



(11) (21) (C) **2,142,561**
(22) 1995/02/15
(43) 1995/09/24
(45) 2001/01/02

(72) Brochu, Fernand, CA

(72) Duval, Michel, CA

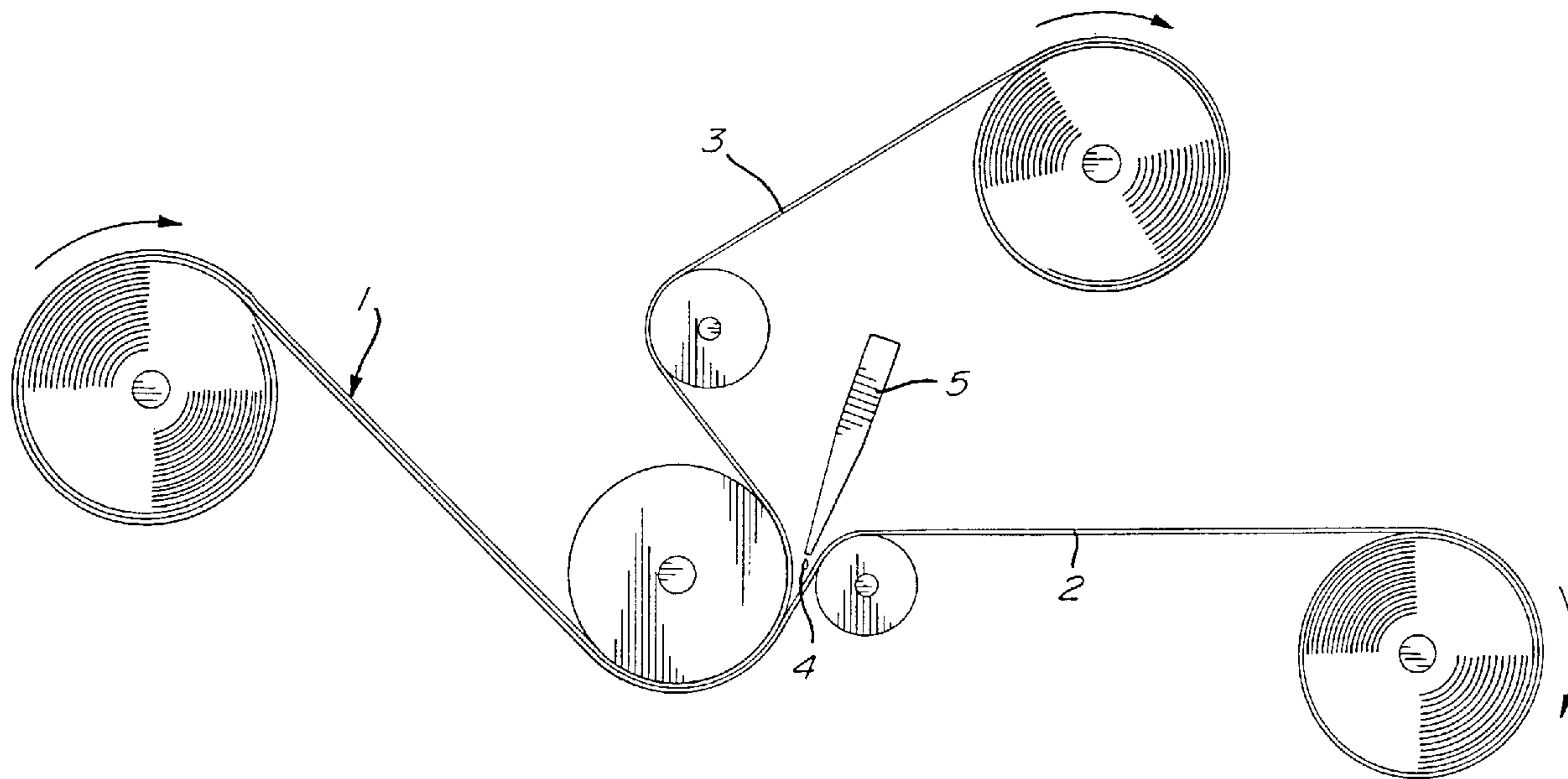
(73) HYDRO-QUEBEC, CA

(51) Int.Cl.⁶ H01M 6/02

(30) 1994/03/23 (08/216,415) US

(54) **AGENTS DE PELAGE DES ELECTROLYTES ACEP ET
METHODE D'UTILISATION**

(54) **ELECTROLYTE PEELING AGENTS AND METHOD OF USING
SAID AGENTS**



(57) On effectue le pelage d'un électrolyte ACEP amorphe de son support d'épandage ou de son film de protection, en introduisant un solvant non polaire à base d'au moins un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique en C5 à C15 entre l'électrolyte et le support ou le film de protection. On peut ainsi détacher soudainement et facilement le support ou le film de protection de l'électrolyte sans en arracher la moindre quantité.



2142561

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

On effectue le pelage d'un électrolyte ACEP amorphe de son support d'épandage ou de son film de protection, en introduisant un solvant non polaire à base d'au moins un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique en C5 à C15 entre l'électrolyte et le support ou le film de protection. On peut ainsi détacher soudainement et facilement le support ou le film de protection de l'électrolyte sans en arracher la moindre quantité.

L'invention concerne des agents de pelage des électrolytes ACEP. Plus particulièrement, l'invention est relative à une méthode de pelage des électrolytes amorphes ACEP de leur support d'épandage
5 ou de leur film de protection.

Les accumulateurs au lithium et électrolyte polymère (ci-après désignés ACEP) sont fabriqués en superposant trois types de films principaux: un film d'électrode positive contenant un matériau
10 électrochimiquement actif comme l'oxyde de vanadium, un film d'électrolyte composé de polymère et de sel de lithium, et un film de lithium. Chacun de ces films a entre 15 et 50 μm d'épaisseur, pour une épaisseur totale du film élémentaire de batterie de
15 100 à 150 μm . Une trentaine de mètres de film élémentaire de 15 cm de large sont typiquement nécessaires pour obtenir une batterie de 100 Wh.

