



Etude de la passivation du lithium dans les piles à cathode liquide Li/SOCl₂: action synergique de SO₂ et LiAl(SO₃Cl₄) sur les propriétés de la couche passivante

Philippe Chénebault

► To cite this version:

Philippe Chénebault. Etude de la passivation du lithium dans les piles à cathode liquide Li/SOCl₂: action synergique de SO₂ et LiAl(SO₃Cl₄) sur les propriétés de la couche passivante. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1986. Français. NNT : 1986PA066362 . tel-04546779

HAL Id: tel-04546779

<https://cnrs.hal.science/tel-04546779>

Submitted on 15 Apr 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

T H E S E présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par M PH. CHENEBAULT

Sujet de la thèse : ÉTUDE DE LA PASSIVATION DU LITHIUM
DANS LES PILES A CATHODE LIQUIDE Li/SOCl_2 ,
ACTION SYNERGIQUE DE SO_2 ET $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$
SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE PASSIVANTE.

soutenue le 5 NOVEMBRE 1986

devant la Commission composée de :

M J. TALBOT

Président

M M. FROMENT

examineur

M J.P. GABANO

«

M J. PERICHON

«

M J. THEVENIN

«

M R. WIART

«

A Nicole

Pauline et Simon

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Propre n°15 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et dans les Laboratoires de la société S.A.F.T (Département des générateurs de technologies avancées) à Poitiers.

Je tiens à remercier Monsieur M. Froment, Directeur du Laboratoire Propre du C.N.R.S et Monsieur M. Garreau, Professeur à l'Université Paris X, pour m'avoir accueilli et permis de mener à bien ce travail.

Je suis sincèrement reconnaissant à la Direction de la société SAFT, et en particulier à Monsieur J.P. Gabano, Directeur Scientifique, de m'avoir aidé à effectuer ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J. Talbot, Professeur à l'Université Paris VI qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J. Perichon, Professeur à l'Université Paris XII, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que Monsieur J. Thévenin, Maître de Conférences à l'Université Paris VII, qui m'a guidé tout au long de ce travail et qui fait partie de ce jury en qualité de rapporteur, trouve ici le témoignage de ma très sincère amitié.

Au cours de ce travail, j'ai été conseillé par Messieurs R. Wiart, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et D. Vallin, Ingénieur à la Société SAFT. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance.

J'ai plaisir à remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire Propre pour son accueil et plus particulièrement Madame J. Sauvinet et Monsieur M. Mauro pour leur bienveillante collaboration.

PLAN DE LA THESE

	page
INTRODUCTION.....	6
 <u>I / EXAMEN DE LA LITTERATURE ET POSITION DU PROBLEME</u>	
I.1 / LE GENERATEUR Li/SOCl_2	13
I.2 / ETUDE DE LA PASSIVATION DU LITHIUM.....	18
I.2.1 / Etude morphologique de la couche passivante	
I.2.2 / Etude de la cinétique du système électrode/couche	
I.3 / ANALYSE DES MODELES DE COUCHE PASSIVANTE.....	24
I.3.1 / Modèle de l'interphase électrolyte solide	
I.3.2 / Autres modèles d'interphases stratifiés	
I.4 / DONNEES ACTUELLES SUR LE RETARD DE MONTEE EN TENSION.....	30
I.6 / BUT DE LA THESE.....	33
 <u>II / CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>	
II.1 / PREPARATION DES ELECTROLYTES.....	34
II.2 / METHODES D'ETUDE DES ELEMENTS INDUSTRIELS.....	35
II.2.1 / Description des modules d'essai	
II.2.2 / Mesures électriques	
II.2.3 / Mesures microcalorimétriques	
II.3 / ETUDE PAR MICROSCOPIE A BALAYAGE.....	43
II.4 / ETUDE DE LA CELLULE DE MESURE.....	45
II.5 / ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE D'ELECTRODE.....	48
II.5.1 / Principe de mesure	
II.5.2 / Appareillage de mesure	

III / ETUDE DU SYSTEME EN ELEMENTS INDUSTRIELS

III.1 / MESURE DU RETARD DE MONTEE EN TENSION.....	54
III.1.1 / En module "AA"	
III.1.2 / En module "C"	
III.2 / EVALUATION DE L'AUTODECHARGE.....	56
III.3 / CONCLUSIONS DE L'ETUDE.....	56

