



CONFÉRENCE INTERNATIONALE
MATÉRIAUX
LILLE GRAND PALAIS · 24-28 OCTOBRE 2022

Membrane hybride polymère/céramique : Vers un nouveau concept de séparateur électrolytique pour batterie tout solide au Lithium métal

Matériaux 2022 – Jeudi 27 octobre 2022

Thomas Basso-Bert¹, Jonathan Szymczak², Margaud Lécuyer², Marc Deschamps², Didier Devaux¹, Renaud Bouchet¹

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ Savoie Mont Blanc, Grenoble INP, CNRS, LEPMI, 38000 Grenoble, France

²Blue Solutions, 29500 Ergué Gabéric, France



Batterie LMP® (depuis 2011)

- 255Wh/L (module)
- Charge en 4h (C/4)
- 3500 cycles ⇔ 70% DOD



Applications
stationnaires ou VE



Utilisation du **Li métal** à la négative

Fabrication via un procédé continu : **l'extrusion/laminage**

Faible coût **écologique**



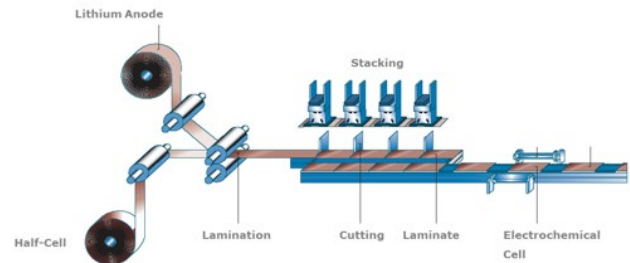
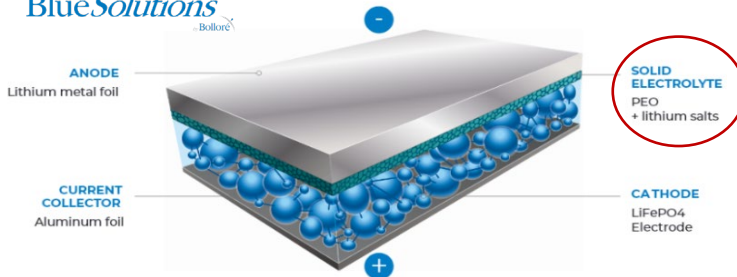
Electrolyte Polymère Solide à base de **POE + sel de Li**

- 10^{-3} S/cm à 80°C → haute T° d'utilisation
- Stable jusqu'à **3,6V vs. Li/Li°** → positive à **bas potentiel**

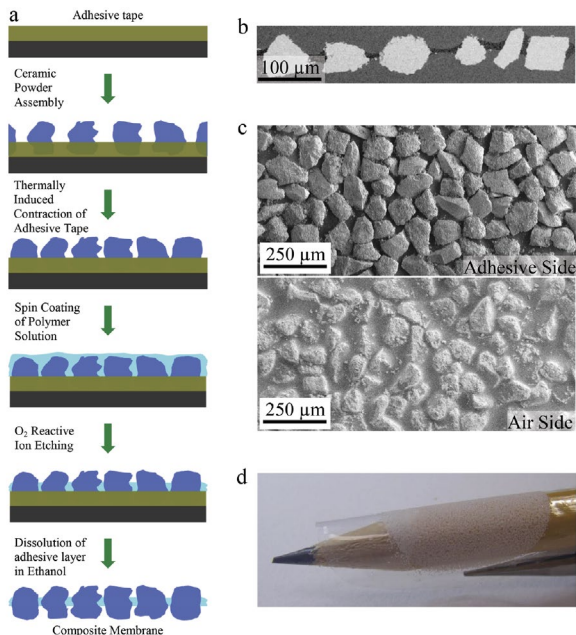
Nouvelle génération

- Utilisation d'un électrolyte solide à 25°C et compatible avec les positives à **haut potentiel (>4V vs. Li°)**
= HAUTE DENSITÉ D'ÉNERGIE
- Fabrication via le **procédé d'extrusion**