Les films d'électrolyte sont préparés par exemple par enduction en voie solvant d'une solution
20 de polymère et de sel de lithium, sur un support plastique de type polypropylène, et évaporation du solvant dans un tunnel de séchage. Un film de protection de polyéthylène est alors déposé sur l'électrolyte, avant de l'enrouler sur un rouleau,
25 pour éviter que ce dernier ne colle à l'endos du support en polypropylène. Un rouleau d'électrode positive est préparé séparément par enduction en voie solvant, puis laminé au film d'électrolyte, avec un film de protection en polyéthylène, et les deux
30 rouleaux sont acheminés vers un laminateur. On pèle ensuite les films de protection et on lamine l'électrolyte sur l'électrode positive. On pèle alors le support de polypropylène du laminé d'électrolyte et d'électrode positive, et on lamine
35 un film de lithium sur l'électrolyte pour obtenir une cellule ACEP complète.

2142561

Avec les électrolytes cristallins composés par exemple de polyoxyde d'éthylène et de sels de lithium non plastifiant comme le perchlorate ou le trifluorosulfonate de lithium, le pelage s'effectue
5 assez facilement. Par contre, avec les électrolytes très amorphes, contenant par exemple des copolymères au des sels très plastifiants du type TFSI (trifluorosulfonimide de lithium), il est pratiquement impossible de peler le support en
10 polypropylène sans arracher un peu d'électrolyte, en raison du caractère très adhésif de ce dernier.

Des supports encore moins adhérents et moins polaires que le polypropylène, comme le FEP (copolymère fluoré d'éthylène et de propylène) ou le
15 polyéthylène (PE), ne peuvent être utilisés en raison de leur mauvais mouillage par les solutions d'électrolyte (dans le cas du FEP) ou du fait qu'ils s'étirent ou se déforment dans le tunnel de séchage (DE), ou parce qu'ils sont trop adhésifs pour être
20 pelés sans causer de dommage à l'électrolyte.

Les additifs classiques internes facilitant le pelage, comme les dérivés siliconés, ne peuvent non plus être utilisés dans les électrolytes, en raison de leur effet néfaste sur les propriétés
25 électrochimiques de la pile.

