coefficient de diffusion traduit plus qu'un simple ralentissement des ions, il permet, dans un premier temps, de rendre compte des phénomènes expérimentaux.

Ainsi, nous avons cherché à diminuer ce coefficient afin de retrouver la limitation induite par le Celgard® 2400. Ceci suppose donc que dans cette configuration d'électrode, la capacité chargée à 20C serait limitée par le transport de matière dans l'électrolyte à travers le Celgard® 2400. Un coefficient de diffusion de $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ au lieu de $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ semble convenir pour simuler les charges à 20C avec le Celgard® 2400 comme le montre la Figure 4.13. Notons que cette variation est relativement faible face aux incertitudes des mesures sur D mais que c'est un paramètre critique pour les charges rapides.

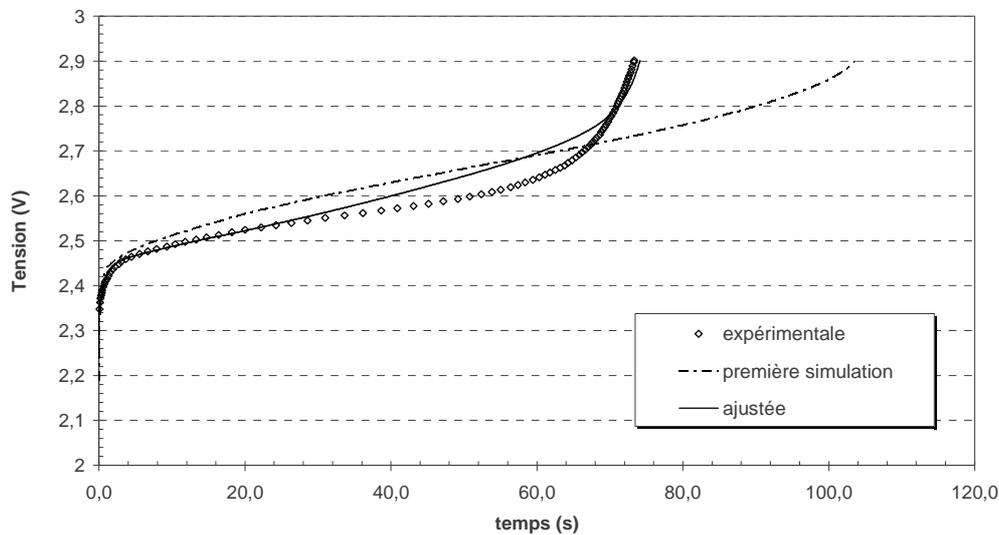


Figure 4.13 : Simulation de la charge à 20C d'un accumulateur utilisant un séparateur Celgard® 2400. Comparaison entre les courbes expérimentale et simulées à partir des données initiales et des données ajustées.

Jusqu'à 20 secondes, les deux courbes, expérimentale et simulée à partir du coefficient de diffusion ajusté, sont identiques. Ensuite, la courbe de la tension simulée croît plus rapidement. Pourtant, les capacités chargées sont identiques. L'évolution du profil de concentration présentée sur la Figure 4.14 montre que la concentration devient nulle à l'électrode négative, dans la partie la plus proche du collecteur de courant. Les surtensions dans cette zone sont telles que l'on atteint les 2,9 V rapidement. La Figure 4.15 montre le profil de la densité de courant interfacial calculé dans l'accumulateur en fonction du temps. Du fait du manque d'ions Li^+ dans l'électrolyte au niveau de l'électrode négative, elle diminue jusqu'à s'annuler, cette zone devient électrochimiquement isolée, ce qui explique la perte de capacité.

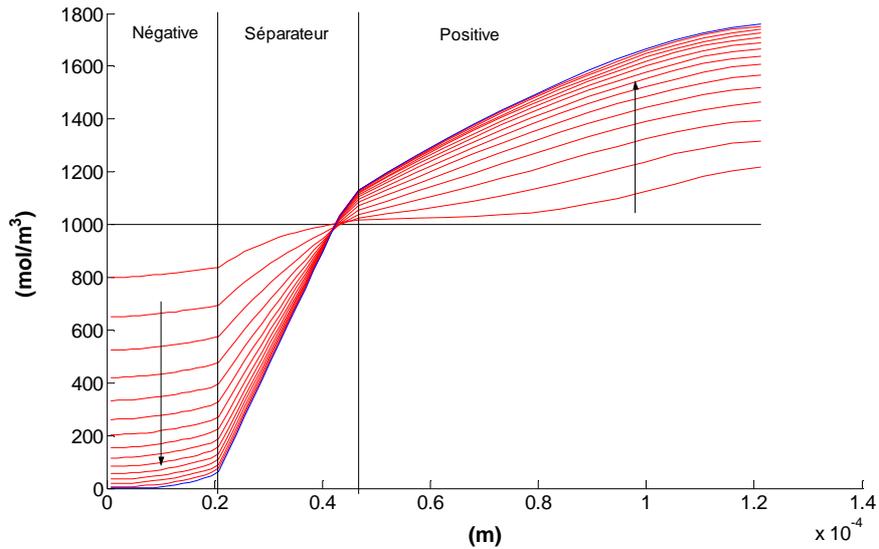


Figure 4.14 : Profil de concentration de l'électrolyte. Limitation par le transport de matière. Les flèches indiquent l'évolution du profil au cours du temps.

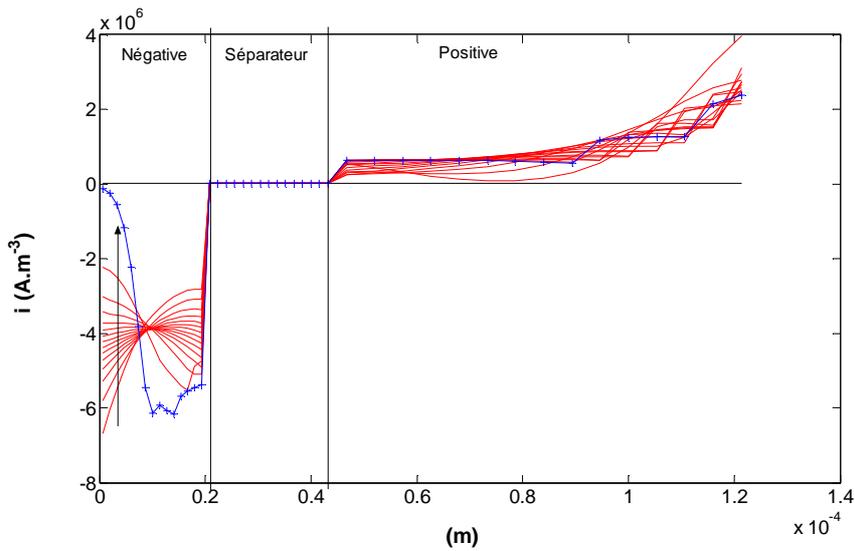


Figure 4.15 : Profil de la densité de courant d'échange dans l'accumulateur en fonction du temps (flèche). La courbe marquée (+) représente le profil en fin de charge.

L'ajustement de paramètres choisis pour l'électrode et l'électrolyte a été réalisé de manière à retrouver les résultats expérimentaux obtenus à C et 20C sur les accumulateurs Li-ion utilisant les séparateurs Celgard® 2400 et 2730. Ces changements sont consécutifs à la réflexion portée sur leur signification physique et restent tout à fait acceptable vis-à-vis des erreurs de mesures expérimentales et du choix des hypothèses, en particulier celles associées à l'idéalité de

l'électrolyte. Le modèle montre toutefois qu'ils sont critiques vis-à-vis du fonctionnement de l'accumulateur pour les régimes de charge élevés.

4.4.3 Etude de cas types, effet du séparateur sur les charges à 20C

Le Tableau 4.7 récapitule tous les paramètres utilisés, suite aux ajustements, pour simuler le comportement des accumulateurs Li-ion lors des charges à 20C.

Matériau	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiMn_2O_4
Masse volumique (kg.m^{-3})	3477	4140
Capacité spécifique (Ah.kg^{-1})	170	114
Constante cinétique (m.s^{-1})	1.10^{-12}	$2,2.10^{-10}$
Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$0,75.10^{-15}$	7.10^{-14}
Conductivité électronique (S.m^{-1})	0,05	0,06
Diamètre de particules (m)	$0,4.10^{-6}$	$8,5.10^{-6}$
Epaisseur d'électrode (m)	20.10^{-6}	80.10^{-6}
Porosité d'électrode (%)	52	34
Electrolyte	EC:DMC 1:1 en masse + LiPF_6	
Coefficient de diffusion de Li^+ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,8.10^{-10}$	
Nombre de transport cationique	0,40	
Conductivité ionique (S.m^{-1})	$\sigma_2=0,3333+0,0014c_e-6.10^{-7}c_e^2$	

Tableau 4.7 : Paramètres utilisés dans le code pour l'étude de l'influence du séparateur, en **gras** : paramètres ajustés du Tableau 4.5.

La problématique de la thèse a porté principalement sur l'impact des séparateurs utilisés dans les accumulateurs Li-ion en charge rapide. Dans cette optique, plusieurs séparateurs commerciaux ont été testés et des membranes à base de PVdF ont été élaborées afin d'obtenir les meilleures performances en charge à 20C. A partir des paramètres définis, les six séparateurs commerciaux ont été simulés en accumulateur en charge rapide à 20C ainsi que trois membranes PVdF choisies d'après leurs morphologies particulières.

4.4.3.1 Rappel sur le critère $N_{M,e}$

Le nombre adimensionnel de MacMullin, défini dans le Chapitre 1 [§1.4.1.2], caractérise la perte de conductivité d'un électrolyte liquide due au séparateur suivant la relation (4.19).

$$N_M = \frac{\sigma_2^0}{\sigma_2^{sep}} \quad (4.19)$$

où σ_2^0 est la conductivité ionique de l'électrolyte seul et σ_2^{sep} celle dans le séparateur. Les résultats obtenus en charge à 20C sur les séparateurs commerciaux et les membranes à base de PVdF développées durant le plan d'expériences du Chapitre 3 ont montré une dépendance en fonction du critère $N_{M,e}$, e étant l'épaisseur du séparateur. Quand ce facteur augmente, la capacité chargée à 20C diminue. Toutefois, les résultats obtenus montrent une nette différence pour les deux types de séparateurs, les polyoléfines et les PVdF. Nous avons avancé l'hypothèse que cette différence de comportement était due aux interactions polymère/électrolyte dans le cas des membranes PVdF, assurant un meilleur mouillage et une meilleure rétention de l'électrolyte ainsi qu'un meilleur contact électrode/électrolyte. Or le modèle ne prend pas en compte ce genre de considérations. Ainsi, seul l'effet de la porosité est simulée et permet d'estimer le gain apporté par le système gélifié en comparant le calcul avec les résultats expérimentaux.

4.4.3.2 Les séparateurs commerciaux

Les séparateurs commerciaux ont été étudiés dans le Chapitre 2. Le Tableau 4.8 rappelle leurs caractéristiques.

Séparateur	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	MacMullin	$N_{M,e}$ (μm)
Celgard 2400	24	31	16,3	391
Celgard 2500	23	53	12,9	298
Celgard 2730	17	39	10,7	182
Solupor 3P07A	13	72	13,2	172
Solupor 10P05A	57	80	4,7	268
Solupor 14P01A	23	44	22,1	508

Tableau 4.8 : Caractéristiques des séparateurs commerciaux déterminées dans le Chapitre 2.

Deux comportements ont été observés en charge à 20C :

- trois séparateurs permettaient d'obtenir des capacités équivalentes de 70 mAh.g^{-1} , le Celgard® 2730, les Solupor® 3P07A et 10P05A, tous les trois ayant un facteur $N_{M,e}$ inférieur à $300 \mu\text{m}$.
- deux limitent les capacités : le Celgard® 2400 et le Solupor® 14P01A avec respectivement 57 mAh.g^{-1} et 44 mAh.g^{-1} . Leur facteur $N_{M,e}$ est supérieur à $300 \mu\text{m}$.

Même si la résistance due au séparateur représente à peine 15% de la résistance totale de l'accumulateur, leur effet est significatif.

La Figure 4.16 présente les courbes de potentiel expérimentales et simulées pour les charges à 20C pour les six séparateurs.

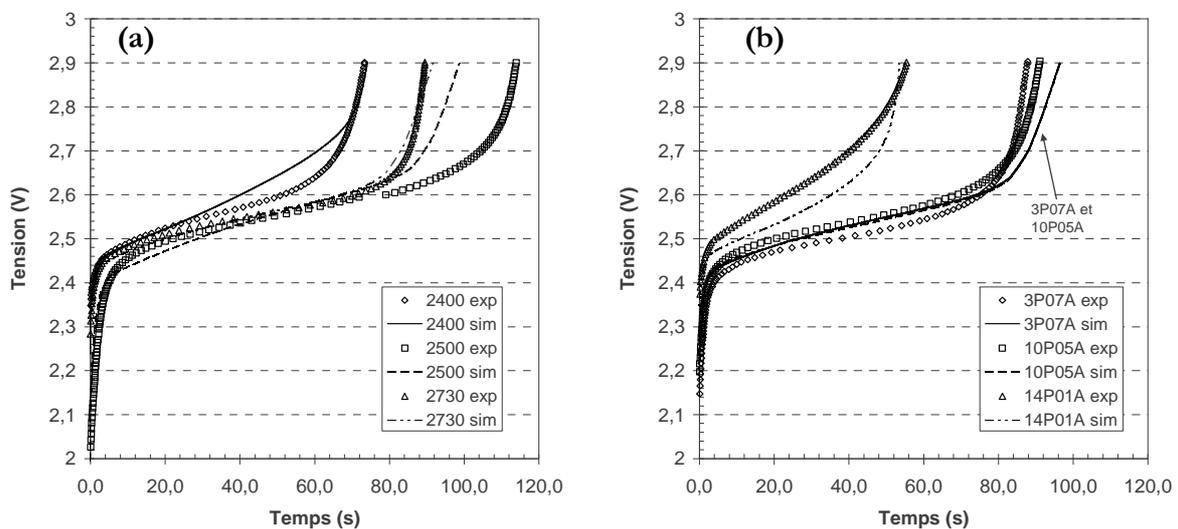


Figure 4.16 : Courbes de tension expérimentales (exp) et simulées (sim) obtenues à 20C pour les six séparateurs commerciaux : (a) Celgard®, (b) Solupor®.

Les profils obtenus par simulation pour les Solupor® 3P07A et 10P05A sont identiques et sont quasiment superposables aux courbes expérimentales, sauf en fin de charge où les surtensions sont moins franches, augmentant ainsi la capacité chargée. La simulation permet d'obtenir la capacité expérimentale pour le Solupor® 14P01A même si les courbes ne sont pas identiques. Il semble que dans ce cas, la résistance interne du système soit sous-estimée par le modèle. Le cas du Celgard® 2500 est plus particulier. En effet, d'après les mesures du nombre de MacMullin et du coefficient de Bruggeman, les résultats expérimentaux obtenus auraient dû être équivalents à ceux des Solupor® 3P07A et 10P05A. De fait, si les courbes expérimentales et simulées sont superposables au début, la simulation atteint plus vite les surtensions de fin de charge conformément aux valeurs de N_M et Brug utilisées dans le modèle. Même si le temps de charge

simulé est plus grand que pour les autres séparateurs, il ne l'est toutefois pas autant que celui de la charge expérimentale. Nous n'expliquons pas pour l'instant les résultats expérimentaux obtenus sur le Celgard® 2500 qui sont pourtant reproductibles.

Les capacités expérimentales et simulées sont réunies dans le Tableau 4.9. Elles sont comparées en calculant l'erreur faite par rapport aux capacités expérimentales.

Séparateur	Capacité expérimentale (Ah.m ⁻²)	Capacité simulée (Ah.m ⁻²)	Erreur (%)
Celgard® 2400	1,63	1,65	1,0
Celgard® 2500	2,53	2,19	-13,4
Celgard® 2730	1,99	2,04	2,5
Solupor® 3P07A	1,95	2,15	9,9
Solupor® 10P05A	2,03	2,15	5,9
Solupor® 14P01A	1,23	1,19	-3,6

Tableau 4.9 : Capacités expérimentales et simulées chargées à 20C pour les six séparateurs commerciaux.