Blue Solutions
Bolloré

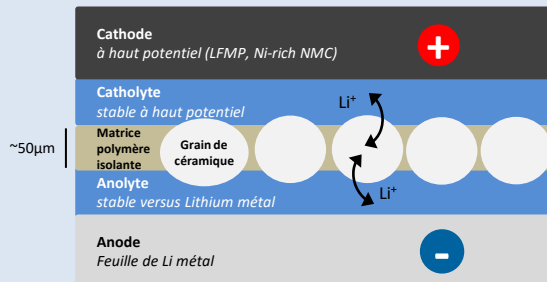


Complexage des composants par colaminage



- [1] Aetukuri, N. B. *et al.* Flexible Ion-Conducting Composite Membranes for Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–6 (2015)
 [2] Samuthira Pandian, A. *et al.* *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 12709–12715 (2020)

Membrane composite polymère/céramique



- 1/ Matrice polymère isolante et extrudable + Grains de céramique conducteur du Li⁺ >10⁻⁴ S/cm à 25°C

→ Membrane homogène et imperméable
 → Aspects matériau composite et procédé

- 2/ Optimisation indépendante du catholyte et de l'anolyte
 → Aspects électrochimie et interfaces

- 3/ Batterie au Li métal et positive >4V vs. Li⁺ → Preuve de concept

- I. Céramique conductrice ionique et matrice polymère
- II. Procédé d'extrusion des membranes composites
- III. Caractérisation MEB et tomoX des membranes composites
- IV. Conductivité ionique des membranes composites

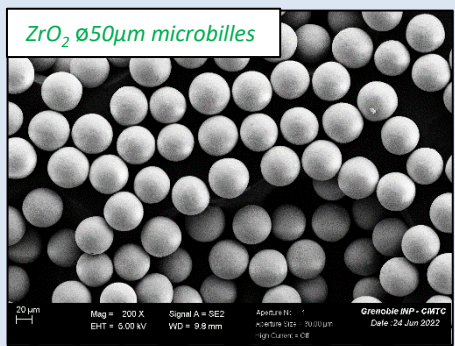
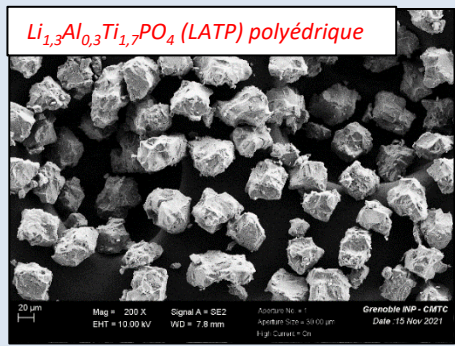
Céramique conductrice ionique

1/ L ATP

- 10^{-3} S/cm à 20°C [3]
- Grain **monocristallin**, pas de jg
- **Stable** à l'air

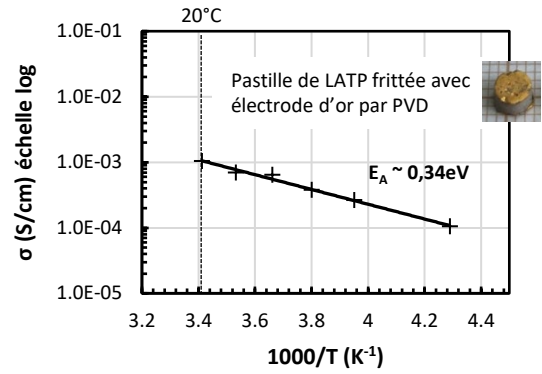
2/ ZrO₂ isolante ionique

- **Céramique modèle** pour la compréhension du procédé d'élaboration du composite

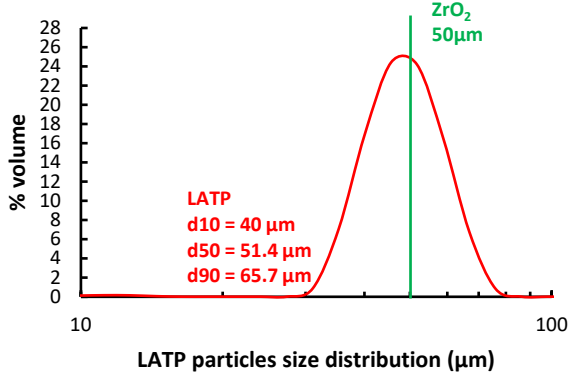


[3] Cretn, M. & Fabry, P., *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 2931–2940 (1999).