Le refroidissement des films d'électrolyte avant pelage à des températures inférieures à -60°C (température de transition vitreuse des électrolytes) facilite un peu le pelage, mais pas suffisamment pour
30 permettre un pelage bien uniforme sur toute la surface et à une vitesse acceptable sur le plan industriel.

L'invention a pour objectif l'utilisation d'agents de pelage à base d'hydrocarbures
35 aliphatiques ou cycloaliphatiques, par exemple du type heptane, compatibles électrochimiquement, qui modifient de façon spectaculaire les propriétés de

2142561

surface de l'interface entre l'électrolyte et le support d'épandage ou de film de protection, et rendent le pelage très facile et aisé.

Plus précisément l'invention concerne une
5 méthode de pelage d'un électrolyte ACEP de son support d'épandage ou de son film de protection, caractérisée en ce que l'on introduit entre l'électrolyte et le support d'épandage ou entre l'électrolyte et le film de protection, un agent de
10 pelage comportant au moins un solvant non polaire à base d'au moins un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique en C5 à C15 environ, résultant en une séparation (pelage) du support ou du film de protection de l'électrolyte.

15 Les agents de pelage de l'invention sont utilisables pour les films d'électrolytes contenant les familles de polymères décrites dans le brevet Armand U.S. N° 4.303.748, ainsi que plus de détail dans les brevets U.S. N° 4.578.326, U.S. N° 4.357.401
20 et Canada N° 1.269.702. Elles sont constituées notamment de copolymères et terpolymères amorphes, réticulables ou non. Ces derniers ne sont pas actuellement disponibles commercialement, et sont synthétisés par exemple avec des catalyseurs de
25 coordination du type de ceux décrits dans le brevet Vandenberg US. N° 3.205.183 (septembre 1965).

Les agents de pelage de l'invention sont également utilisables pour les électrolytes contenant les familles de sels de lithium décrites dans le
30 brevet Armand U.S. N° 4.303.748, ainsi que les sels plus élaborés à base de trifluorosulfonimide de lithium (TFSI) ou de bishalogéno acyl ou sulfonylimides de lithium (TFSM) réticulables ou non, décrits dans les brevets U.S. N° 4.505.997,
35 U.S. 4.818.694 et PCT W092/02966 du 25 juillet 1991.

Les agents de pelage de l'invention ne sont évidemment pas nécessaires avec les électrolytes qui

se pèlent facilement de leurs supports d'épandage ou de leurs films de protection, par exemple les électrolytes à base de polymère cristallin ou de sels de lithium non plastifiants. Ils sont par contre
5 nécessaires avec les électrolytes très amorphes ou très plastifiés utilisés dans les batteries ACEP modernes. Ces exemples de polymères et de sels utilisés dans les batteries ACEP doivent être considérés comme typiques et non limitatifs.

10 Les agents de pelage de l'invention permettent en général de peler les électrolytes salés amorphes des supports d'épandage et de protection constitués de matériaux relativement non polaires comme le polypropylène (non traité couronne), le
15 polyéthylène, le FEP (copolymère d'éthylène propylène fluoré), le Téflon^{MD} ou les caoutchoucs silicones, ainsi que de ceux recouverts d'une fine couche de ces matériaux. Ils ne permettent habituellement pas, ou très difficilement, le pelage des électrolytes
20 contenant des sels de supports polaires comme le verre, le polyester, les polyamides, l'aluminium ou le nickel. Dans le cas des électrolytes non salés amorphes, lesdits agents de pelage permettent par contre de peler la plupart des supports non polaires
25 et polaires et des films de protection. Ces exemples de supports et films de protection pelables ou non pelables avec les agents de pelage de l'invention doivent être considérés comme typiques et non limitatifs, pouvant varier avec les types
30 d'électrolyte utilisés.

Les solvants non polaires hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques de C5 à C15 peuvent être utilisés comme agents de pelage, ceux en C7 (heptane ou cycloheptane) donnant les meilleurs
35 résultats. Les composés contenant moins de 7 atomes de carbone s'évaporent trop vite et sont moins efficaces pour le pelage. Ceux qui renferment plus de 8 atomes de carbone prennent trop de temps à

s'évaporer après pelage. Les solvants aromatiques et polaires n'ont pas d'effet sur le pelage.