IV / ETUDE DE LA COUCHE PASSIVANTE EN COURS DE STOCKAGE

IV.1 / PROPRIETES MORPHOLOGIQUES DE LA COUCHE.....	62
IV.2 / PROPRIETES CINETIQUES DE LA COUCHE.....	75
IV.3 / DISCUSSION DES RESULTATS.....	93
IV.3.1 / Modèle de l'interphase stratifié	
IV.3.2 / Modèle de l'interphase compacté	
IV.4 / CONCLUSIONS DE L'ETUDE.....	105

V / ETUDE DE LA CINETIQUE SOUS POLARISATION ANODIQUE

V.1 / RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	107
V.2 / DISCUSSION DES RESULTATS.....	121
V.2.1 / Modèle de l'interphase stratifié	
V.2.2 / Modèle de l'interphase troué	
V.3 / CONCLUSIONS DE L'ETUDE.....	141

<u>CONCLUSIONS DE LA THESE.....</u>	143
-------------------------------------	-----

ANNEXES.....	145
--------------	-----

BIBLIOGRAPHIE.....	155
--------------------	-----

INTRODUCTION

Dans le domaine des générateurs électrochimiques, l'intérêt se porte de plus en plus sur des systèmes portables présentant des énergies volumique et massique importantes, capables de délivrer des puissances élevées dans un large domaine de température.

Compte tenu de ses propriétés physico-chimiques (voir annexe 1), le lithium s'est avéré être un matériau anodique particulièrement intéressant permettant entre autre la réalisation de couples électrochimiques ayant des forces électromotrices élevées.

Depuis le premier brevet concernant son emploi comme matériau anodique en 1951 (Hajek), son utilisation pour la réalisation de générateurs électrochimiques s'est généralisée grâce aux progrès réalisés dans la recherche et le développement d'électrolytes organiques et inorganiques liquides ou solides.

Afin de pouvoir définir les potentialités de tous ces couples, quelques considérations simples d'ordre thermodynamique peuvent être utilisées. En particulier, le potentiel d'équilibre nous est donné par la relation de Gibbs:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}$$

dans laquelle ΔG est la variation d'énergie libre, n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction de pile, et F est la constante de Faraday.

Par ailleurs, la densité d'énergie spécifique (W_v) théoriquement accessible pour un couple électrochimique donné est obtenue par la relation suivante (Gabano <2>):

$$W_v = \frac{-\Delta G}{\sum v}$$

où $\sum v$ est le volume des réactifs consommés dans la réaction globale. Ces deux paramètres permettent de caractériser les propriétés intrinsèques d'un certain nombre de couples à anode de lithium qui sont représentées sur la figure 0.1 et comparées aux propriétés de systèmes plus conventionnels à électrolyte aqueux. L'examen de cette figure montre le nombre important de couples électrochimiques que l'emploi du lithium a permis de développer afin d'accéder à des énergies volumiques et massiques plus élevées que celles fournies par les classiques couples utilisant l'anode de zinc. La figure 0.2 présente des courbes de décharge caractéristiques pour divers couples à anode de lithium qui sont comparées à celles de couples à anode de zinc. L'utilisation du lithium permet d'obtenir des capacités plus importantes pour des tensions comparables (Li/CuO) ou des tensions plus élevées pour des durées de décharge identiques (Li/SOCl₂).

Les générateurs primaires à anode de lithium peuvent se classer en deux groupes en fonction de la nature du matériau cathodique:

- les générateurs "à cathode solide".
- les générateurs "à cathode liquide".

Ces deux types de générateurs sont étudiés séparément dans les paragraphes suivants afin de mieux définir les problèmes qui ont limité le développement de ces générateurs.

a) Les générateurs "à cathode solide"

Développés en grand nombre, ceux-ci utilisent outre une anode de lithium, un électrolyte à base de solvant(s) organique(s) et une cathode généralement constituée d'un oxyde, d'un sulfure ou d'un halogénure métallique. Leur force électromotrice varie de 1,5 volts (Li/FeS₂) à 3,5 volts (Li/V₂O₅).