Mesure de conductivité du grain de L ATP par impédance



Analyse des tailles des grains par granulométrie laser



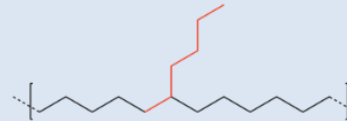
Matrice polymère isolante ionique et extrudable

- Bonne **étanchéité** (non soluble, pas de trous)
- **Compatibilité chimique** polymère/céramique
- Bonne **tenue mécanique**
- Bon marché, faible coût écologique...

Quelles familles de matrices ?

1/ Polyoléfines

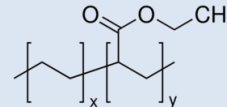
Exemple : Poly(éthylène-co-octène) industriel
basse densité



Matrice utilisée pour
l'instant
« Polymère ref »

2/ Polyoléfines fonctionnels (hydrophiles)

Exemple : Poly(éthylène-co-éthyl-acrylate) (7%-18% EA)



3/ Autres familles intéressantes

- Polymères vinyliques (PVDF, PVC)
- Résines époxy, résines Styrène-Butadiène (SBR)

Procédé d'élaboration des membranes à l'échelle labo

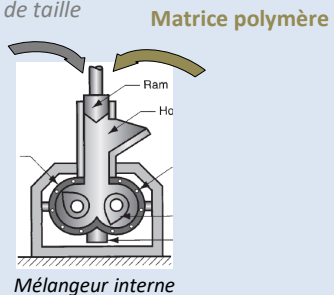
1 Mélangeur interne à haute T°

Poudre de céramique

Taux de chargement

Facteur de forme

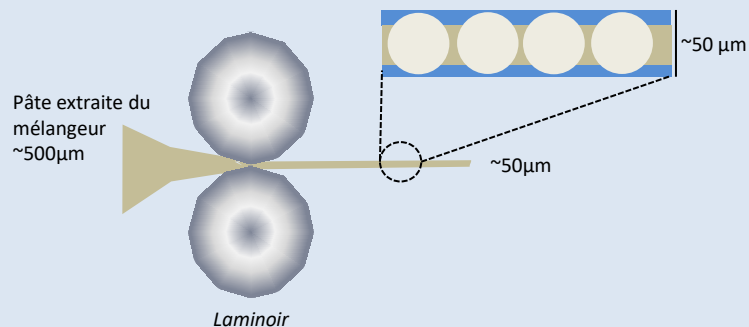
Distribution de taille



- Les matériaux sont mélangés à $\sim 130^{\circ}\text{C}$ dans un mélangeur interne en **salle anhydre**
- **Couple des pâtes stable** \leftrightarrow **homogénéité** du mélange [4]

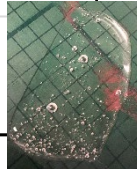
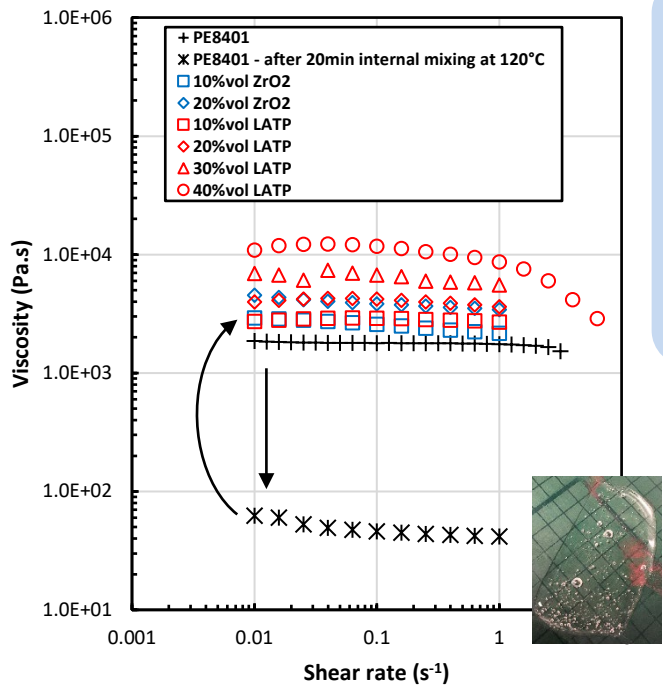
[4] Rueda, M. M. *et al.* Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. *Prog. Polym. Sci.* **66**, 22–53 (2017).