La méthode selon l'invention s'effectue en introduisant l'agent de pelage goutte à goutte à l'interface entre l'électrolyte et son support ou son film de protection à peler. Cette introduction peut s'effectuer au moyen d'une seringue ou d'une micro-pompe. On fait passer le film comprenant l'électrolyte et son support ou son film de protection sur un rouleau de pelage, et on effectue la séparation de l'électrolyte sur le rouleau de pelage, en introduisant l'agent de pelage à raison de 1 à 5 gouttes par cm de déplacement du film (pour une largeur de film d'environ 15 cm).

Plus précisément, selon une réalisation préférée, quelques gouttes d'agent de pelage sont d'abord introduites à l'aide d'une seringue ou tout autre dispositif de dispersion à l'interface entre l'électrolyte et son support ou film de protection à peler. Une fois les deux films séparés, le pelage se poursuit aisément en rajoutant de temps à autre une goutte d'agent de pelage et en tirant sur chacun des films séparément. De très faibles quantités d'agent de pelage sont nécessaires pour entretenir la séparation des films, l'essentiel étant qu'il y ait une tension de vapeur suffisante de l'agent de pelage dans le dièdre de séparation des films.

L'invention est illustrée sans caractère limitatif par les dessins annexés dans lesquels:

La Figure 1 est un schéma illustratif d'un montage permettant le pelage de l'électrolyte.

Les mécanismes d'adhésion des électrolytes amorphes ACEP à la surface de leur supports ou films de protection, et de non-adhésion en présence des agents de pelage, sont mal connus, mais pourraient être les suivants:

L'adhésion des électrolytes amorphes à la surface des supports ou films de protection pourrait être due au fait que les chaînes très flexibles du polymère s'étaleraient sur la surface du support ou du film de protection, comme des tentacules, et viendraient se coincer dans les aspérités de la surface. En présence d'heptane, un non solvant des électrolytes, ces chaînes de polymère chercheraient à se recroqueviller soudainement en pelote sur elles-mêmes. Dans le cas des supports non polaires, elles pourraient être arrachées des aspérités et se détacher (peler) de la surface. Dans le cas des supports polaires, les chaînes d'électrolyte salé, par contre, resteraient ancrées par absorption aux supports ou films de protection polaires et ne pourraient s'en détacher (peler).

L'invention est illustrée sans caractère limitatif par les exemples suivants.

Exemple 1

Une solution d'électrolyte est préparée en dissolvant 1000 g de copolymère ACEP ($M_w \sim 235\,000$) et 22 g de sel de lithium TFSI dans un mélange acétonitrile-toluène (80:20) à la concentration de 0,128 g/ml de solution. Cette solution est épanchée à l'aide d'un gabarit, de façon à obtenir un film d'environ 30 μm d'épaisseur après évaporation des solvants, sur les supports (films) d'épandage suivants (avec leurs épaisseurs entre parenthèses) : Téflon^{MD} (polytétrafluoroéthylène) (100 μm), FEP - type A de Du Pont (copolymère d'éthylène-propylène fluoré - 50 μm), polypropylène biétiré Toray^{MD} (côté extérieur non traité couronne et côté intérieur traité - 25 μm), polyéthylène (100 μm), polypropylène siliconé 3M (25 μm), polyester Mylar^{MD} (15 μm), Aluminium Reynolds^{MD} (côté brillant - 13 μm), plaque de verre (1 mm).

Une électrode positive ACEP sur collecteur métallique d'aluminium est laminée sur ces électrolytes, et on tente de peler le support d'épandage de l'électrolyte. Même dans le cas des supports peu ou non polaires, on observe qu'il reste un peu d'électrolyte sur le support après pelage, en quantités croissantes dans le sens Teflon^{MD}, FEP, polypropylène non traité, polyéthylène, et polypropylène siliconé non traité. Avec les supports polaires (polyester, polypropylène traité couronne, verre et aluminium) la totalité de l'électrolyte, et même parfois l'électrode positive de son collecteur métallique demeure sur le support.