Les solvants d'électrolytes utilisés dans les générateurs à cathode solide sont des éthers cycliques comme le dioxolane ou le tétrahydrofurane, des esters tels que le carbonate de propylène ou des polyéthers comme le diméthoxyéthane. Parmi les principaux sels électrolytiques, les plus utilisés sont le perchlorate de lithium (LiClO₄), l'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF₆) ou le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), etc... La conductivité de ces électrolytes est faible comparée à celle d'électrolytes aqueux et limite les possibilités de débit en courant du générateur.

La présence de lithium dans l'électrolyte organique déclenche généralement des réactions de décomposition du solvant et même du soluté. Dans la plupart des cas, ces réactions restent encore mal connues. Elles sont à l'origine de la formation sur le lithium de produits insolubles dans l'électrolyte constituant une couche dite passivante qui le protège plus ou moins du milieu électrolytique. Dans certains cas, les propriétés de cette couche passivante sont telles qu'elle permet d'obtenir une certaine stabilité du lithium dans le milieu, favorisant une conservation de la capacité du générateur même après des durées de stockage prolongées (10 ans pour Li/CuO) (Bates). Cette couche de passivation ne semble guère perturber le passage du courant lorsque les densités de courant sont assez faibles ($J < 1 \text{ mA/cm}^2$) ce qui est le cas dans la majorité des applications.

b) Les générateurs "à cathode liquide"

Les exemples les plus connus et les plus étudiés sont Li/SO_2 et Li/SOCl_2 . Dans ces générateurs, le liquide qui se trouve en contact avec l'anode de lithium sert de cathode dans la pile. Il en résulte entre le lithium et l'oxydant une réaction assimilable à une autodécharge, et qui conduit à la formation d'une couche passivante constituée de produits de décharge insolubles dans l'électrolyte. Cette couche assure la stabilité du système et évite en particulier une autodécharge prolongée. Au cours de la décharge, le transport des ions Li^+ à travers cette couche passivante intervient de manière déterminante dans le niveau de polarisation anodique. Il apparaît en particulier un phénomène de retard de montée en tension lorsque la pile est mise en décharge après un stockage prolongé. Ce phénomène se traduit tout d'abord par une chute instantanée de la tension de la pile au moment de la mise en décharge, suivie par une remontée plus ou moins rapide de la tension résultant d'une destruction de cette couche passivante. Ce phénomène est d'autant plus important que la couche passivante est plus épaisse, c'est à dire lorsqu'elle est formée pour une durée et une température de stockage élevées. De même, il est d'autant plus important que la densité de courant est grande. L'expérimentation à basse température ne fait qu'accentuer le phénomène de retard de montée en tension. Son existence a longtemps limité le développement de ces couples.

Ainsi que nous venons de le présenter sommairement, la passivation du lithium est un phénomène apparaissant dans tous les systèmes électrochimiques utilisant ce métal comme matériau anodique. Etant donnée l'importance des piles à cathode liquide qui permettent des densités de courant importantes dans une large gamme de température, cette thèse est consacrée à l'étude de la passivation du lithium dans les électrolytes à base de chlorure de thionyle.

Après une description sommaire des générateurs lithium/chlorure de thionyle, le chapitre I est consacré à un rappel des travaux déjà effectués sur le processus de passivation de ce métal alcalin. Cette étude de la littérature doit nous permettre de définir l'influence des additifs dans l'électrolyte sur le phénomène de retard de montée en tension.

Les conditions expérimentales d'étude sont présentées dans le chapitre II. L'étude morphologique des couches de passivation est effectuée à l'aide de la microscopie à balayage, tandis que les données cinétiques sont obtenues à partir de la spectroscopie d'impédance d'électrode.

Dans le chapitre III, nous exposons les différents résultats obtenus par l'étude des propriétés du système électrode/couche en éléments industriels. Dans le chapitre IV, nous analysons les propriétés morphologiques et cinétiques des couches passivantes formées au cours du stockage des électrodes de lithium dans différents électrolytes.

Le chapitre V est consacré à la description des propriétés cinétiques du système électrode/couche au cours de la polarisation anodique dans différents électrolytes.

Au cours de ces chapitres, nous définirons l'influence de certains additifs sur le retard de montée en tension, et plus généralement sur les propriétés cinétiques et morphologiques de la couche passivante. Enfin, nous proposerons des modèles de couche passivante pouvant rendre compte de ses propriétés au cours du stockage et de la polarisation anodique de l'électrode de lithium.