2 Laminage à haute T°

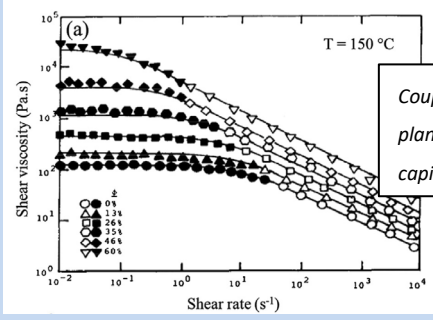


- La pâte composite est laminée en **salle anhydre**, à **environ 50µm**
- Optimisation des **paramètres de laminage** pour produire une membrane composite mince **aux caractéristiques contrôlées** (=épaisseur, taux de surface découverte)

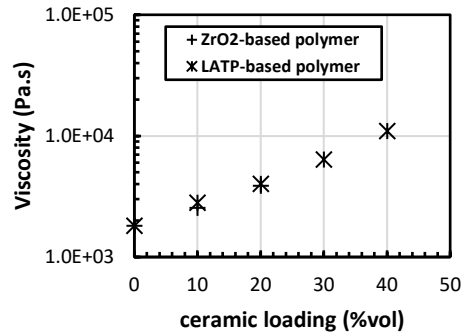
Viscosité du polymère chargé



Poslinski, A., Rheological Behavior of Filled Polymeric Systems I. Yield Stress and Shear-Thinning Effects. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, **32**, 703-735 (1988).



Couplage de mesures rhéomètre plan/plan (symboles pleins) et capillaire (symboles creux)



- Forte diminution de la viscosité du PE8401 après mélange
- Augmentation lorsqu'on charge le PE8401 (pour shear rate <math> < 1s^{-1}</math>)

- LTP plus dispersé en taille = légère augmentation de la viscosité

Morphologie du matériau composite post-laminage

1/ Troux traversants (glissement des particules lors du laminage)

Rugosité de surface (bulles d'air piégées)

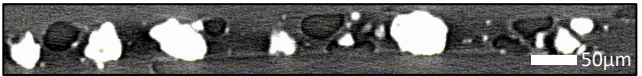
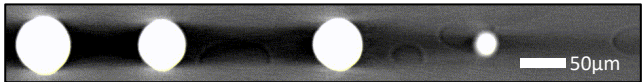
→ Étanchéité & tenue mécanique de la membrane composite