Mise à part l'erreur de 13% sur le Celgard® 2500, les autres erreurs, toutes inférieures à 10%, sont du même ordre de grandeur que les erreurs de mesures expérimentales. Les tendances étant toujours retrouvées, le pouvoir prédictif nous a semblé satisfaisant.

4.4.3.3 Les membranes à base de PVdF

De nombreux résultats en tests de cyclage en accumulateurs ont été obtenus pour les membranes en PVdF et PVdF-HFP réalisées au cours du plan d'expériences présenté dans le Chapitre 3. Les capacités chargées à 20C dépendent du facteur N_M , e même si les valeurs sont assez dispersées, notamment pour les valeurs inférieures à 1000 μm . Trois cas représentatifs sont simulés ici parmi les 26 essais expérimentaux réalisés.

4.4.3.3.1 Particularité des membranes PVdF-HFP

Toutes les membranes PVdF-HFP ont montré des porosités inférieures à 10%, voire nulles aux erreurs de mesures près. Même si les membranes PVdF-HFP sont denses, elles forment un gel avec l'électrolyte liquide qui permet d'assurer la conductivité ionique nécessaire au

fonctionnement de l'accumulateur. Toutefois, à partir des données actuellement renseignées dans la base, il n'est pas possible de simuler l'utilisation d'un milieu non poreux pour l'électrolyte, les accumulateurs à membrane PVdF-HFP n'ont donc pas été traités.

4.4.3.3.2 Les membranes PVdF

Les membranes PVdF ont montré des structures poreuses beaucoup plus variées. Nous avons choisi de simuler l'utilisation de trois membranes PVdF qui sont les plus représentatives en ce qui concerne le facteur $N_{M,e}$. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4.10. Les numéros font référence aux numéros d'essais du plan d'expériences.

Membrane	Epaisseur (μm)	Porosité (%)	Bruggeman	MacMullin	$N_{M,e}$ (μm)
PVdF 01	44	77	6,2	5,0	220
PVdF 05	75	70	4,9	7,6	571
PVdF 12	24	7	2,0	130,3	3130

Tableau 4.10 : Caractéristiques des membranes PVdF simulées.

La Figure 4.17 présente les courbes de tension expérimentales et simulées pour les trois membranes. Si les temps de charge ne sont pas les mêmes entre l'expérimentation et la simulation (Tableau 4.11), les tendances sont respectées.

Membrane	Temps de charge expérimental (s)	Temps de charge calculé (s)
PVdF 01	105	92
PVdF 05	102	90
PVdF 12	8	18

Tableau 4.11 : Temps de fin de charge calculés et expérimentaux.

Le temps de charge calculé pour les membranes PVdF 01 et 05 est logique dans le sens où les paramètres, et notamment la diffusion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ont été adaptés par choix au cas du Celgard® 2730 qui se charge en 90 secondes. Ainsi quelle que soit la membrane, ce temps de charge ne peut être dépassé, ou seulement de quelques secondes.

En revanche, expérimentalement ou par le calcul, contrairement au Celgard® 2400 qui limite la capacité avec un facteur $N_{M,e}$ de $390 \mu\text{m}$, la membrane PVdF 05 se comporte différemment, bien que son facteur $N_{M,e}$ soit de $571 \mu\text{m}$. Aucune limitation n'est due au transfert de matière à travers la membrane PVdF 05 grâce à la forte porosité et au faible nombre de MacMullin. L'épaisseur relativement élevée, en partie responsable de la résistance de la membrane, n'est pas limitante. Ainsi, il n'est pas toujours utile de réduire l'épaisseur de la membrane au détriment de sa tenue mécanique, pour gagner en conductivité. Une structure poreuse adéquate peut pallier le problème.

Pour la membrane PVdF 12, la simulation rend bien compte de son caractère limitant. Le temps de charge simulé est de 10 secondes plus long que le réel, mais compte tenu des erreurs de mesures possibles sur les porosités et des erreurs de reproductibilité de montage des accumulateurs, ce résultat est satisfaisant. De plus, contrairement aux cas du Celgard® 2400 et du Solupor® 14P01A, la limitation n'est pas due au transport de matière, comme le montre le profil de concentration de l'électrolyte Figure 4.18, mais à la diminution de la conductivité ionique induite par la membrane par rapport à celle de l'électrolyte liquide seul : en effet, la concentration ne s'annule pas à l'électrode négative, mais est égale à $200 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ lorsque la tension de 2,9 V est atteinte. En regardant le profil des courbes, on peut logiquement supposer que la concentration aurait quand même fini par être nulle si la borne en tension avait été plus haute.

Ce cas permet de mettre en évidence les deux cas de limitation possibles due aux membranes et séparateurs : le transport de matière au sein de l'électrolyte et la résistivité.

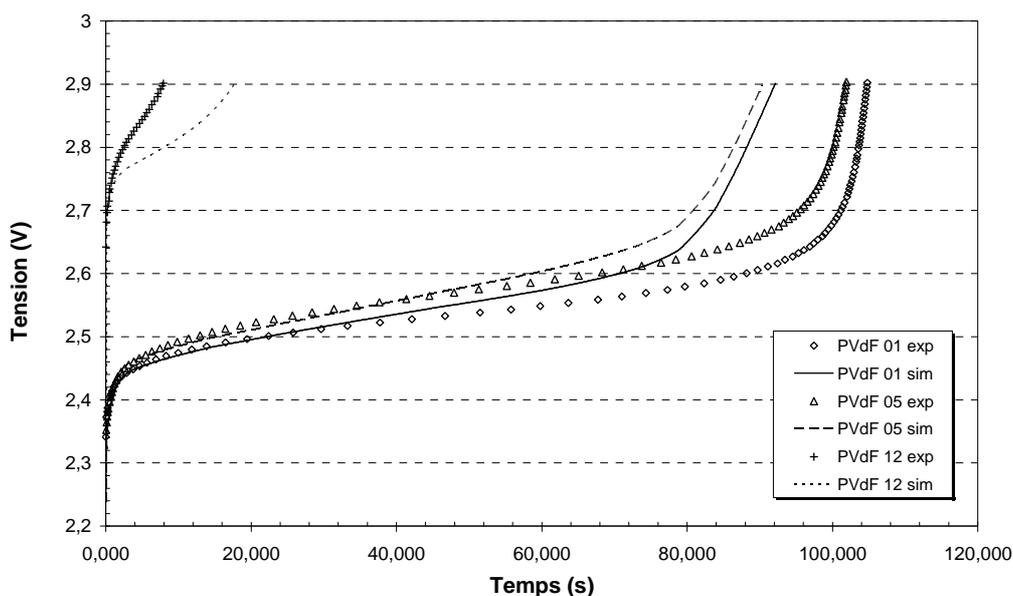


Figure 4.17 : Tensions de charge à 20°C expérimentales (exp) et simulées (sim) en fonction du temps pour trois membranes PVdF.

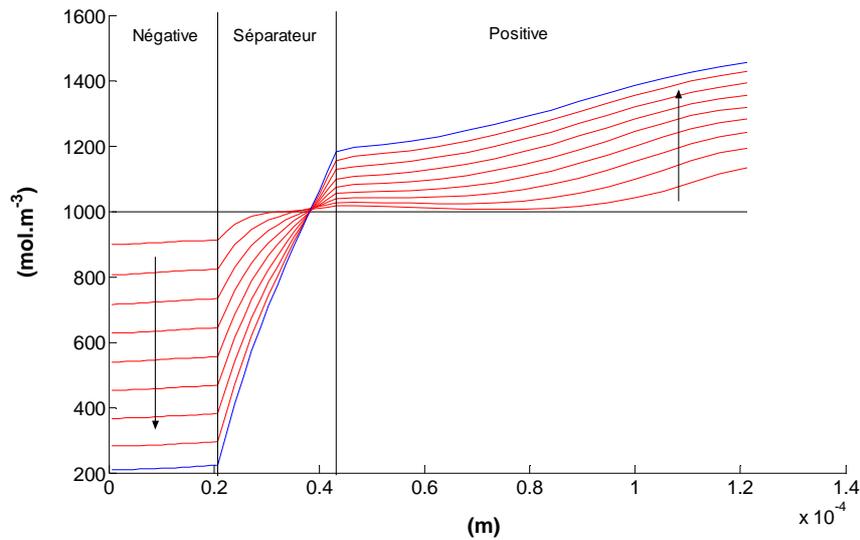


Figure 4.18 : Evolution du profil de concentration en fonction du temps pour la membrane PVdF 12.

4.5 Conclusion

L'utilisation d'un code de simulation d'accumulateurs Li-ion comme MODAL répond à un besoin d'analyse, de compréhension et de prédiction de comportement tout en permettant de réaliser certaines économies, de temps notamment.

Un point important est la connaissance des profils de concentration dans le matériau d'électrode et dans l'électrolyte. La prise en compte du transport dans les milieux poreux (électrodes et séparateur) fait intervenir des paramètres tels que le taux de porosité, mais aussi le coefficient de Bruggeman qui permet de différencier les structures poreuses. Au final, MODAL permet de tracer la courbe de tension d'un accumulateur Li-ion pour différents régimes, mais aussi de corréler les profils de concentration dans l'électrolyte, les profils de courants interfaciaux, et les limitations en capacité.

A partir des données collectées pendant l'élaboration du code et des mesures réalisées au laboratoire, sa validité et sa pertinence ont été vérifiées. Pour les charges à C, le code reproduit relativement bien les courbes de tension expérimentales. En revanche, pour des régimes plus élevés tels qu'à 20C, les simulations sont moins bonnes et font apparaître certaines lacunes dues notamment au modèle des solutions diluées choisi pour l'électrolyte. Ainsi, à partir de certaines hypothèses, quelques paramètres initiaux ont dû être ajustés. De telles modifications ont permis

de mieux reproduire le comportement des profils de charge des séparateurs commerciaux. Les erreurs faites sur les capacités chargées sont inférieures à 10%, ce qui est du même ordre de grandeur que les erreurs de mesures expérimentales.

Le code a mis en avant une des limitations en charges rapides possibles pour les séparateurs Celgard® 2400 et Solupor® 14P01A : elles ne seraient pas dues à la résistance des séparateurs mais au transport de matière au sein de leur porosité.

Les comportements de quelques membranes PVdF ont aussi été simulés. Les tendances sont retrouvées mais les écarts sur les capacités chargées sont supérieurs à celles obtenues avec les séparateurs commerciaux. Une des membranes a montré une limitation due à la résistance engendrée par un faible taux de porosité et non pas au transport de matière. Les causes de limitations peuvent donc être multiples.

Ainsi, MODAL a montré son pouvoir de prédiction et potentiellement d'analyse. Il a permis de déceler quels sont les paramètres critiques au niveau de l'électrolyte et des séparateurs sur les charges rapides, et de quelles manières ils peuvent agir. Toutefois, des expériences complémentaires doivent être réalisées afin de valider certaines observations notamment sur le transport de matière dans l'électrolyte.

De plus, le code pourra être éventuellement raffiné au niveau du modèle de conductivité et de diffusion choisi pour les électrolytes liquides dans le cadre des solutions concentrées. Enfin, il est prévu d'y incorporer un modèle de température. En effet, les fortes charges peuvent être responsables de dégagements de chaleur parfois importants qu'il faut pouvoir anticiper pour le dimensionnement des accumulateurs et des batteries.

Notations

Lettres latines :

a	surface spécifique ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
Brug	coefficient de Bruggeman (adimensionnel)
c_e	concentration en ions Li^+ dans l'électrolyte ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
c_s	concentration en lithium dans le matériau d'électrode ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
D	coefficient de diffusion du sel dans l'électrolyte ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{eff}	coefficient de diffusion de Li^+ dans l'électrolyte rapporté à la porosité du milieu ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_s	coefficient de diffusion dans le matériau d'électrode ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_+	coefficient de diffusion du cation dans l'électrolyte ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_-	coefficient de diffusion de l'anion dans l'électrolyte ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
E_0	potentiel d'équilibre (V)
F	constante de Faraday ($96485 \text{ C}.\text{mol}^{-1}$)
i	densité de courant imposé ($\text{A}.\text{m}^{-2}$)
i_0	densité de courant d'échange ($\text{A}.\text{m}^{-2}$)
i_1	densité de courant électronique dans le matériau d'électrode ($\text{A}.\text{m}^{-2}$)
i_2	densité de courant ionique dans l'électrolyte ($\text{A}.\text{m}^{-2}$)
i_2^+	densité de courant portée par le cation dans l'électrolyte ($\text{A}.\text{cm}^{-2}$)
j	courant interfaciale ($\text{A}.\text{m}^{-2}$)
j_n	densité de flux molaire échangée à la surface du matériau d'électrode ($\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
k_0	paramètre cinétique de transfert ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
n	nombre d'électrons échangés au cours des réactions d'oxydoréduction (adimensionnel)
N_{Li}	flux des ions Li^+ dans l'électrolyte ($\text{mol}.\text{s}^{-1}$)
N_M	nombre de MacMullin (adimensionnel)
Q	capacité spécifique ($\text{Ah}.\text{kg}^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
SoC	état de charge (State of Charge) (adimensionnel)
t	temps (s)
t_0^+	nombre de transport cationique (adimensionnel)
T	température (K)
x	coordonnée dans l'épaisseur de l'accumulateur (m)
V_1	potentiel électrique dans le matériau d'électrode (V)

V_2 potentiel électrique dans l'électrolyte (V)

z_+ charge du cation (adimensionnel)

z_- charge de l'anion (adimensionnel)

Lettres grecques :

α coefficient de transfert électronique dans le sens de l'oxydation

β coefficient de transfert électronique dans le sens de la réduction

σ_1 conductivité électronique d'un matériau d'électrode ($S.m^{-1}$)

σ_2 conductivité ionique dans l'électrolyte ($S.m^{-1}$)

ε_p porosité (adimensionnel)

η surtension (V)

ρ masse volumique moyenne d'un matériau d'électrode ($kg.m^{-3}$)

Exposants :

ano anode

cat cathode

sep séparateur

d diffusion

m migration

5 Techniques expérimentales

5.1 Techniques de caractérisations des milieux poreux

Beaucoup de techniques expérimentales permettent d'obtenir des informations précieuses sur la morphologie des membranes poreuses. Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories [Sar 83] :

- A. Les méthodes pour caractériser la porosité :
 - Détermination de la densité apparente par pesée,
 - Poussée d'Archimède ou gonflement,
 - Intrusion de mercure,
 - Microscopie électronique.
- B. Celles pour déterminer la distribution de la taille des pores par :
 - Intrusion de mercure,
 - Perméabilité liquide ou bullométrie,
 - Ultrafiltration,
 - Perméabilité gazeuse,
 - Microscopie électronique.
- C. Et enfin celle pour connaître la structure tridimensionnelle par :
 - Microscopie électronique.

L'utilisation de ces techniques se fait souvent de manière complémentaire afin d'obtenir toutes les informations requises pour les applications visées.

5.1.1 Taux de porosité

Les taux de porosité ont été mesurés à l'aide de différentes techniques afin de valider les mesures entre elles et de vérifier la présence éventuelle de porosités fermées : par pesée et par porosimétrie mercure.

La technique couramment utilisée est celle par pesée qui est la plus aisée à mettre en œuvre. La porosité ϵ_p d'un matériau est égale à :

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_d} \quad (5.1)$$

Avec ρ_p la densité apparente de l'échantillon et ρ_d la densité du matériau le constituant. En connaissant l'épaisseur e , la surface S et la masse m_p de l'échantillon, nous en déduisons directement la porosité :

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{m_p}{e \times S \times \rho_d} \quad (5.2)$$

Ce résultat prend en compte les porosités ouvertes et fermées mais peut présenter de fortes incertitudes surtout dues aux mesures des dimensions. Le Tableau 5.1 récapitule les masses volumiques des matériaux étudiés pendant la thèse.

Matériau	Masse volumique (g.cm ⁻³)
PE et PP	0,90
PVdF	1,80
PVdF-HFP	1,78

Tableau 5.1 : Masses volumiques des polymères étudiés.