Exemple 2

On répète l'exemple 1 en refroidissant l'électrolyte à une température inférieure à -60°C à l'aide d'azote liquide. Le pelage s'effectue plus facilement que précédemment mais il reste encore de l'électrolyte sur les supports, soit sur toute leur surface, soit autour de points d'ancrage.

Exemple 3

On répète l'exemple 1 en introduisant une goutte d'heptane entre l'électrolyte et ses supports, à l'aide d'une seringue et d'une aiguille. Les supports peu polaires (Teflon^{MD}, FEP, polypropylène non traité, polypropylène siliconé, polyéthylène) se détachent soudainement et facilement de l'électrolyte et se pèlent sans en arracher la moindre quantité d'électrolyte. Les supports polaires (polyester, polypropylène traité couronne, verre et aluminium) restent collés solidement à l'électrolyte.

Exemple 4

Sur une machine de pelage du type de celle indiquée à la Figure 1, on fait arriver un des films multicouches 1 de l'exemple 1, constitué d'une électrode positive (sur son collecteur métallique), d'un électrolyte laminé sur ladite positive, et du

support d'épandage 2 de l'électrolyte (polypropylène non traité). On amorce le pelage du support à l'aide d'une goutte d'heptane 4 alimentée par une seringue 5 comme dans l'exemple 3. On envoie séparément le support pelé 2 et le film de laminé électrode positive/électrolyte 3 sur deux rouleaux de rembobinage séparés. On alimente l'interface de pelage à l'aide d'un goutte à goutte d'heptane au fur et à mesure du déroulement du film 1. Les débits d'heptane nécessaires dépendent de la nature du polymère, et varient typiquement de 1 à 5 gouttes par cm de déplacement du film 1 (pour une largeur du film de 15 cm). Si le débit est trop faible, de l'électrolyte peut s'arracher du support. S'il est trop élevé, de l'heptane en excès peut s'écouler sous l'électrode positive et la décoller de son collecteur d'aluminium.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Méthode de pelage d'un électrolyte ACEP sur un support d'épandage ou film de protection convenablement choisi en fonction de l'adhésivité de l'électrolyte, selon laquelle on sépare ledit électrolyte dudit support ou dudit film de protection, caractérisée en ce que l'on introduit entre ledit électrolyte et ledit support, ou entre ledit électrolyte et ledit film de protection, un agent de pelage constitué par au moins un solvant non polaire à base d'au moins un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique en C5 à C15, au fur et à mesure que s'effectue le pelage par séparation dudit support ou dudit film de protection, de l'électrolyte.

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'électrolyte est amorphe et contient des copolymères et des sels de lithium très plastifiants.

3. Méthode selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'électrolyte amorphe contient des sels du type trifluorosulfonimide de lithium.

4. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit support est en polypropylène.

5. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit film de protection est en polyéthylène.

6. Méthode selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'électrolyte est constitué de copolymères ou terpolymères amorphes, réticulables ou non.

7. Méthode selon la revendication 2, caractérisée en ce que le support et le film de protection sont constitués de matériaux non polaires.

8. Méthode selon la revendication 7, caractérisée en ce que les matériaux non polaires sont choisis parmi le polypropylène non traité couronne, le polyéthylène, le FEP, le polytétrafluoroéthylène, les caoutchoucs siliconés ainsi que ceux recouverts d'une fine couche de ces matériaux.

9. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'électrolyte ne contient pas de sels de lithium plastifiants.

10. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'électrolyte est constituée de copolymères ou terpolymères amorphes, réticulables ou non.

11. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que le support et le film de protection sont constitués de matériaux non polaires, ou polaires.

12. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de pelage comprend de l'heptane ou du cycloheptane.

13. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on introduit d'agent de pelage goutte à goutte, à l'interface entre

l'électrolyte et son support ou son film de protection à peler.

14. Méthode selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'introduction de l'agent de pelage s'effectue au moyen d'une seringue ou d'une micro-pompe.

15. Méthode selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'on fait le film d'électrolyte et son support ou son film de protection sur un rouleau de pelage, l'on effectue la séparation du film d'électrolyte, de son support ou de son film de protection sur le rouleau de pelage, et on introduit l'agent de pelage à raison de 1 à 5 gouttes par cm de déplacement du film pour une largeur dudit film de 15 cm.