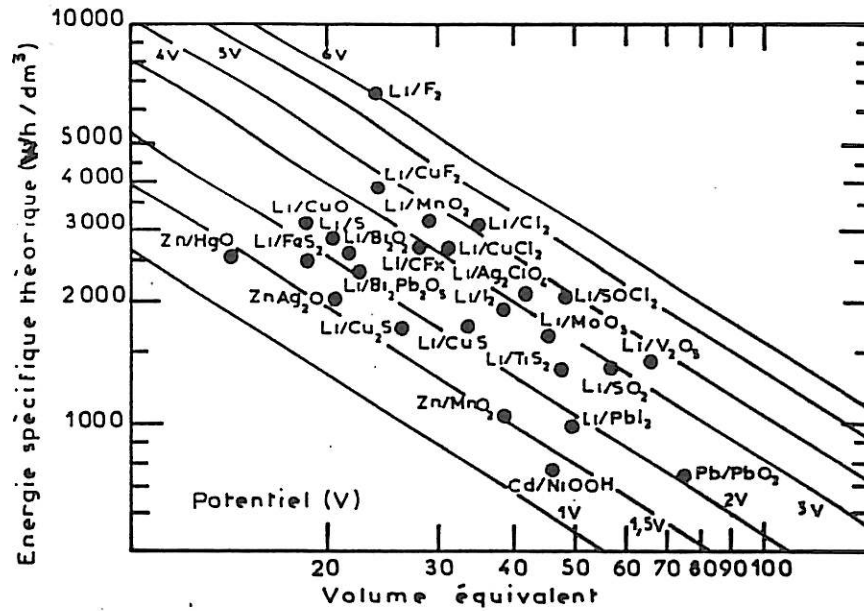


Figure 0.1: Effet de la différence d'électronégativité entre anode et cathode (mise en évidence par la tension de pile) et du volume équivalent (anode et cathode) sur l'énergie spécifique théorique de divers systèmes électrochimiques (d'après Gabano <2>).

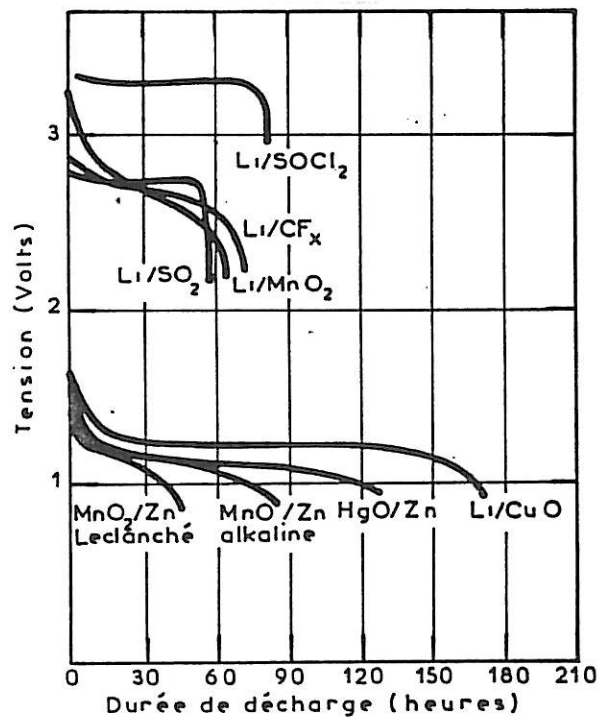


Figure 0.2: Courbes de décharge caractéristiques d'éléments AA utilisant divers couples à anode de lithium et comparées aux performances d'éléments AA à anode de zinc déchargées dans les mêmes conditions (20 mA) (d'après Gabano <2>)

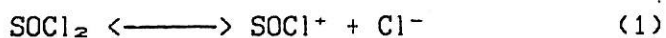
CHAPITRE I

EXAMEN DE LA LITTERATURE. POSITION DU PROBLEME

I.1 / LE GENERATEUR Li/SOCl₂

L'originalité de ces générateurs repose sur l'utilisation du chlorure de thionyle à la fois comme solvant d'électrolyte et matière active cathodique. Depuis 1970, date de la mise en évidence d'un tel concept (Gabano <1>), de nombreux éléments utilisant ce couple ont été fabriqués de part le monde (S.A.F.T., TADIRAN, G.T.E., ALTUS, HELLESENS, HITACHI, MAXWELL, SONNENSCHNEIN, etc.) pour des applications aussi diverses que la stimulation cardiaque, le maintien de mémoire de système électronique, les radiocommunications ou la propulsion de torpilles.