5.1.2 La porosimétrie mercure

5.1.2.1 Principe

La porosimétrie mercure est une technique permettant de mesurer la distribution des tailles de pores ainsi que la porosité ou encore la surface spécifique d'un corps poreux. Pour ne pas la sous-estimer, la porosité de l'échantillon doit être ouverte. L'échantillon est mis en présence de mercure dans un pénétromètre. Le mercure est un liquide non mouillant, il ne peut donc pas entrer dans les pores sauf en exerçant une pression. Celle-ci doit être d'autant plus grande que les pores sont petits. Ainsi, d'après l'équation (5.3) dite de Laplace, il est possible de connaître la taille des pores à partir de la pression appliquée [Cha, Leó 98, Mat 95, Mat 95b] :

$$\Delta P = \frac{-2\gamma \cos(\theta)}{R} \quad (5.3)$$

Avec ΔP la pression appliquée, γ la tension superficielle de mercure égale à 480.10^{-5} N/cm [Cha], θ l'angle de mouillage qui est compris entre 90° et 180° suivant le matériau étudié [Cha, Leó 98]

et R le rayon des pores. Les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans le corps poreux permettent donc de déterminer la distribution des tailles de pores mais aussi d'en connaître, suivant certaines hypothèses, leurs géométries. Si la courbe présente par exemple une hystérèse ceci traduit un retard de l'extrusion du mercure. Dans un tel cas, les pores sont modélisés soit sous la forme dite de bouteille d'encre, soit sont de nature ondulée comme le montre la Figure 5.1 :

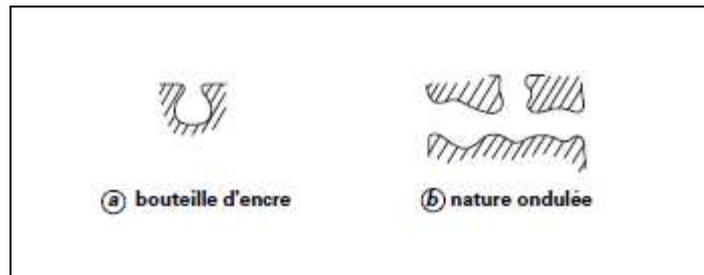


Figure 5.1 : Différentes formes de pores utilisées pour modéliser l'intrusion et l'extrusion du mercure dans les milieux poreux. [Cha]

Par cette technique, il est aussi possible de déterminer la porosité de l'échantillon. A partir du volume de mercure dans la cellule avant pénétration dans le corps poreux et après pénétration, la densité apparente du corps et sa densité absolue sont calculées.

5.1.2.2 Appareillage

Les distributions de tailles de pores des séparateurs ont été mesurées sur un appareil Micrometrics® Autopore IV série 9200. La tension de surface du mercure a été prise égale à $485 \times 10^{-5} \text{ N.cm}^{-1}$ et l'angle de contact égal à 130° . Malgré la nature différente des échantillons, cet angle unique convient pour calculer leurs diamètres de pores. En effet, les angles de contacts mesurés sont compris entre 133° et 137° . L'intrusion du mercure se fait de 0,6 à 410 bars, l'extrusion de 410 à 1,4 bars. Les résultats obtenus sont les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans l'échantillon, les courbes de distribution des tailles de pores, ainsi que les diamètres médians des pores, diamètres pour lesquels 50% du volume de mercure sont introduits.

5.1.3 Microscopie électronique à balayage

L'analyse des structures poreuses des séparateurs par microscopie électronique à balayage (MEB) seule ou avec émission de champ (MEB-FEG) est une technique intéressante qui permet

d'obtenir de nombreuses informations telles que la forme et la taille des pores, leurs distributions ou encore la porosité surfacique [Sar 83, Saw 96]. La technologie des MEB-FEG permet l'utilisation de sources autres que les filaments de tungstène classique. Les tensions utilisées sont plus basses, inférieures à 5 kV jusqu'à 200 V, mais permettent d'avoir de hautes résolutions ainsi que de très bons contrastes. Cette technique est donc particulièrement appropriée pour observer les matériaux organiques qui généralement se dégradent ou se déforment sous des faisceaux de plus fortes tensions [Nak 94, Saw 96].

Le MEB-FEG utilisé est un LEO 1530 avec une tension de 3 kV.

5.1.4 La perméabilité gazeuse

5.1.4.1 Principe

La perméabilité gazeuse mesure la perte de charge induite par une membrane lorsqu'un flux d'air la traverse. Le coefficient de perméabilité gazeuse K (m^2) des séparateurs est mesuré sur un banc de perméabilité gazeuse. Il est calculé à partir de la loi de Darcy (5.4) en mesurant la perte de charge ΔP (Pa) en fonction du débit d'air v ($m \cdot s^{-1}$).

$$K = \frac{e \mu v}{\Delta P} \quad (5.4)$$

Avec μ (Pa.s) la viscosité de l'air et e (m) l'épaisseur du séparateur. Cette mesure permet donc de quantifier la résistance qu'oppose la membrane face à la circulation des fluides à travers elle.

Si nous supposons que le milieu poreux complexe est remplacé par un modèle simplifié constitué de particules sphériques qui le décrit mathématiquement par quelques paramètres indépendants, le coefficient K est lié à la porosité ϵ_p de la membrane, à la surface spécifique a_g d'une particule et à la constante de Kozeny h_k par la loi Kozeny-Carman (5.5) [Lec] :

$$K = \frac{1}{h_k a_g^2} \times \frac{\epsilon_p^3}{(1 - \epsilon_p)^2} \quad (5.5)$$

La constante de Kozeny est égale à [Lec] :

$$h_k = 2\gamma\tau^2 \quad (5.6)$$

τ est la tortuosité du milieu et γ le coefficient de circularité qui est un terme correctif qui tient compte de la non-circularité réelle des pores. Pour des particules supposées isométriques avec une porosité comprise entre 0,3 et 0,6, h_k est compris entre 4 et 5. Le modèle de Kozeny permet

aussi de décrire l'égalité des surfaces internes du milieu poreux et du modèle (5.7) ainsi que l'égalité des porosités du milieu poreux et du modèle (5.8) [Char] :

$$a_g V (1 - \varepsilon_p) = N \pi d_p Z_p \quad (5.7)$$

$$\varepsilon_p V = N \frac{\pi d_p^2}{4} Z_p \quad (5.8)$$

V est le volume du milieu, d_p est le diamètre moyen des pores, Z_p est leur longueur moyenne et N le nombre de pores identiques droits et indépendants. Ainsi, d'après les équations (5.7) et (5.8) d_p est égal à :

$$d_p = \frac{4}{a_g} \times \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \quad (5.9)$$

D'où, d'après l'équation (5.5), le diamètre moyen des pores est égal à :

$$d_p = 4 \sqrt{\frac{h_k K}{\varepsilon_p}} \quad (5.10)$$

A partir de la mesure du coefficient de perméabilité des membranes, nous pouvons en déduire un diamètre moyen des pores caractéristique de leur porosité et confronter ce résultat aux données des fournisseurs pour les membranes commerciales ainsi qu'aux résultats d'autres techniques telles que la porosimétrie mercure.

5.1.4.2 Protocole expérimental

Un courant d'air sec circule dans un circuit avec un débit contrôlé par un détendeur et deux vannes. Le débit est mesuré par un « masse flow ». L'air traverse la membrane, d'un diamètre de 26 mm, qui est supportée par une fine grille métallique afin quelle ne soit pas déformée. Un capteur de pression différentielle mesure la perte de charge, en Pa, en amont et en aval de la membrane. Une carte d'acquisition permet de recueillir les pressions en fonction du débit volumique d'air, en L/h. La température de l'air est contrôlée en amont de la membrane. Les données sont recueillies sur un ordinateur pour le traitement. A partir d'équations thermodynamiques, la vitesse de l'air est calculée en fonction de la pression et de la température. La perte de charge est ensuite tracée en fonction de la vitesse de l'air.

Les mesures sont faites en perte de charge croissante et décroissante afin d'observer un éventuel effet d'hystérésis dû à la déformation de la membrane par le passage de l'air.

5.2 Mesure de conductivité ionique

5.2.1 Rappel sur la spectroscopie d'impédance électrochimique, SEI

La SEI est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives. En courant continu elle s'écrit :

$$E = R \times I \quad (5.11)$$

Avec E la tension en Volt, R la résistance en Ohm et I l'intensité exprimée en Ampère. En courant alternatif la loi devient :

$$E = Z \times I \quad (5.12)$$

Avec Z l'impédance exprimée en Ohm. La SEI se réalise en appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude (quelques millivolts), afin d'éviter tout phénomène de polarisation aux électrodes, autour d'un point de fonctionnement stationnaire du système étudié pour rester dans un domaine de linéarité de la réponse. L'amplitude ainsi que le déphasage permettent de remonter aux composantes réelle Z' et imaginaire Z'' de l'impédance Z* qui est de la forme :

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (5.13)$$

$$Z^* = \frac{E^*}{I^*} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \theta)}} = \frac{E_0}{I_0} e^{-j\theta} \quad (5.14)$$

Et :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5.15) \quad \tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (5.16)$$

Dans ces conditions, le système peut être modélisé par un circuit électrique composé de résistances, condensateurs et bobines d'induction et d'impédance de diffusion.

Le diagramme d'impédance complexe est tracé dans le plan de Nyquist. Sur l'axe des abscisses est reportée la partie réelle et sur l'axe des ordonnées l'opposé de la partie imaginaire. Dans notre étude, la spectroscopie d'impédance a été utilisée pour la détermination de la conductivité d'électrolytes liquides associés ou non à un séparateur en utilisant des électrodes bloquantes. A partir du diagramme d'impédance, la résistance ohmique de l'électrolyte (R_e) entre l'électrode de travail et la référence et la capacité de double couche (C_{DL}) à l'interface électrolyte/électrode, à moyenne fréquence, sont déterminées. La résistance d'électrolyte est déterminée aux hautes fréquences, elle est égale à l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. La conductivité σ en est déduite :

$$\sigma = \frac{e}{R_e \times S} \quad (5.17)$$

Où e est l'épaisseur de l'électrolyte et S la surface des électrodes. Le rapport e/S est appelé facteur géométrique de la cellule et peut être déterminé à partir de solutions étalon de conductivités connues.

5.2.2 Appareillage

Les mesures sont effectuées sur un impédancemètre Solartron SI 1260 couplé à une interface Solartron SI 1287 dans la gamme de fréquence allant de 1 Hz à 1,3 MHz, l'amplitude du signal est fixée à ± 10 mV. La cellule est du type pile bouton cylindrique de dimensions 20 mm de diamètre pour 3,2 mm d'épaisseur, les électrodes bloquantes sont en acier inoxydable 316L et ont pour diamètre 16 mm (cf §5.3.2).

La constante de cellule a été mesurée à partir d'une solution étalon aqueuse de KCl à 0,01 M dans une pile bouton. La différence obtenue entre la constante mesurée et celle calculée à partir des facteurs géométriques est inférieure à 2%.

Un spectre d'impédance type est présenté Figure 5.2.

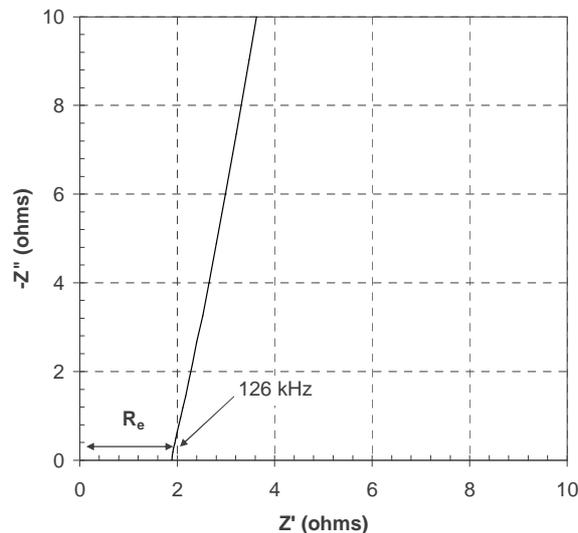


Figure 5.2 : Spectre d'impédance type obtenu avec deux électrodes bloquantes SS 316L.

5.3 Tests de cyclage en accumulateurs

5.3.1 Mise en œuvre des électrodes

Les matériaux d'électrode utilisés ont été caractérisés par différentes techniques électrochimiques afin de connaître certaines grandeurs qui leur sont intrinsèques. Les matériaux, sous forme de poudres, sont formulés avec différents additifs et liants polymères, puis déposés par enduction sur un collecteur de courant :

- Du noir de carbone et du graphite afin d'améliorer la conductivité électronique des électrodes.
- Du PVdF comme liant afin d'assurer la tenue mécanique de l'électrode tout en assurant un bon contact entre l'électrolyte et les grains du matériau actif.
- Le collecteur de courant, une feuille de cuivre pour les électrodes négatives à base de graphite ou lorsque le lithium métallique est utilisé. Pour les matériaux à plus haut potentiel, tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une feuille d'aluminium de 20 μm d'épaisseur est utilisée.

Matériau actif, noir de carbone et graphite sont mélangés dans l'hexane afin d'assurer une bonne dispersion des poudres et de ce fait une bonne homogénéité. L'hexane évaporé, une solution de PVdF, Solef® 1015 ou Solef® 6020, à 12% en masse dans la NMP est ajoutée au mélange. La composition de l'encre obtenue change suivant le matériau utilisé et l'application visée. Ainsi, en faisant varier le taux de matériau actif, généralement autour de 80%, et l'épaisseur d'enduction des encres formulées sur le collecteur de courant, il est possible de contrôler le grammage de l'électrode, c'est à dire la masse de matériau actif par unité de surface. Le plus souvent ce grammage est directement rapporté en capacité surfacique par rapport à la capacité spécifique du matériau considéré, elle s'exprime en mAh.cm^{-2} . Une fois l'encre enduite et séchée sur le collecteur, il est nécessaire de comprimer l'électrode afin d'avoir une bonne cohésion entre les grains et ainsi assurer une bonne conductivité électronique. Toutefois, une électrode trop comprimée présentera une porosité trop faible pour pouvoir être mouillée convenablement par l'électrolyte. Les performances s'en trouvent alors fortement diminuées. Il existe donc un compromis sur le taux de compression des électrodes qui dépend de leur formulation.

Pour les électrodes à base de titanate lithié, le taux de compression est fixé à 2 T.cm^{-2} , alors que les électrodes à base de spinelle sont comprimées à 4 T.cm^{-2} .

Avant d'être utilisées, les électrodes sont découpées puis séchées sous vide primaire entre 60°C et 80°C pendant au moins deux jours afin de retirer toutes traces d'humidité néfastes à la durée de vie de l'accumulateur.

5.3.2 Les piles bouton

Les piles bouton cylindriques ont pour dimensions 20 mm de diamètre et 3,2 mm d'épaisseur. Les composants sont en acier inoxydable 316L : boîtiers supérieur et inférieur, cale et ressort. L'étanchéité est assurée par un joint en poly(propylène), PP. Les électrodes testées en accumulateurs bouton sont découpées en disque de diamètre 14 mm puis séchées en four Büchi®. Les séparateurs utilisés ont un diamètre de 16,5 mm afin d'éviter les courts-circuits internes. La Figure 5.3 en présente un schéma éclaté.

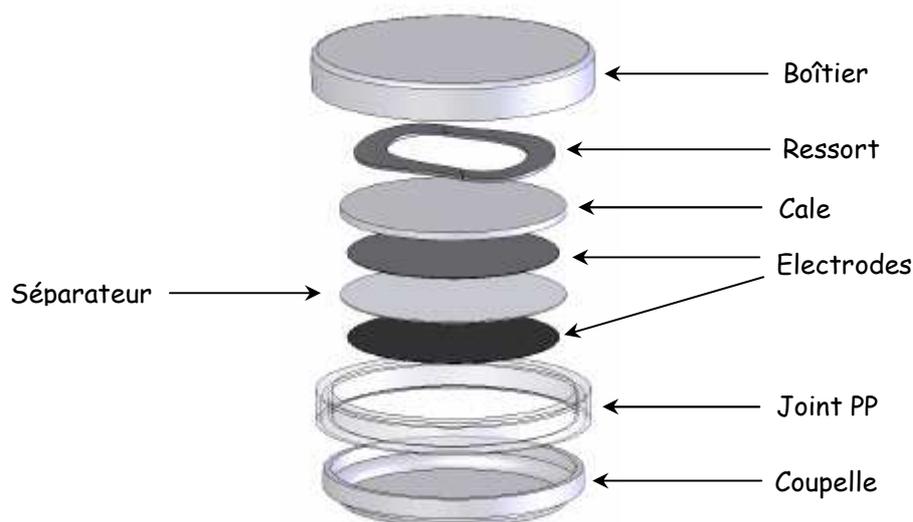


Figure 5.3 : Schéma d'une pile bouton utilisée pour les tests sur banc de cyclage et pour les mesures de conductivités.