2142561

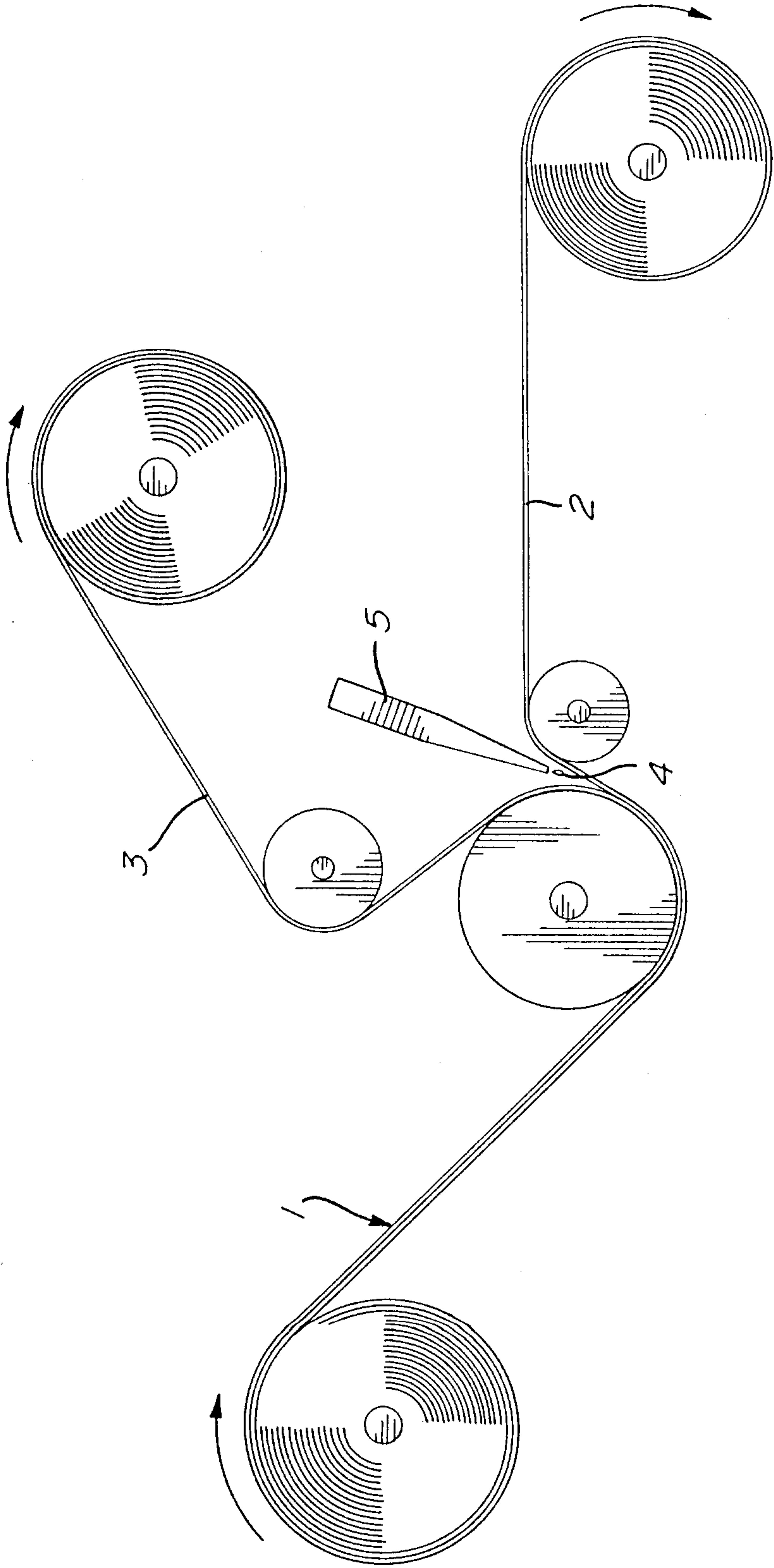


FIG. 1

Handwritten text, possibly a signature or name, oriented vertically.