2/ Surface apparente des grains de céramique $S_{mbn} = \alpha S_{tot}$

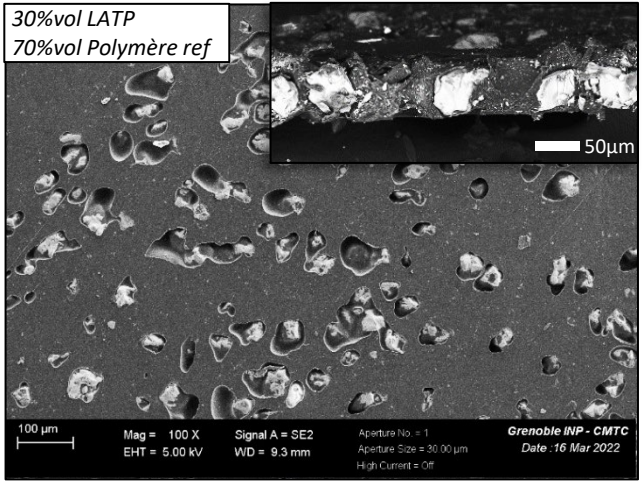
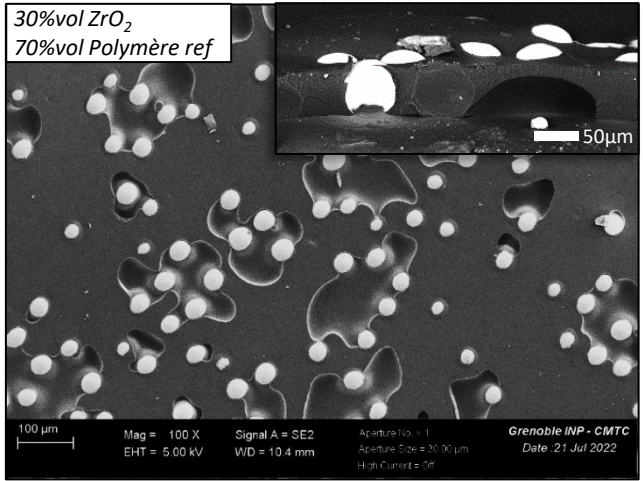
Epaisseur de la matrice polymère e_{mbn}

→ Conductivité ionique $\sigma_{mbn} = \frac{e_{mbn}}{S_{tot} R_{mbn}}$

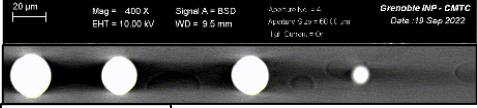
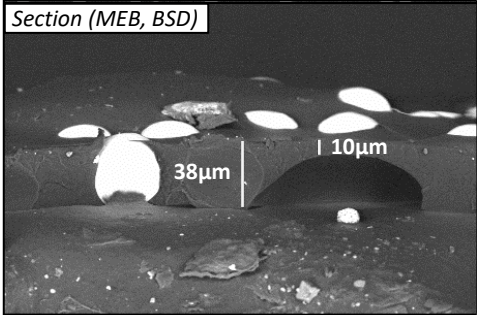
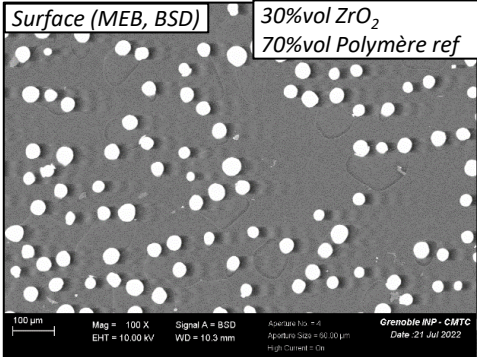
Tomox



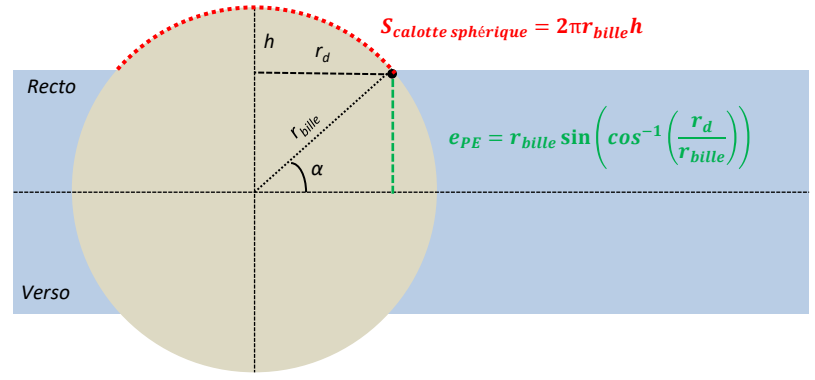
MEB



Caractérisation du facteur géométrique (e_{mbn} , S_{mbn}) du matériau composite



- Protocole de calcul de S_{mbn} par traitement d'image MEB**
- 1/ Segmentation des particules
 - 2/ Distribution des rayons apparents des disques r_d
 - 3/ $S_{mbn} = \alpha S_{tot}$ avec α taux de surface découverte, $\alpha \sim 15\%$ (pour 30%vol)