Les piles bouton sont montées, activées avec l'électrolyte, 150 à 200 μl , et scellées en boîte à gants (BAG) MBraun® 200B sous argon anhydre (<1 ppm d' H_2O). Les taux d'eau et d'oxygène y sont inférieurs à 2 ppm.

Pour les accumulateurs lithium, l'électrode négative est du lithium métallique ultra pur fourni par Chemetall Foote Corp. en bandes bobinées de 2 cm de largeur et 135 μm d'épaisseur. La densité du lithium est de 0,53 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sa capacité spécifique de 3,86 $\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$, les électrodes utilisées ont un diamètre de 16 mm, ainsi la capacité de l'électrode négative est égale à 55,5 mAh, en large excès face à l'électrode positive testée.

5.3.3 Les prototypes à emballage souple

Les prototypes à emballage souple permettent d'avoir de plus grandes capacités qu'avec les accumulateurs en pile bouton. De plus, il est aisé d'y adjoindre une électrode de référence, du lithium métallique, afin de mesurer ou de contrôler le potentiel de chaque électrode du prototype. Electrodes, séparateurs et emballage sont découpés et mis en forme sous atmosphère non contrôlée. L'emballage est partiellement thermoscellé. Le prototype est ensuite séché en four Büchi®. Une fois en BAG argon, il est activé avec l'électrolyte puis thermoscellé sous vide. La Figure 5.4 montre un schéma de prototype à trois électrodes.

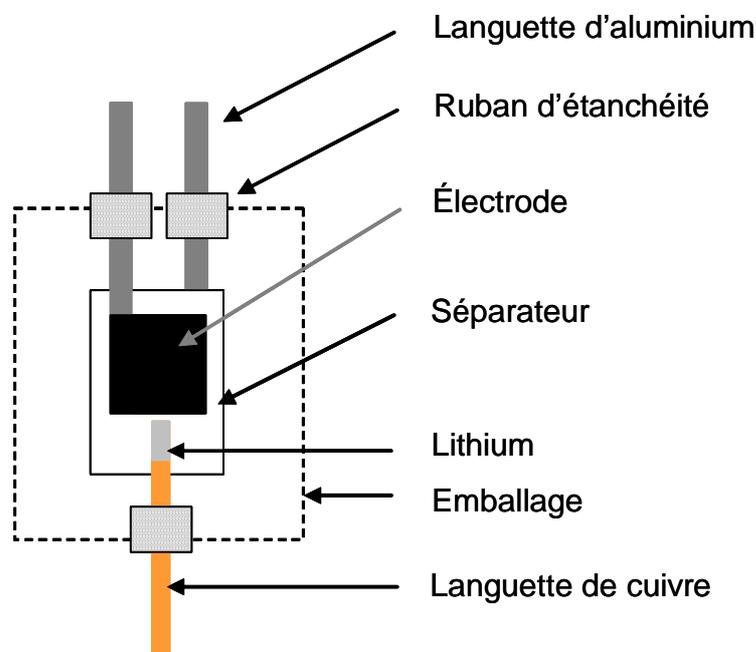


Figure 5.4 : Schéma d'un prototype en emballage souple à trois électrodes.

La languette du bas, en cuivre, est recouverte d'un morceau de lithium qui sert de référence face à aux électrodes négative et positive de l'accumulateur. Cette référence n'est pas toujours ajoutée aux prototypes.

L'emballage utilisé est constitué de plusieurs couches : aluminium, poly(éthylène), poly(éthylène téréphtalate) et une couche barrière contre les traces de HF présents dans l'électrolyte. Au total l'emballage fait 300 μm d'épaisseur. Le ruban d'étanchéité est en PP chargé de carbone. Il est placé sur la ligne de soudure et assure l'étanchéité entre l'emballage et les languettes métalliques.

Ainsi, toutes les fuites du prototype ou les contaminations extérieures sont bloquées par les multiples couches de l'emballage.

5.3.4 Protocole de test des accumulateurs sur banc multivoies Arbin®

Les essais de cyclage sont réalisés sur un banc multivoies Arbin®. Principalement, deux formats d'accumulateurs ont été utilisés : le format pile bouton et le format prototype en emballage souple, tout deux présentés précédemment.

Les accumulateurs sont testés en charges et décharges galvanostatiques successives, c'est à dire à courants constants. Le courant est positif pour la charge et négatif pour la décharge. Les conditions d'arrêt sont définies par rapport à la mesure de la tension de l'accumulateur, des seuils de tension hauts et bas sont fixés suivant le système et le régime de charge étudié :

- Li/Li₄Ti₅O₁₂ 1-2 V
- Li/LiMn₂O₄ 3-4,2 V
- Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ 1,5-2,9 V pour les régimes lents
 1-2,9 V pour les régimes élevés

Les régimes, ou vitesses, de charge sont définis par le courant imposé. Ce courant I (A) conditionne le temps de charge ou de décharge par rapport à la capacité de l'accumulateur définie par l'électrode limitante. En effet, la capacité Q (Ah) chargée dans un temps t (heure) est égale à :

$$Q = I \times t \quad (5.18)$$

Dans le cadre de tests menés à différent régime de charge, nous parlerons de régimes à xC, où

$x = \frac{1}{t}$ (5.19) et t est égal au temps nécessaire pour une charge ou une décharge complète de

l'accumulateur suivant le courant imposé. Pour une charge en 10 heures, on parlera d'un régime à C/10 ou encore 0,1C. Pour une charge en 3 minutes, c'est-à-dire 0,05 heure, on notera 20C. Ainsi, en fixant le régime de charge par rapport à une capacité d'accumulateur donnée, le courant à appliquer en sera déduit en utilisant l'équation (5.18).

En général, les régimes de charge de l'accumulateur sont notés C et les régimes de décharge D. Mais par abus de langage pour les systèmes réversibles, la charge et la décharge sont tous les deux notées C.

5.4 La calorimétrie différentielle à balayage modulée

5.4.1 Principe

La calorimétrie différentielle à balayage modulée (DSCm) permet d'analyser le comportement thermique d'un matériau. Les variations d'enthalpie de l'échantillon sont mesurées par rapport à une référence inerte subissant la même loi de température.

Le thermogramme d'un polymère semi-cristallin présente trois zones distinctes comme le montre la Figure 5.5.

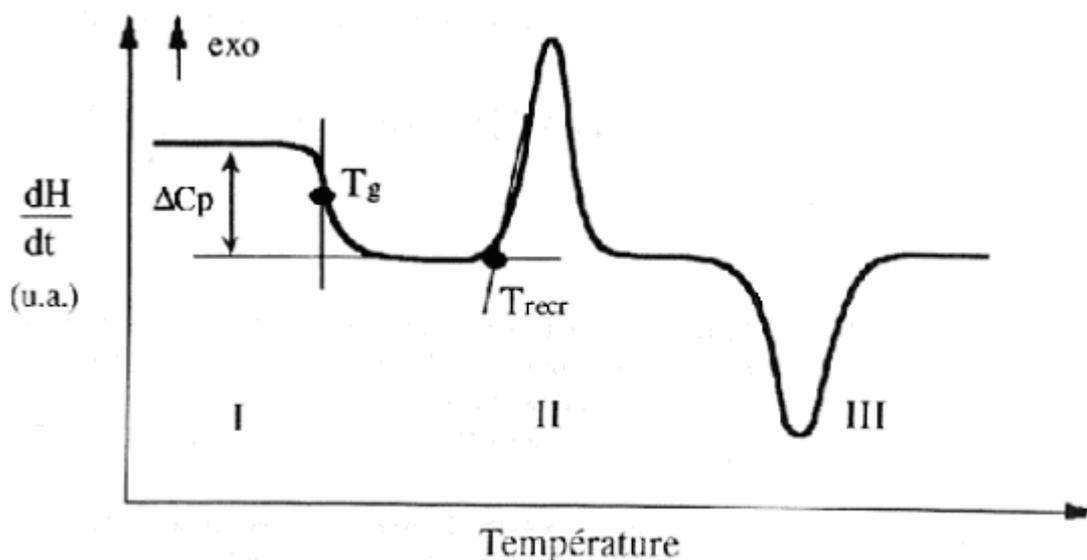


Figure 5.5 : Thermogramme type d'un polymère semi-cristallin obtenu par DSCm.

- I. La transition vitreuse caractéristique de la phase amorphe du polymère. C'est une transition thermodynamique du second ordre de nature ordre/désordre. A son passage il y a une discontinuité de la capacité calorifique. Un changement de la ligne de base est observé sur le thermogramme.
- II. La recristallisation lors du refroidissement de l'échantillon fondu. C'est un phénomène exothermique. L'aire du pic est proportionnelle à la quantité de matière qui a recristallisé.
- III. La fusion de la phase cristalline qui est un phénomène endothermique. L'aire du pic est proportionnelle à la quantité de matière fondue et à l'enthalpie molaire de fusion.

En DSC modulée la variation de température suit une loi sinusoidale de période T , d'amplitude A , avec une rampe de montée ou de descente v . Tous ces paramètres sont configurables.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (5.20)$$

Où dQ/dt est le flux de chaleur, dT/dt est la vitesse de chauffe, C_p la chaleur spécifique de l'échantillon et $f(t, T)$ est une fonction régissant la réponse cinétique d'une transition.

Le flux de chaleur total mesuré est donc constitué de deux composantes : $C_p(dT/dt)$ qui ne dépend que de la vitesse de chauffe modulée et $f(t, T)$ qui ne dépend que de la température absolue dégagée par le phénomène étudié. La séparation des deux signaux se fait par transformée de Fourier.

L'oscillation permet de séparer les contributions réversibles et irréversibles du flux de chaleur simplifiant ainsi les interprétations [Sau 01].

5.4.2 Appareillage et programme de température

L'appareil utilisé pour les mesures est un TA Instrument 2920 MDSC. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 40 et 220°C . L'amplitude du signal a été fixée à $\pm 0,8^\circ\text{C}$ sur une période de 1 minute.

tel-00011543, version 1 - 6 Feb 2006

Conclusion générale

L'objectif de la thèse était de développer un séparateur adapté à un couple de matériaux d'électrodes développé par le CEA pour les applications à charges rapides : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Dans cette optique, les travaux de recherche, menés conjointement avec le LEPMI, se sont orientés sur deux axes complémentaires, l'étude de séparateurs poreux commerciaux et le développement de nouvelles membranes spécifiques aux charges rapides.

Deux types de séparateurs polyoléfines commerciaux, les Celgard® et les Solupor®, ont été étudiés afin de corrélérer leurs structures, épaisseurs et porosités, avec les performances électrochimiques des accumulateurs Li-ion. Nous avons alors montré à l'aide de nombreuses analyses complémentaires (MEB, porosimétrie mercure, perméabilité gazeuse) qu'un taux de porosité élevé n'est pas seul garant de bonnes performances en charge rapide. La taille des pores et leur interconnectivité ont une influence directe sur la diminution de la conductivité des électrolytes liquides, caractérisée par le nombre de MacMullin. Le caractère limitant du séparateur apparaît très nettement lors des charges rapides à 10C et 20C, ce qui n'est pas le cas pour les temps de charge plus longs classiquement utilisés.

Des membranes en PVdF et PVdF-HFP ont été élaborées afin d'augmenter, par rapport aux séparateurs commerciaux, les capacités chargées à haut régime. Ces polymères semi-cristallins ont été choisis pour leur bonne compatibilité avec les autres matériaux utilisés dans les accumulateurs ainsi que pour leur facilité de mise en œuvre. Les membranes ont été réalisées par inversion de phase par immersion. L'étude des paramètres de mise en œuvre a permis de montrer la diversité des structures poreuses obtenues. La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin d'appréhender l'action combinée de plusieurs paramètres : la concentration de la solution polymère, l'épaisseur d'enduction de la solution et le non-solvant utilisé. A partir des nombreuses membranes élaborées et de leurs caractérisations physico-chimiques et électrochimiques, nous avons pu appréhender leur mécanisme de formation qui résulte de deux processus, un cinétique et l'autre thermodynamique, ainsi que les relations entre leurs structures poreuses et les performances en cyclage rapide des accumulateurs Li-ion.

La synthèse de tous les résultats obtenus en cyclage rapide sur les membranes PVdF et les séparateurs commerciaux a montré la pertinence du produit du nombre de MacMullin par

l'épaisseur pour qualifier les performances en charges rapides, pour un même type de séparateur. Par contre, ce seul paramètre ne permet pas d'expliquer les bonnes performances obtenues avec les membranes PVdF. Les phénomènes de contact sont sans doute à prendre en compte. En effet, les interactions entre le PVdF et les électrolytes liquides permettent un bien meilleur contact entre les électrodes et l'électrolyte, comme en témoignent les très bonnes performances des prototypes en emballage souple. Ces bons contacts peuvent expliquer le gain de 20% en capacité chargée à 20C qui a pu être obtenu avec les membranes PVdF par rapport aux séparateurs commerciaux.

Afin de compléter les analyses expérimentales, le code de simulation des accumulateurs Li-ion développé sur la base du modèle de Doyle et Newman a été utilisé. Plusieurs paramètres physico-chimiques ont été identifiés comme critiques pour les applications en charge rapide. De plus, à partir des observations expérimentales, nous avons pu montrer les limitations liées aux séparateurs : limitation due à la résistance induite par le séparateur, mais aussi limitation due au transport de matière entre les deux électrodes à travers sa porosité. Toutefois, le code devra être amélioré en intégrant notamment un modèle de loi comportementale pour les solutions concentrées afin de mieux reproduire le comportement des accumulateurs pour tout régime de charge.

Les membranes en PVdF développées au cours de la thèse commencent à être intégrées dans les prototypes des différents projets du CEA, notamment les accumulateurs pour cartes à puces intelligentes. En revanche, si le gain de capacité est significatif en charge rapide, il reste à améliorer la tenue mécanique des membranes. De plus, leurs dimensions actuelles, liées au procédé de fabrication, ne permettent pas de les intégrer dans des accumulateurs de grandes capacités qui demandent de plus grandes surfaces. Ainsi, des procédés d'élaboration en ligne, notamment par évaporation sélective, sont envisagés.

Table des annexes

- A. Images MEB-FEG des séparateurs commerciaux Celgard® et Solupor®
- B. Protocole de test des accumulateurs sur banc multivoies Arbin®
- C. Coefficients des modèles, diagrammes de Pareto des effets et courbes des réponses prédites en fonction des valeurs expérimentales pour les réponses du plan d'expériences appliqué au PVdF
- D. Coefficients des modèles, diagrammes de Pareto des effets et courbes des réponses prédites en fonction des valeurs expérimentales pour les réponses du plan d'expériences appliqué au PVdF-HFP
- E- Calcul des paramètres d'interaction solvant/non-solvant

A. Photos MEB-FEG des séparateurs commerciaux Celgard® et Solupor®

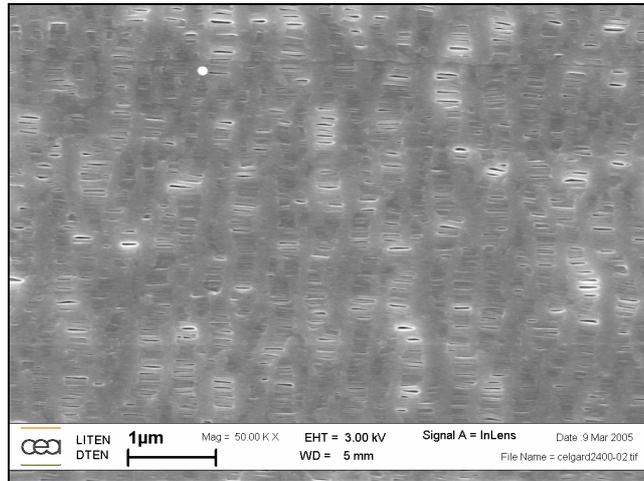


Figure 1 : Celgard® 2400. Grossissement X50000.