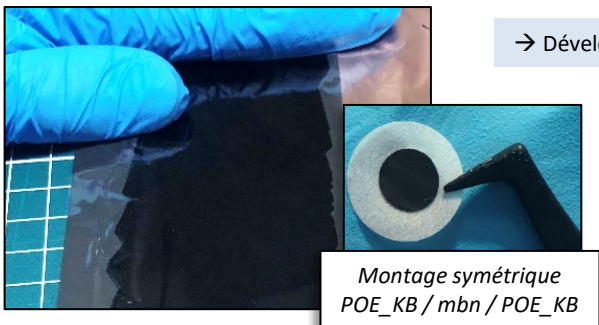
- Protocole de calcul de e_{mbn}**
- 1/ Calcul de l'épaisseur e_{PE} pour le recto puis pour le verso
 - 2/ $e_{mbn} = e_{PE\ recto} + e_{PE\ verso} \rightarrow e_{mbn} \sim 36\mu m$

Traitement d'image TomoX à optimiser

Couplage avec les images MEB + sonder un plus gros volume

Conductivité ionique par impédance électrochimique

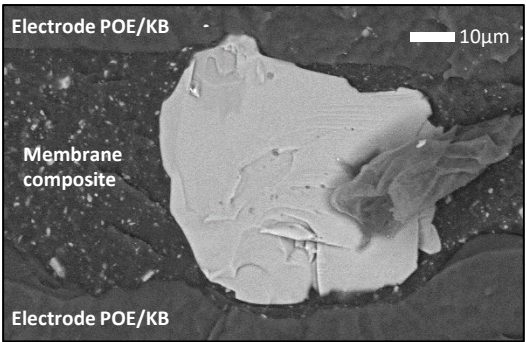
POE / Ketjen Black (10%vol)
électrode bloquante flexible



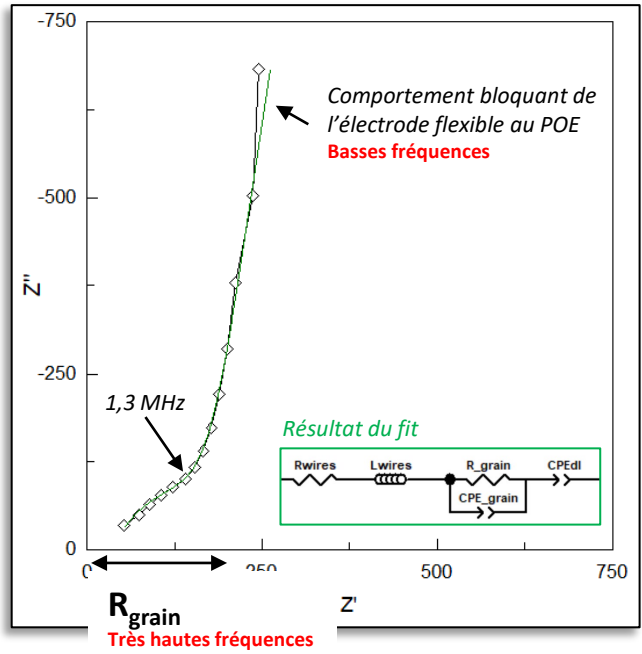
Les méthodes classiques ne marchent pas (déposition Or, électrode inox ou Cu)...