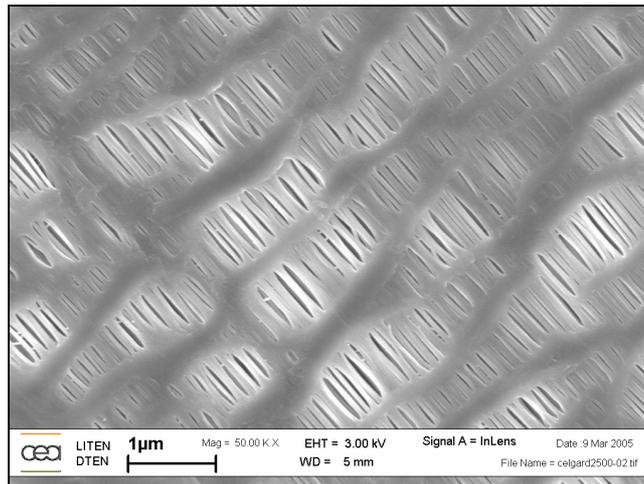


Figure 2 : Celgard® 2500. Grossissement X50000.

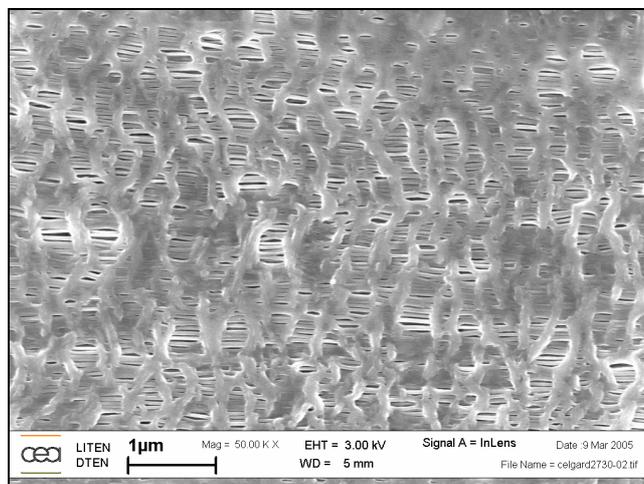


Figure 3 : Celgard® 2730. Grossissement X50000.

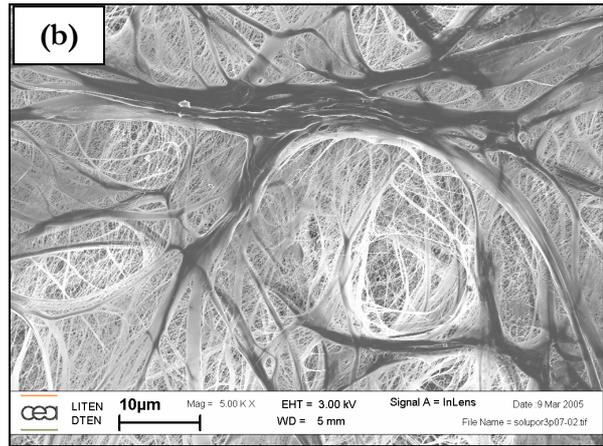
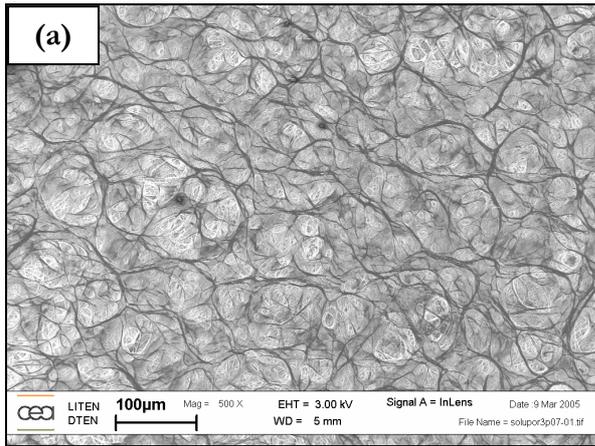


Figure 4 : Solupor® 3P07A. Grossissements $\times 500$ (a), $\times 5000$ (b).

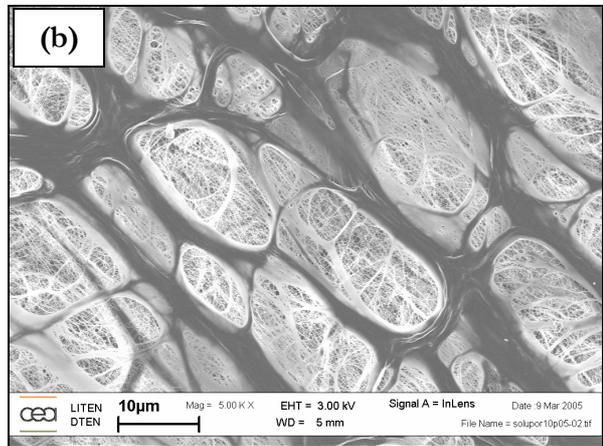
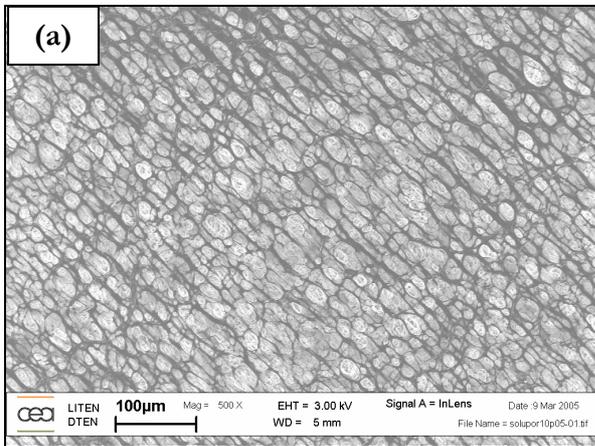


Figure 5: Solupor® 10P05A. Grossissements $\times 500$ (a), $\times 5000$ (b).

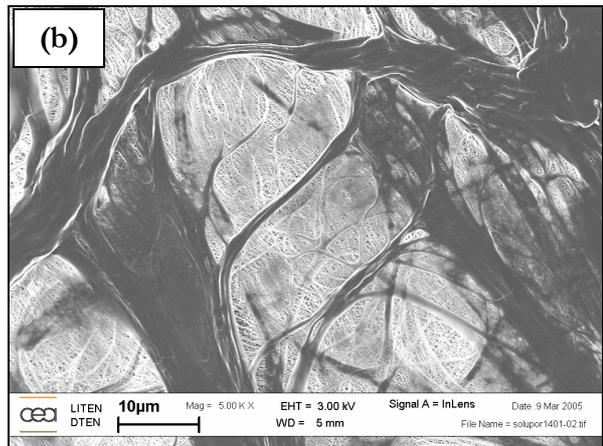
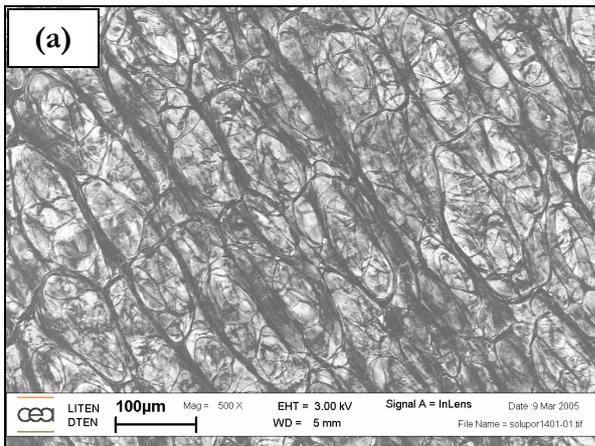


Figure 6: Solupor® 14P01A. Grossissements $\times 500$ (a), $\times 5000$ (b).

B. Protocole de test des accumulateurs sur banc multivoies Arbin®

Les accumulateurs sont soumis aux cycles de charge/décharge, suivants différents régimes, définis dans le Tableau 1.

Régimes de charge	Bornes de tension (V)	Nombre de cycles
C/10-D/10	1,5-2,9	2
C/2-D/2	1,5-2,9	10
C-D	1,5-2,9	10
2C-2D	1,5-2,9	10
5C-5D	1-2,9	10
10C-10D	1-2,9	10
20C-20D	1-2,9	10

Tableau 1 : Cycles de charge/décharge appliqués aux accumulateurs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

Entre chaque charge et chaque décharge une période de relaxation est imposée afin que le système soit stabilisé, profil de concentration en ions Li^+ identique dans tout l'électrolyte et tension aux bornes de chaque électrode stable. Jusqu'à des régimes à 2C, les bornes de tensions restent fixées à 1,5 V-2,9 V. En revanche pour les régimes plus élevés, la tension en décharge de l'accumulateur a été abaissée à 1 V afin d'avoir un rendement de charge/décharge toujours supérieur à 98%.

C. Coefficients des modèles, diagrammes de Pareto des effets et courbes des réponses prédites en fonction des valeurs expérimentales pour les réponses du plan d'expériences appliqué au PVdF

Epaisseur

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
48.9375			0 CONSTANT
2.34375	0.640587	0.0146	1 Concentration
0.090625	0.0128117	0.0009	2 Enduction
0.0203125	0.00640587	0.0248	3 Concentration*Enduction
-8.8125	1.28117	0.0010	4 Non-solvant[pentanol]
2.96875	0.640587	0.0057	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
-0.049375	0.0128117	0.0120	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.0278125	0.00640587	0.0074	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 4.370355
 Replicate SD = 4.370355

R Squared = 0.973, P=0.0012 **
 Adj R Squared = 0.936

Pareto effects graph for response 'épaisseur'

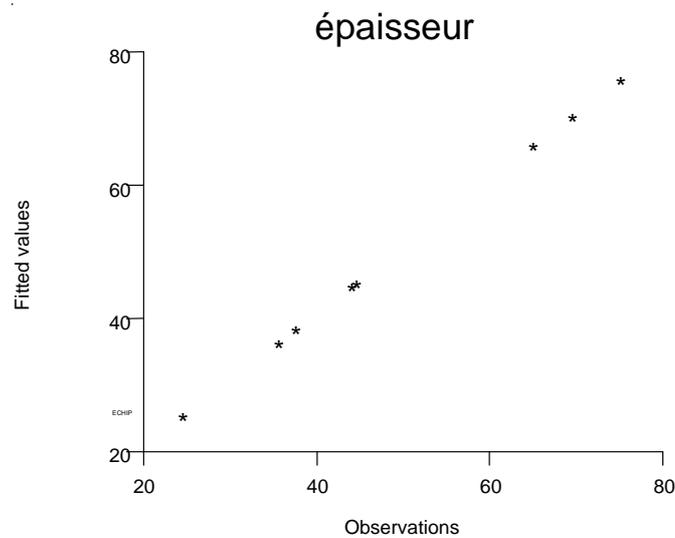
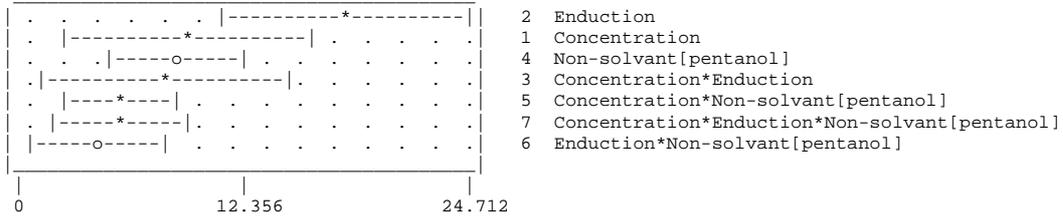


Figure 7 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse épaisseur.

Porosité

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
57.1259			0 CONSTANT
0.858266	0.415922	0.0940	1 Concentration
-0.102156	0.00831844	0.0001	2 Enduction
0.0343658	0.00415922	0.0004	3 Concentration*Enduction
-10.4219	0.831844	0.0001	4 Non-solvant[pentanol]
3.69408	0.415922	0.0003	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
-0.0625807	0.00831844	0.0007	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.0381969	0.00415922	0.0003	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 2.837597
 Replicate SD = 2.837597

R Squared = 0.990, P=0.0001 ***
 Adj R Squared = 0.975

Pareto effects graph for response 'porosité'

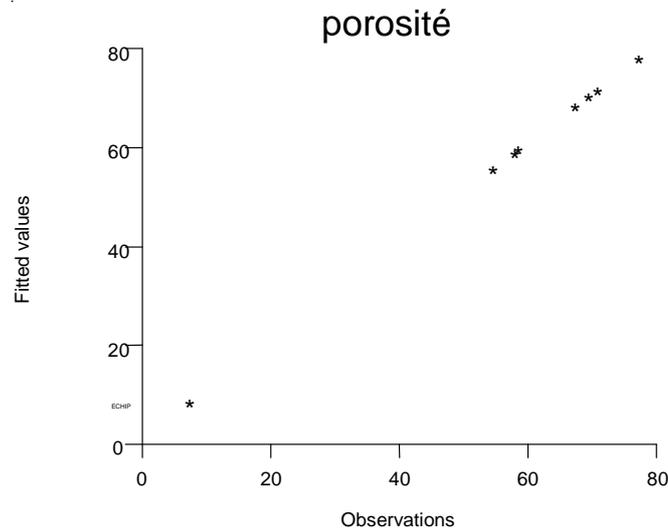
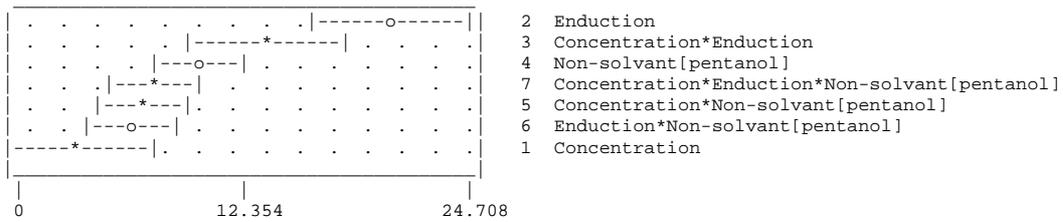


Figure 8 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse porosité.

Nombre de MacMullin

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
24.212			0 CONSTANT
-7.24867	0.167129	0.0000	1 Concentration
0.152129	0.00334259	0.0000	2 Enduction
-0.0783073	0.00167129	0.0000	3 Concentration*Enduction
16.4754	0.334259	0.0000	4 Non-solvant[pentanol]
-7.68605	0.167129	0.0000	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
0.136903	0.00334259	0.0000	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
-0.0758074	0.00167129	0.0000	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

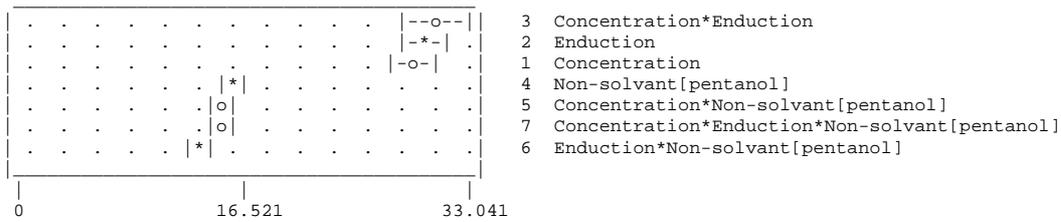
Residual SD = 1.140226

Replicate SD = 1.140226

R Squared = 1.000, P=0.0000 ***

Adj R Squared = 0.999

Pareto effects graph for response 'MacMullin'



MacMullin

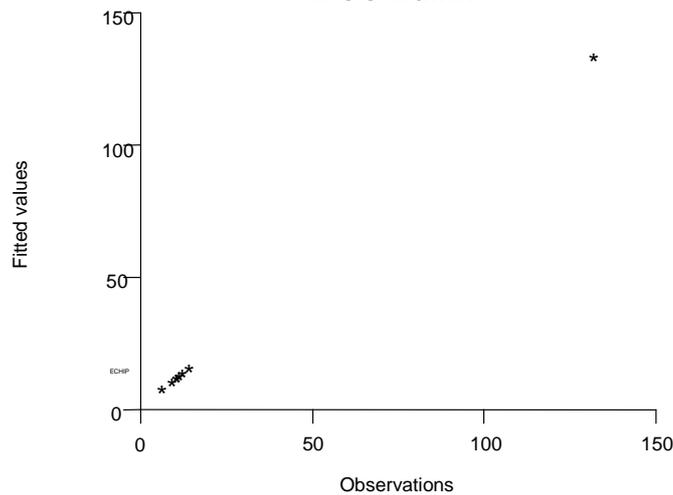


Figure 9 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse nombre de MacMullin.

Coefficient de Bruggeman

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
4.45058			0 CONSTANT
-0.00673295	0.000509799	0.0000	2 Enduction
0.00205345	0.000254899	0.0002	3 Concentration*Enduction
-0.46647	0.0509799	0.0001	4 Non-solvant[pentanol]
0.233631	0.0246256	0.0001	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
-0.00108736	0.000509799	0.0769	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.00177951	0.000254899	0.0004	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 0.174626
 Replicate SD = 0.188798

R Squared = 0.985, P=0.0000 ***
 Adj R Squared = 0.971

Pareto effects graph for response 'Bruggeman'

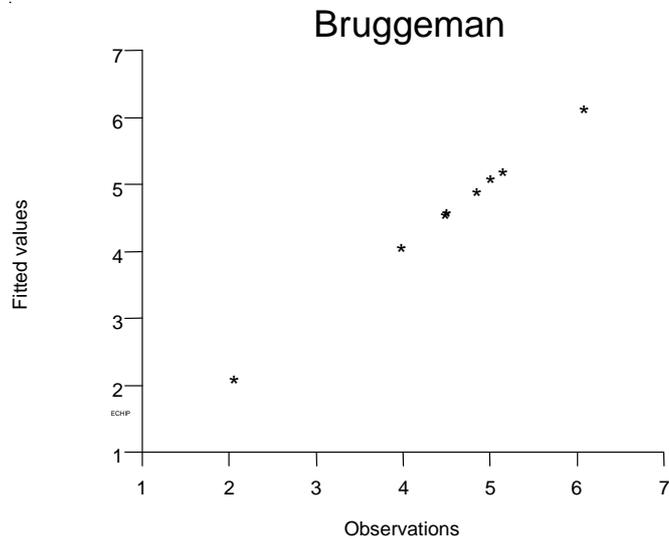
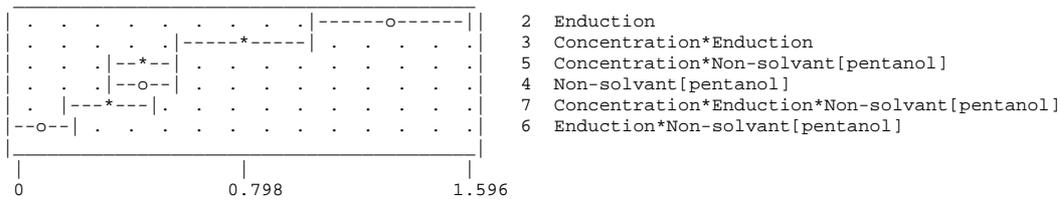


Figure 10 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse coefficient de Bruggeman

Capacité chargée à 5C

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
82.4623			0 CONSTANT
3.83872	0.269206	0.0000	1 Concentration
-0.107895	0.00538412	0.0000	2 Enduction
0.0429159	0.00269206	0.0000	3 Concentration*Enduction
-9.55259	0.538412	0.0000	4 Non-solvant[pentanol]
4.67547	0.269206	0.0000	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
-0.0869555	0.00538412	0.0000	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.0493447	0.00269206	0.0000	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 1.836638
 Replicate SD = 1.836638

R Squared = 0.997, P=0.0000 ***
 Adj R Squared = 0.992

Pareto effects graph for response '5C'

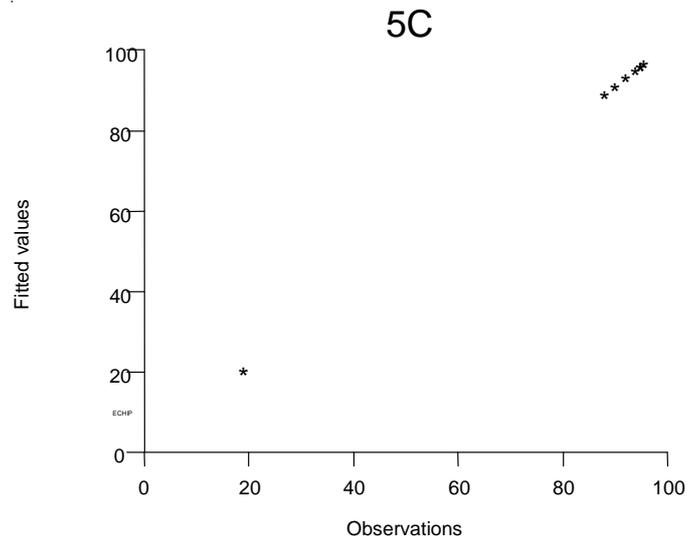
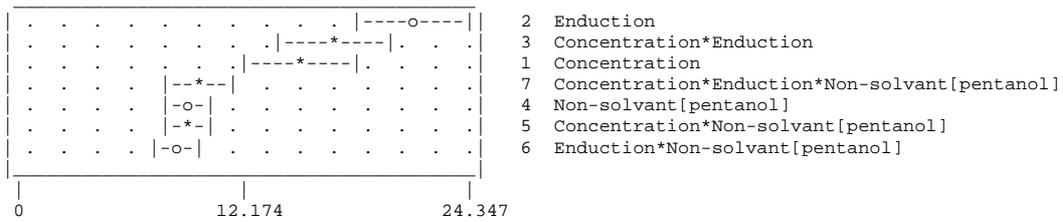


Figure 11 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse 5C.

Capacité chargée à 10C

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
72.1434			0 CONSTANT
2.46362	0.794863	0.0269	1 Concentration
-0.124762	0.0158973	0.0005	2 Enduction
0.035807	0.00794863	0.0064	3 Concentration*Enduction
-9.32454	1.58973	0.0020	4 Non-solvant[pentanol]
4.32962	0.794863	0.0028	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
-0.0782815	0.0158973	0.0044	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.0554892	0.00794863	0.0009	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 5.422892
 Replicate SD = 5.422892

R Squared = 0.972, P=0.0014 **
 Adj R Squared = 0.932

Pareto effects graph for response '10C

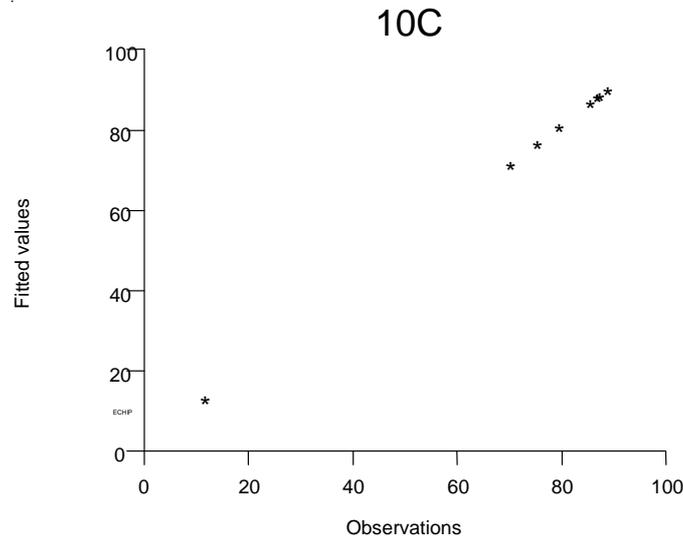
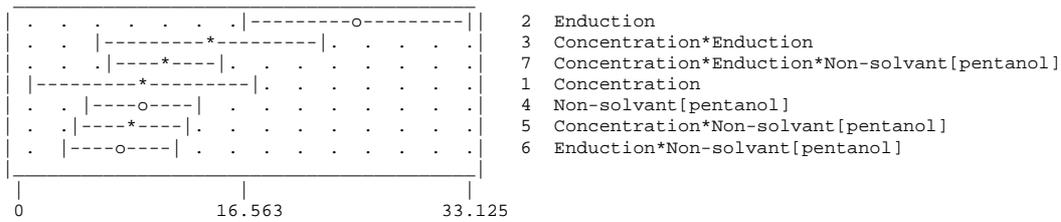


Figure 12 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse 10C.

Capacité chargée à 20C

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
48.753			0 CONSTANT
-0.120887	0.0193286	0.0008	2 Enduction
0.020692	0.00966431	0.0760	3 Concentration*Enduction
-7.49625	1.93286	0.0082	4 Non-solvant[pentanol]
2.45824	0.933661	0.0389	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
-0.052626	0.0193286	0.0345	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.0496511	0.00966431	0.0021	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 6.620818
 Replicate SD = 7.251076

R Squared = 0.932, P=0.0029 **
 Adj R Squared = 0.864

Pareto effects graph for response '20C'

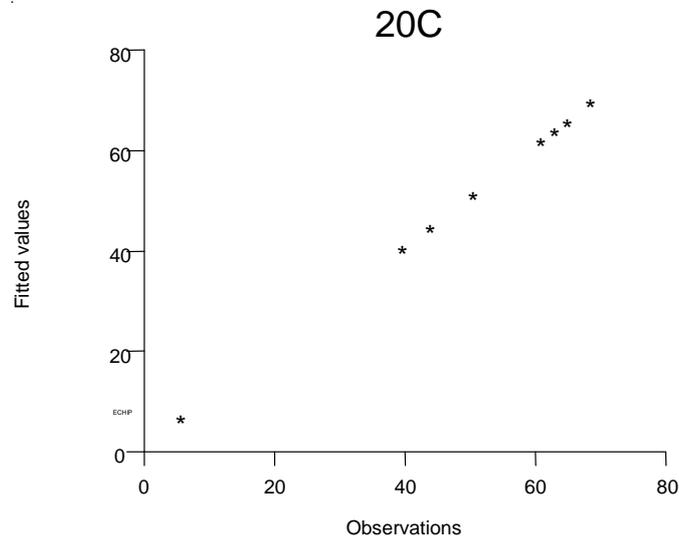
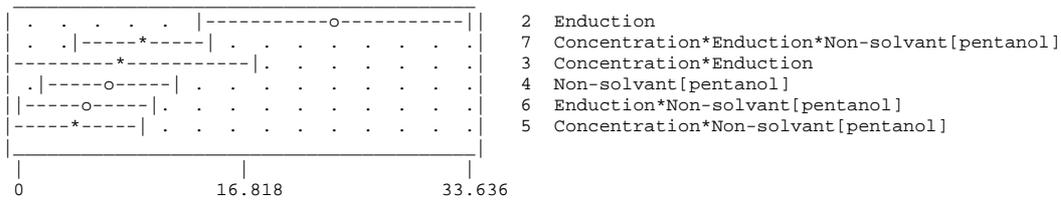


Figure 13 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse 20C.

D. Coefficients des modèles, diagrammes de Pareto des effets et courbes des réponses prédites en fonction des valeurs expérimentales pour les réponses du plan d'expériences appliqué au PVdF-HFP

Epaisseur

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
21.175			0 CONSTANT
1.76667	0.0739342	0.0000	1 Concentration
0.07175	0.00152655	0.0000	2 Enduction
0.00433333	0.000739342	0.0006	3 Concentration*Enduction
0.425	0.152655	0.0271	4 Non-solvant[pentanol]
0.00425	0.00152655	0.0271	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 0.525538
 Replicate SD = 0.547723

R Squared = 0.998, P=0.0000 ***
 Adj R Squared = 0.996

Pareto effects graph for response 'épaisseur'

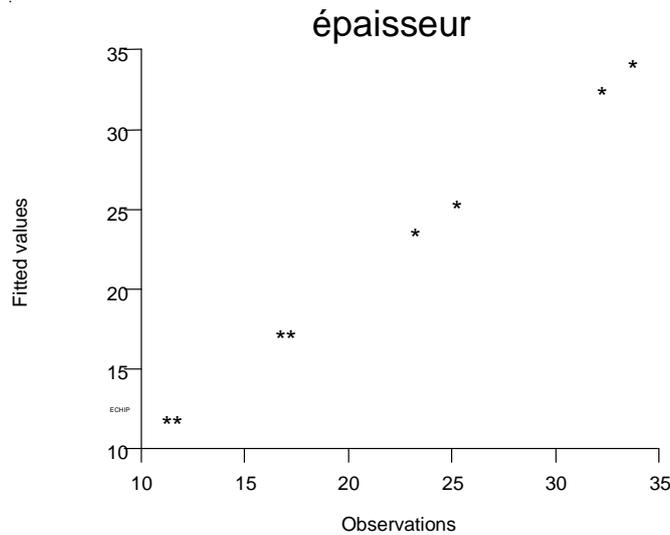
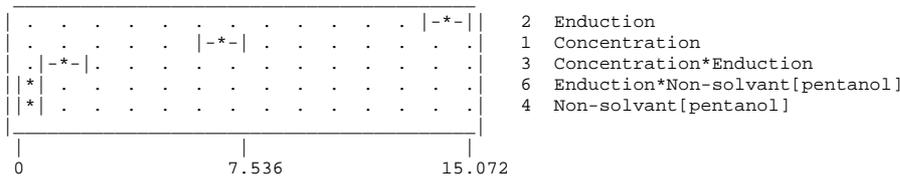


Figure 14 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse épaisseur.

Capacité chargée à 5C

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
77.9757			0 CONSTANT
-2.17977	0.755435	0.0235	1 Concentration
-0.0983569	0.014635	0.0003	2 Enduction
-0.0157374	0.00731748	0.0685	3 Concentration*Enduction
-2.84853	1.51087	0.1014	4 Non-solvant[pentanol]
-2.37473	0.755435	0.0163	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 5.201403
 Replicate SD = 5.659194

R Squared = 0.924, P=0.0008 ***
 Adj R Squared = 0.871

Pareto effects graph for response '5C'

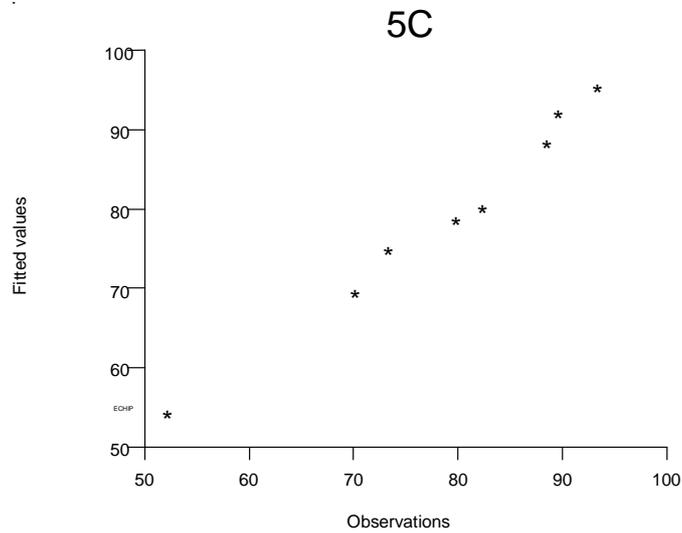
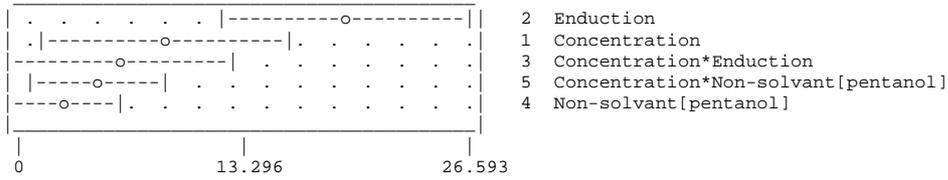


Figure 15 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse 5C.