→ Développement d'une **électrode flexible composite** à base de POE et de carbone

Section de la cellule de conductivité
POE_KB / mbn / POE_KB → **très bons contacts**



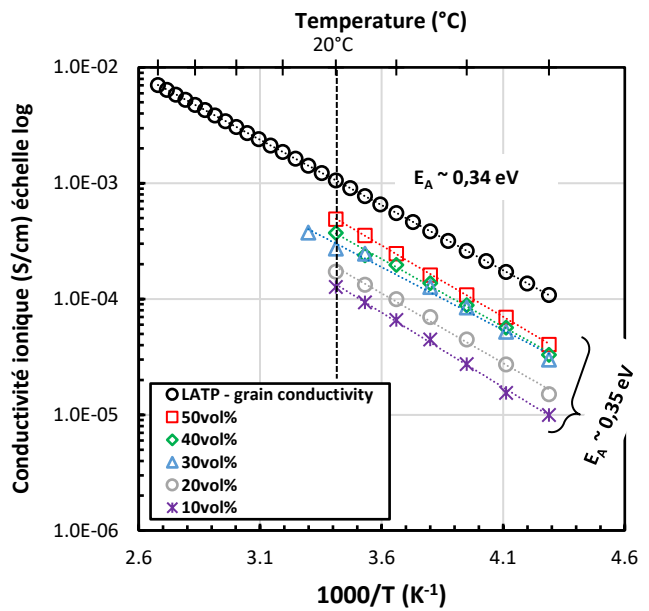
Spectre d'impédance du composite à base de LAMP à -40°C de 7MHz à 80kHz



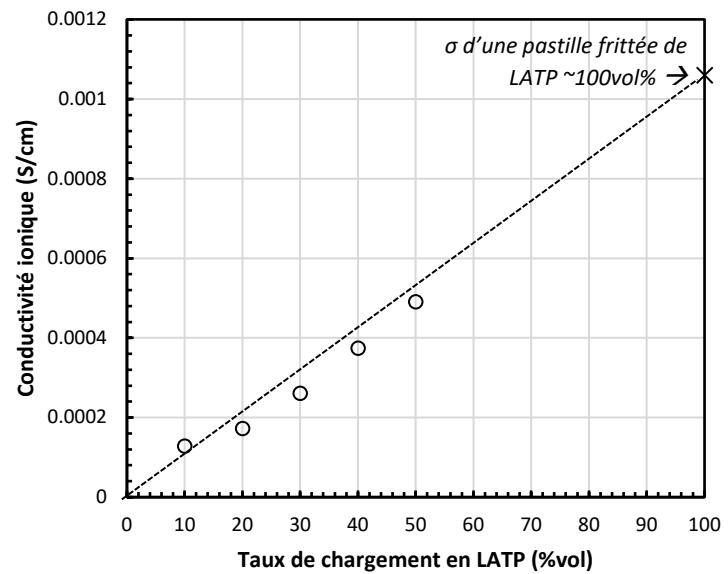
Effet du taux de chargement de céramique sur la conductivité ionique

- $R_{grain} = \frac{e_{mbn}}{S_{tot}\sigma_{mbn}}$ en fonction de la T°
- Les **énergies d'activations** sont en accord avec celle du grain du LATP

- Très bonne **corrélation linéaire** en fonction du **taux de chargement**
 $\sigma_{mbn}(20^\circ\text{C}, 50\text{vol}\%) = 0.5 \text{ mS/cm}$ 😊




Isothermes à 20°C de σ_{mbn} en fonction du taux volumique de LATP (%vol)



Conclusion

- L'élaboration d'une membrane hybride polymère/céramique par extrusion est possible
- Une céramique modèle (isolante ionique) a été utilisée pour mieux comprendre le procédé d'élaboration
- L'imagerie MEB et la tomoX peuvent être couplées pour étudier la microstructure du composite
- La conductivité ionique intrinsèque d'un composite à 50%vol de LATP atteint 5.10^{-4} S/cm à 20°C et un $t^+ = 1$

Perspectives

- Etude du **transfert de charge ionique** à l'interface membrane / électrolyte → L. Mangani, R. Bouchet 
- Cyclage en cellule Li/Li symétrique (croissance dendritique, nombre de transport effectif)
- Cyclage en batterie à haute densité d'énergie (Li métal + positive haut potentiel)

Merci pour votre écoute

thomas.basso-bert@grenoble-inp.fr