Capacité chargée à 10C

COEFFICIENTS	SD	P	COTERM
46.1073			0 CONSTANT
-0.130994	0.0193133	0.0003	2 Enduction
-5.21955	1.93133	0.0305	4 Non-solvant[pentanol]
-2.93971	0.935386	0.0163	5 Concentration*Non-solvant[pentanol]
0.0326743	0.0193133	0.1345	6 Enduction*Non-solvant[pentanol]
0.0202669	0.00935386	0.0669	7 Concentration*Enduction*Non-solvant[pentanol]

Residual SD = 6.648896
 Replicate SD = 7.056689

R Squared = 0.924, P=0.0009 ***
 Adj R Squared = 0.869

Pareto effects graph for response '10C'

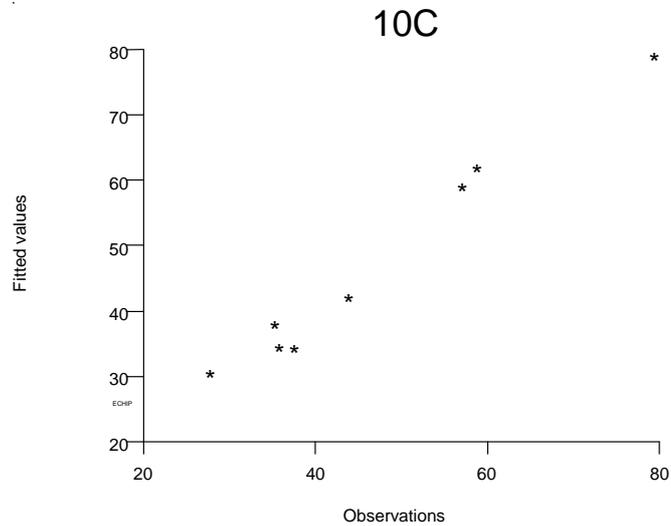
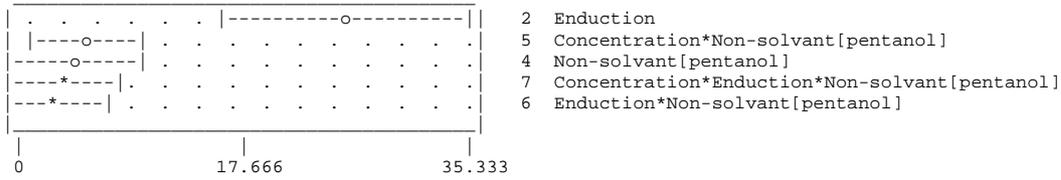


Figure 16 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse 10C.

Capacité chargée à 20C

COEFFICIENTS	SD	P	TERM
18.0728			0 CONSTANT
-0.0486916	0.0108553	0.0020	2 Enduction
-2.15326	1.117	0.0900	4 Non-solvant [pentanol]
-2.35959	0.542764	0.0025	5 Concentration*Non-solvant [pentanol]
0.0124615	0.00542764	0.0508	7 Concentration*Enduction*Non-solvant [pentanol]

Residual SD = 3.869397
 Replicate SD = 4.283764

R Squared = 0.865, P=0.0015 **
 Adj R Squared = 0.797

Pareto effects graph for response '20C'

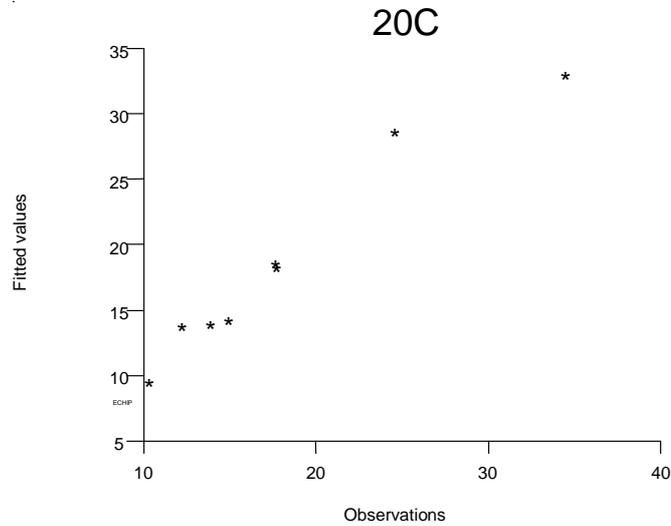
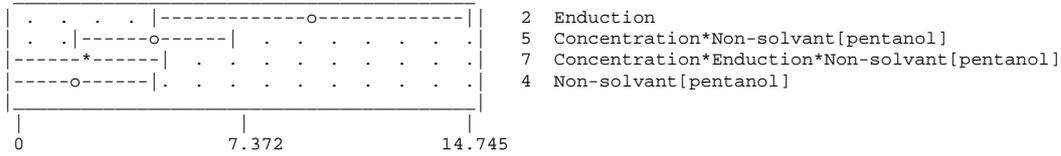


Figure 17 : Courbe des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour la réponse 20C.

E- Calcul des paramètres d'interaction solvant/non-solvant

Pour le mélange de deux solvants i et j, il est possible d'écrire l'équation suivante :

$$\Delta G = n_i \ln \varphi_i + n_j \ln \varphi_j + n_i \varphi_j \chi_{ij} \quad (1)$$

avec n_i le nombre de mole du solvant i et φ_i sa fraction volumique. χ_{ij} est le paramètre d'interaction entre les deux solvants. De cette équation en découle les activités a_i des solvants :

$$\ln a_i = \ln \varphi_i + \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) \varphi_j + \chi_{ij} \varphi_j^2 - \varphi_i \varphi_j^2 \frac{d\chi_{ij}}{d\varphi_j} \quad (2)$$

$$\ln a_j = \ln \varphi_j + \left(1 - \frac{V_j}{V_i}\right) \varphi_i + \chi_{ij} \frac{V_j}{V_i} \varphi_i^2 + \varphi_i^2 \varphi_j \frac{V_j}{V_i} \frac{d\chi_{ij}}{d\varphi_j} \quad (3)$$

avec V_i le volume molaire du solvant i. L'activité des solvants est calculée à partir de leur coefficient d'activité γ_i et de leur fraction molaire x_i (4). Le coefficient d'activité est quand à lui estimé à partir des paramètres de solubilité δ_i suivant la relation (5).

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} \varphi_j^2 (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (5)$$

Pour estimer les paramètres d'interaction, les calculs ont été simplifiés en supposant que χ_{ij} ne dépend pas de la fraction volumique φ_j . D'après la relation (2) :

$$Y = \ln a_i - \ln(1 - \varphi_j) - \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) \varphi_j \quad (6)$$

et :

$$Y = \chi_{ij} \varphi_j^2 \quad (7)$$

En traçant Y en fonction de φ_j^2 d'après la relation (6) (Figure 18), nous pouvons en déduire χ_{ij} qui est la pente de la droite.

Solvant	Volume molaire (cm ³ /mol)	Paramètre de solubilité (J/cm ³) ^{1/2}
NMP	96,5	23,0
éthanol	58,5	26,5
pentanol	109,0	21,7

Tableau 2 : volumes molaires et paramètres de solubilité de Hansen pour les trois solvants.

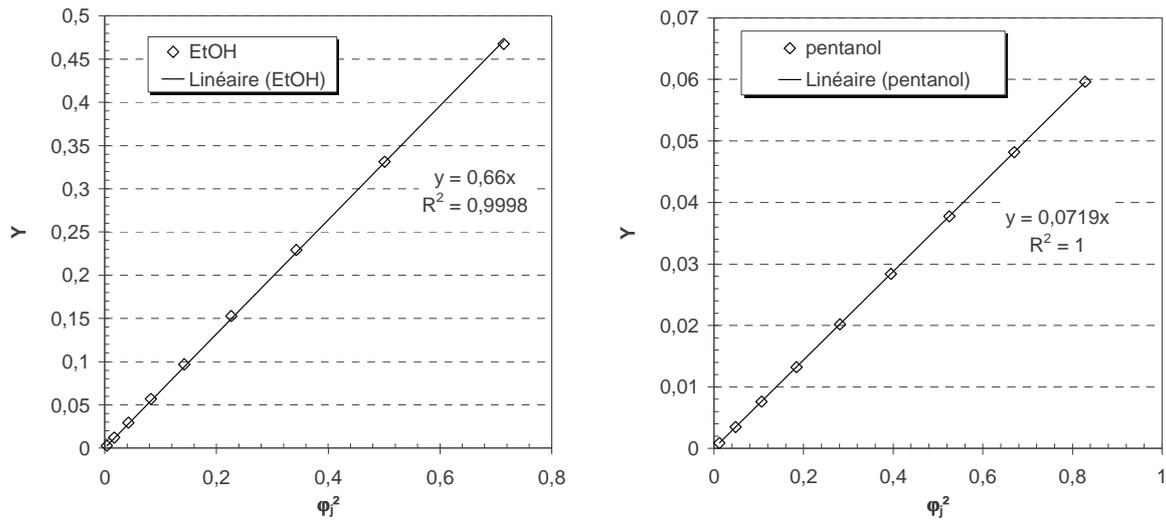


Figure 18 : $Y = \chi_{ij}\phi_j^2$

Ainsi $\chi_{\text{NMP/EtOH}}=0,66$ et $\chi_{\text{NMP/POH}}=0,07$, ces valeurs sont obtenues avec une très bonne corrélation. Les interactions entre la NMP et le pentanol sont plus fortes qu'avec l'éthanol.

Références Bibliographiques

- Abr 93- K.M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **38**, 1993, 1233-1248.
- Alt 82- F.W. Altena, C.A. Smolders, *Macromolecules*, **15**, 1982, 1491-1497.
- App 99- G.B. Appetecchi, F. Croce, A. De Paolis, B. Scrosati,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **463**, 1999, 248-252.
- Aro 00- P. Arora, M. Doyle, A.S. Gozdz, R.E. White, J. Newman, *Journal of Power Sources*, **88**,
2000, 219-231.
- Atl 79- S. Atlung, K. West, T. Jacobsen, *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 1979,
1311-1321.
- Aur 99- D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New-York, 1999, 69.
- Aur 99b- D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New-York, 1999.
- Aur 99c- D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New-York, 1999, 18.
- Bar 83- A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie. Principes, méthodes et applications*, Masson, Paris,
1983, 73.
- Bar 95- J. Barker, K. West, Y. Saidi, R. Pynenburg, B. Zachau-Christiansen, R. Koksang,
Journal of Power Sources, **54**, 1995, 475-478.
- Bar 97- D. Baril, C. Michot, M. Armand, *Solid State Ionics*, **94**, 1997, 35-47.
- Bes 99- J.O. Besenhard (Ed.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim,
Allemagne, 1999.
- Bla 64 R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **3**, 1964,
1-8
- Blo 03- G.E. Blomgren, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 2003, 326-329.
- Bot 00- G.G. Botte, V.R. Subramanian, R.E. White, *Electrochimica Acta*, **45**, 2000, 2595-2609.
- Bot 88- A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, A. Turturro,
Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, **26**, 1988, 785-794.
- Bot 91- A. Bottino, G. Camera-Roda, G. Capannelli, S. Munari, *Journal of Membrane Science*, **57**,
1991, 1-20.
- Bou 98- F. Boudin, Thèse PARIS VI, 1998.
- Bra 89- J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook 3rd Ed.*, John Wiley & Sons, 1989,
VII-403.
- Bro 99- M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochimica Acta*, **45**, 1999, 3-22.

- Bru 35- D.A.G. Bruggeman, *Annalen der Physik*, **24**, 1935, 636-663.
- Cai 01- G. Caillon, « Accumulateurs portables », *Les Techniques de l'Ingénieur*, D 2 140, mai 2001, 1.
- Cal 84- D.L. Caldwell, K.A. Poush, US patent No.4 464 238, 1984.
- Cal 97- G.H.M. Calis et al., Poster Abstracts to Power Sources 16, *Journal of Power Sources*, **65**, 1997, 275.
- Cap 99- C. Capiglia, Y. Saito, H. Kageyama, P. Mustarelli, T. Iwamoto, T. Tabuchi, H. Tukamoto, *Journal of Power Sources*, **81-82**, 1999, 859-862.
- Cap 00- C. Capiglia, Y. Saito, H. Yamamoto, H. Kageyama, P. Mustarelli, *Electrochimica Acta*, **45**, 2000, 1341-1345.
- Cel- Celgard® Microporous Membranes, Product Properties.
- Cel b- Celgard® 3400, Product Properties.
- Cha 02- A. Chagnes, Thèse Université François Rabelais, Tours, 2002.
- Cha 03- A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, R. Dedryvère, D. Gonbeau and D. Lemordant, *Journal of The Electrochemical Society*, **50**, 2003, A1255-A1261.
- Cha 05- C. Chauvin, Thèse INP Grenoble, 2005.
- Cha- J. Charpin, B. Rasneur, « Caractérisation de la texture poreuse des matériaux », *Techniques de l'Ingénieur*, P 1 050-1.
- Char- J.-C. Charpentier, « Eléments de mécanique des fluides : Application aux milieux poreux », *Techniques de l'Ingénieur*, J 1 065.
- Che 95- L. Chen, X. Huang, E. Kelder, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **76**, 1995, 91-96.
- Che 94- L.-P. Cheng, A.-H. Dwan, C.C. Gryte, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, 1994, 1183-1190.
- Che 99- L.-P. Cheng, T.-H. Young, L. Fang, J.-J. Gau, *Polymer*, **40**, 1999, 2395-2403.
- Chi 03- C.-Y. Chiang, Y.J. Shen, M.J. Reddy, P.P. Chu, *Journal of Power Sources*, **123**, 2003, 222-229.
- Dei 01- E. Deiss, D. Häring, P. Novák, O. Haas, *Electrochimica Acta*, **46**, 2001, 4185-4196.
- Dia 96- J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, PARIS : HERMANN, 1996, 20.
- Dia 00- F.B. Dias, L. Plomb, J.B.J. Velduis, *Journal of Power Sources*, **88**, 2000, 169-191.
- Doy 93- M. Doyle, T. Fuller, J. Newman, *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 1993, 1526-1533.
- Doy 94- M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, *Electrochimica Acta*, **39**, 1994, 2073-2081.
- Doy 95- M. Doyle and J. Newman, *Electrochimica Acta*, **40**, 1995, 2191-2196.
- Doy 95b- M. Doyle, J. Newman, *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 1995, 3465-3468.

- Doy 96- M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.M. Tarascon, *Journal of Electrochemical Society*, **143**, 1996, 1890-1903.
- DuP 03- A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, *Journal of Power Sources*, **115**, 2003, 171-178.
- Eva 87- J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce, *Polymer*, **28**, 1987, 2324-2328.
- Fau 05 Fauchet Y., Rapport de stage, ENSEEG, 2005.
- Feu 75- G. Feuillade, P. Perche, *Journal of Applied Electrochemistry*, **5**, 1975, 63-69.
- Flo 53- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953.
- Flo 53b- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953, 532.
- Flo 53c- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953, 529.
- Flo 53d- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953, 425.
- Flo 53e- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953, 544.
- Flo 53f- P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953, 549.
- Fon- M. Fontanile, Y. Gnanou, « Structure moléculaire et morphologie des polymères », *Techniques de l'Ingénieur*, A 3 042.
- Gar 01- A.A. Garrouch et al., *Ind. Eng. Res.*, **40**, 2001, 4363-4369.
- Geo 04- P. Georén, G. Lindbergh, *Electrochimica Acta*, **49**, 2004, 3497-3505.
- Gna 03- J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, M.D. Levi, D. Aurbach, M. Schmidt, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 2003, 799-804.
- Gom 02- P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White, *Journal of Power Sources*, **110**, 2002, 267-284.
- Gor 95- W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorisky, C. Roux, M. Armand, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **7**, 1995, 6823-6832.
- Goz 95- A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon, P. C. Warren, US Patent No. 5 456 000, 1995.
- Gue 04- A. Guerfi, P. Charest, K. Kinoshita, M. Perrier, K. Zaghbi, *Journal of Power Sources*, **126**, 2004, 163-168.
- Gui 98- A. de Guibert, « Stockage électrochimique de l'énergie », Lettre des Sciences Chimiques n°65, *l'Actualité Chimique*, mars 1998, 15.
- Gut 68- V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions*, Springer, 1968.
- Gut 75- V. Gutmann, *Coordination Chemistry Review*, **15**, 1975, 107.
- Guy 92- D. Guyomard, J.-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, **139**, 1992, 937-948.
- Guy 99- D. Guyomard, « Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium », *L'Actualité Chimique*, juillet 1999, 10-18.

- Han 67- C.M. Hansen, *Journal of Paint Technology*, **39**, 1967, 104-117.
- Han- C.M. Hansen, A. Beerbower, K. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology 2nd ed.*,
A. Standen, Ed. Wiley Suppl. Vol., 889-910.
- Hay 99- K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C.G. Martinez, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**,
1999, 519-524.
- Hil 64- J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Dover Publications, 1964.
- Hol 98- P. Holstein, U. Scheler, R.K. Harris, *Polymer*, **39**, 1998, 4937-4941.
- Hol 03- M. Holzapfel, A. Martinent, F. Alloin, B. Le Gorrec, R. Yazami, C. Montella,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **546**, 2003, 41-50.
- Iva 05- G. Ivanov, Batteries 2005, congress, 7th Ed., 2005, Paris.
- Jan 99- A.N. Jansen, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, P.A. Nelson, K. Amine, D.W. Dees, D.R.
Vissers, M.M. Thackeray, *Journal of Power Sources*, **81-82**, 1999, 902-905.
- Kan 95- H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai, K. Ooi, *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 1995,
702-707.
- Kat 02- H. Kataoka, Y. Saito, Y. Miyazaki, S. Deki, *Solid State Ionics*, **152-153**, 2002, 175-179.
- Kaw 02- T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, *Journal of Power Sources*,
104, 2002, 260-264.
- Kaw 05- T. Kawamura, S. Okada, J.-I. Yamaki, *Journal of Power Sources*, in press, 2005.
- Kis 96- V.S. Kislik, A.M. Eyal, *Journal of Membrane Science*, **111**, 1996, 273-281.
- Kra- P. Krawczak, « Essais mécaniques des plastiques, Caractéristiques instantanées »,
Techniques de l'Ingénieur, AM 3 510.
- Kub 03- P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens,
J.-C. Jumas, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 2003, 626-630.
- Lap 03- R. Lapernat, Rapport de Projet de Fin d'Etude, ENSEEG, 2003.
- Lec- D. Leclerc, « Filtration sur support : Aspects théoriques »,
Techniques de l'Ingénieur, J 3 501.
- Lem 05- D. Lemordant, F. Blanchard, G; Bossier, M. Caillon-Caravanier, B. Carré, A. Chagnes,
B. Montigny, R. Naejus,
« Physicochemical properties of fluorine-containing electrolytes for lithium
batteries », *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima and H. Groult,
Elsevier, 2005
- Leó 98- C.A. León y León, *Advances In Colloid and Interface Science*, **76-77**, 1998, 341.
- Lin 03- D.-J. Lin, K. Beltsios, C.-L. Chang, L.-P. Cheng,
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **41**, 2003, 1578-1588.

- Lin 04- D.-J. Lin, C.-Liang Chang, C.-Lin Chang, T.-C. Chen, L.-P. Cheng, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **42**, 2004, 830-842
- Lin 97- A. Linares, J.L. Acosta, *European Polymer Journal*, **33**, 1997, 467-473.
- Lin 02- D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries 3rd*, McGraw-Hill, New-York, 2002.
- Lin 02b- D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries 3rd*, McGraw-Hill, New-York, 2002, 35.25.
- Lin 02c- D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries 3rd*, McGraw-Hill, New-York, 2002, 35.29.
- Lin 02d- D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries 3rd*, McGraw-Hill, New-York, 2002, 35.25.
- Lut 91- L. Lutringer, G. Weill, *Polymer*, **32**, 1991, 877-883.
- Lut 91b- L. Lutringer, B. Meurer, G. Weill, *Polymer*, **32**, 1991, 884-891.
- Mag 01- A. Magistri, P. Mustarelli, E. Quartarone, P. Piaggio, A. Bottino, *Electrochimica Acta*, **46**, 2001, 1635-1639.
- Man 01- S. Mandal, J.M. Amarilla, J. Ibáñez, J.M. Rojo, *Journal of Electrochemical Society*, **148**, 2001, A24-A29.
- Mar 01- A. Martinet, Thèse INP Grenoble, 2001.
- Mar 99- S. Martinet, Thèse INP Grenoble, 1999.
- Mas 01- I. Masselin, L. Durand-Bourlier, J.-M. Laine, P.-Y. Sizaret, X. Chasseray, D. Lemordant, *Journal of Membrane Science*, **186**, 2001, 85-96.
- Mat 95- G.P. Matthews, C.J. Ridgway, M.C. Spearing, *Journal of Colloid and Interface Science*, **171**, 1995, 8-27.
- Mat 95b- G.P. Matthews, A.K. Moss, C.J. Ridgway, *Powder Technologie*, **83**, 1995, 61-77.
- Mic 00- T. Michot, A. Nishimoto, M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, **45**, 2000, 1347-1360.
- Mol 99- J. Moleda, W. Kucza, *Solid State Ionics*, **117**, 1999, 41-46.
- Mor 04- E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R. Coury, *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 2004, 3209-3218.
- Mou 03- D. Mourzagh, « Etude des performances électrochimiques d'une nouvelle génération d'accumulateurs au lithium », *Mémoire CNAM*, Grenoble, 2003.
- Mus 99- P. Mustarelli, E. Quatarone, C. Capiglia, C. Tomasi, A. Magistri, *Solid State Ionics*, **122**, 1999, 285-289.
- Nak 03- K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, *Journal of Power Sources*, **117**, 2003, 131-136.
- Nak 94- S.-I. Nakao, *Journal of Membrane Science*, **96**, 1994, 131-165.

- Naz 004- G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries, Science and Technologie*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, 609.
- Nei 04- M. Neidhöfer, F. Beaume, L. Ibos, A. Bernès, C. Lacabanne, *Polymer*, **45**, 2004, 1679-1688.
- Net- www.uscar.org.
- New 73- J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, London, 1973.
- Ols 95- I.I. Olsen, R. Koksang, E. Skou, *Electrochimica Acta*, **40** (11), 1995, 1701-1706.
- Oom 01- F.G.B. Ooms, E.M. Kelder, J. Schoonman, N. Gerrits, J. Smedinga, G. Calis, *Journal of Power Sources*, **97-98**, 2001, 598-601.
- Ors 99- F. Orsini, A du Pasquier, B. Beaudouin, J.M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, P. Notten, *Journal of Power Sources*, **81-82**, 1999, 918-921.
- Ozi 97- P. Ozil, *Plan d'Expériences*, Cours de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, INPG, 1997.
- Pat 03- K.K. Patel, J.M. Paulsen, J. Desilvestro, *Journal of Power Sources*, **122**, 2003, 144-152.
- Pen 04- Y. Peng, P. Wu, *Polymer*, **45**, 2004, 5295-5299.
- Per- P. Perrin, D. Hourdet, « Polymères en solution », *Techniques de l'Ingénieur*, A 3 050.
- Per 02- L. Persi, F. Croce, B. Scrosati, *Electrochemistry Communications*, **4**, 2002, 92-95.
- Pic 03- D.M. Pickup, D. Simon, M. Fookan, H. Krampitz, E.R.H. van Ecka, E.M. Kelder, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 2003, 963-968.
- Pil 05- C. Pillot, Batteries 2005, congress, 7th Ed., 2005, Paris.
- Pro 01- P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, *Solid State Ionics*, **144**, 2001, 185-192.
- Qua 02- E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, *Journal of Physic Chemistry B*, **106**, 2002, 10828-10833.
- Rey 98- I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J.C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, *Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 1998, 3249-3258.
- Rho 04- Y.H. Rho, K. Kanamura, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 2004, 2094-2100.
- Ron 03- F. Ronci, P.E. Stallworth, F. Alamgir, T. Schiros, J. Van Sluytman, X. Guo, P. Reale, S. Greenbaum, M. denBoer, B. Scrosati, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 2003, 631-636.
- Sai 01- Y. Saito, H. Kataok and S. Dekib, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, 2001, E382-E385.
- San 05- J.Y. Sanchez, F. Alloin, J. Saunier, « PVdF-based polymers for lithium batteries », *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima and H. Groult, Elsevier, 2005.

- Sar 83- T. Sarada, L.C. Sawyer, M.I. Ostler, *Journal of Membrane Science*, **15**, 1983, 97-113.
- Sau 01- J. Saunier, Thèse INP Grenoble, 2001.
- Sau 03- J. Saunier, F. Alloin, J.Y. Sanchez, G. Caillon, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 2003, 454-459.
- Sau 04- J. Saunier, F. Alloin, J.Y. Sanchez, B. Barrière, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **42**, 2004, 532-543.
- Sau 05- J. Saunier, W. Gorecki, F. Alloin, J.Y. Sanchez, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 2487-2492.
- Saw 96- L.C. Sawyer, D.T. Grubb, *Polymer Microscopy 2nd*, Chapman & Hall, London, 1996.
- Sch 99- W.J Schell and Z. Zhang, *Annual Battery Conference Application Advances*, **14th**, IEEE, 1999.
- Shi 97- Y. Shimakawa, T. Numata, J. Tabuchi, *Journal of Solid State Chemistry*, **131**, 1997, 138-143.
- Shi 01- H.-C. Shin, S.-I. Pyun, S.-W. Kim, M.-H. Lee, *Electrochimica Acta*, **46**, 2001, 897-906.
- Sin 04- A. Singhal, G. Skandon, G. Amatucci, F. Badway, N. Ye, A. Manthiram, H. Ye, J.J. Xu, *Journal of Power Sources*, **129**, 2004, 38-44.
- Solu- Solupor®, DSM Solutech, Product Data Sheet.
- Solv- Solvay, données techniques.
- Son 99- J.Y. Song, Y.Y. Sang, C.C. Wan, *Journal of Power Sources*, **77**, 1999, 183-197.
- Son 00- J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 2000, 3219-3225.
- Sør 82- P.R. Sørensen, T. Jacobsen, *Electrochimica Acta*, **27**, 1982, 1671.
- Tar 01- J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 2001, 359-367.
- Tar 02- J.-M. Tarascon, « Vers des accumulateurs plus performants », *L'Actualité Chimique*, **130**, 2002.
- Ter 01- F. Ternay, A. Laurent, S. Martinet, Note interne, août 2001.
- Ter 03- F. Ternay, S. Martinet, D. Djian, Proceedings of the 4th International Conference on Thermal & Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems EuroSimE 2003, Aix-en-Provence, France, 2003, 223-229.
- Ter 05- F. Ternay, D. Djian, S. Martinet, Proceedings of the 6th International Conference on Thermal & Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems EuroSimE 2005, Berlin, Germany, 2005, 318-324.
- Tha 99- M.M. Thackeray, *Handbook of Battery Materials*, J.O. Besenhard (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne, 1999, 316.

- Tou- C. Tournut, « Polymères fluorés », *Techniques de l'Ingénieur*, A 3 390.
- Tye 83- F.L. Tye, *Journal of Power Sources*, **9**, 1983, 89-100.
- Ue 97- M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, 1997, 2684-2688.
- Van 90- D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers 3rd Ed.*, Elsevier Science Publishers, 1990.
- Van 96- P. van de Witte, P.J. Dijkstra, J.W.A. van dan Berg, J. Feijen, *Journal of Membrane Science*, **117**, 1996, 1-31.
- Van 02- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 146.
- Van 02b- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 16.
- Van 02c- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 163.
- Van 02d- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 175.
- Van 02e- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 326.
- Van 02f- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 350.
- Van 02g- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002, 233.
- Van 02h- W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 2002.
- Ven 99- G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pandalwar, *Journal of Power Sources*, **77**, 1999, 34-41.
- Ver- J. Verdu, « Analyse Physico-chimique des Polymères », *Les Techniques de l'Ingénieur*, PE 3 760.
- Ver 00- M.W. Verbrugge, B.J. Koch, E.W. Schneider, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 2000, 269-275.
- Ver 03- R.W. Vervoort, S.R. Cattle, *Journal of Hydrology*, **272**, 2003, 36-49.
- Voi 97- A.M. Voice, G.R. Davies, I.M. Ward, *Polymer Gels and Networks*, **5**, 1997, 123-144.
- Wal 05- E.J. Wall, T.Q. Duong, *Progress Report for Energy Storage Research and Development*, www.uscar.org, 2005.

- Wan 99- G.X. Wang, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *Journal of Power Sources*, **83**, 1999, 156-161.
- Wan 04- Q. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, 2004, A1598-A1603.
- Wel 74- G.J. Welch, *Polymer*, **15**, 1974, 429-432.
- Wil 99- A.M. Wilson, J.N. Reimers, *Journal of Power Sources*, **81-82**, 1999, 642-646.
- Xu 04- K. Xu, *Chemical Review*, **104**, 2004, 4303-4417.
- Yan 99- W. Yang, G. Zhang, S. Lu, J. Xie, Q. Liu, *Solid State Ionics*, **121**, 1999, 85-89.
- Yil 86- L. Yilmaz, A. McHugh, *Journal of Applied Polymer Science*, **31**, 1986, 997-1018.
- You 99- T.-H. Young, L.-P. Cheng, D.-J. Lin, L. Fane, W.-Y; Chuang, *Polymer*, **40**, 1999, 5315-5323.
- Zag 99- K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, *Journal of Power Sources*, **81-82**, 1999, 300-305.
- Zel 93- E.T. Zeller, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1993, 513.
- Zha 04- Y. Zahng, H.-C. Shin, J. Dong, M. Liu, *Solid State Ionics*, **171**, 2004, 25-31.

Résumé

Dans le cadre du développement de technologies innovantes dans le domaine des accumulateurs Li-ion à charge rapide, typiquement inférieure à 5 minutes, des séparateurs commerciaux ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques et électrochimiques afin de corrélérer leurs structures poreuses aux performances en charge rapide enregistrées. L'architecture d'électrode choisie utilise le titanate lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à l'électrode négative et le spinelle LiMn_2O_4 à la positive. Afin d'augmenter les capacités chargées par rapport aux séparateurs commerciaux, des membranes à squelette poly(fluorure de vinylidène) et poly(fluorure de vinylidène)-co-poly(hexafluoropropylène) ont été élaborées par inversion de phase en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Les processus de formation ont été explicités à partir de la thermodynamique des systèmes ternaires polymère/solvant/non-solvant. Les membranes obtenues ont permis de gagner 20% de capacité chargée en 3 minutes par rapport aux séparateurs commerciaux.

Enfin, les limitations en charge rapide dues aux séparateurs ont été étudiées et identifiées à l'aide d'un code de modélisation d'accumulateurs Li-ion.

Mots clés : accumulateur, Li-ion, titanate lithié, spinelle MnO_2 , puissance, charge rapide, PVdF, séparateur, membrane, inversion de phase, plan d'expériences, électrolyte, modélisation.

Abstract

In the field of fast charge Li-ion battery development i.e. charge lower than 5 minutes, commercial separators have been characterized using electrochemistry and physico-chemical techniques to correlate the porous structures with the electrochemical performances. The lithiated titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for the negative electrode and the spinel LiMn_2O_4 for the positive were chosen as electrodes.

Poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride)-co-poly(hexafluoropropene) membranes, obtained by phase inversion process, have been studied in order to increase the battery capacities with regard of commercial separators. The experiment design has been employed and the formation processes have been clarified from a thermodynamical approach of the polymer/solvent/no-solvent ternary systems. With these new membranes, 20% increase of the battery capacities was obtained. Lastly, the separator limitations, in fast charge, have been studied and identified with a Li-ion battery simulation code.

Key words: accumulator, Li-ion, lithiated titanate, spinel MnO_2 , power, fast charge, PVdF, separator, membrane, phase inversion, design of experiments, electrolyte, simulation.