Compte tenu de ses propriétés physiques (moment dipolaire et constante diélectrique), SOCl₂ peut être considéré comme un solvant aprotique apolaire (voir annexe 2). Il se dissocie très légèrement suivant la réaction (1):



mais la conductivité du produit pur est faible

(3,5 10⁻⁹ Ω⁻¹ cm⁻¹ à 25°C) (Gmelin).

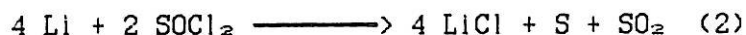
Pour en faire un électrolyte conducteur, on lui associe un sel de lithium, généralement du tétrachloroaluminate de lithium (LiAlCl_4) qui résulte de la neutralisation d'un acide de Lewis (AlCl_3) par une base de Lewis (LiCl). Ce sel soluble dans le solvant jusqu'à 4M/l permet d'obtenir un maximum de conductivité ($20 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 25°C) pour une concentration proche de 1,8M/l (Auborn).

Le principe de fonctionnement d'un générateur est résumé sur la figure I.1 dans laquelle l'anode est une électrode massive de lithium et le collecteur cathodique est constitué par du carbone poreux (noir d'acétylène).

Le système électrochimique utilisé est le suivant:

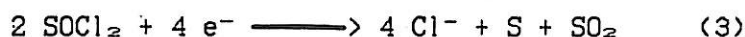


La réaction globale (2) de décharge communément admise peut s'écrire de la façon suivante (Bayley) (Beketaeva) (Bowden) (Chua) (Dey <1>) (Gabano <1>):



L'énergie libre de cette réaction est de -84 kCal/mole et la f.e.m. théorique de 3,66 volts (Godshall). Cette réaction se développe également sur l'électrode de lithium et conduit à la formation de la couche passivante de LiCl dont l'étude sera développée dans un paragraphe ultérieur.

En étudiant les réactions intervenant sur le collecteur cathodique, il a été montré que SOCl_2 se réduit globalement selon la demi-réaction de pile (3):



Cette réaction s'effectue sur un collecteur constitué d'environ 80% de noir d'acétylène. Les ions chlorure produits précipitent sous forme de chlorure de lithium dans les pores du collecteur. L'insolubilité de ce composé dans l'électrolyte entraîne au cours de la décharge un colmatage et en conséquence une augmentation de la polarisation cathodique.

Le chlorure de thionyle étant consommé au cours de la décharge, il s'ensuit une augmentation continue de la concentration en sel et en produits de réduction (S et SO_2) dans l'électrolyte, provoquant une évolution de ses propriétés (viscosité, conductivité, etc.) au cours de la décharge. Le soufre formé se dépose également dans le collecteur mais peut, compte tenu de sa solubilité non nulle dans l'électrolyte, diffuser dans tout l'élément et précipiter le cas échéant en dehors du collecteur (Vallin). L'anhydride sulfureux est soluble dans l'électrolyte en quantité importante, notamment en raison de la formation de solvates stables $\text{Li}^+(\text{SO}_2)(\text{SOCl}_2)$ et $\text{Li}^+(\text{SO}_2)_3$ (Bedfer).

Afin d'améliorer les performances du collecteur carboné, notamment la possibilité de catalyser la réduction électrochimique du chlorure de thionyle, de nombreuses études ont été réalisées (Behl <1>, <2>) (Dey <4>) (Dimasi) (Doddapaneni <1>, <2>) (Klinedinst <1>, <2>) (Szpak).

De nombreux travaux ont également porté sur la caractérisation des intermédiaires de réaction afin de déterminer avec précision les mécanismes réactionnels (Abraham) (Bowden) (Venkatasety) et mettre en évidence la présence éventuelle d'espèces instables dont la décomposition spontanée pourrait intervenir dans les problèmes de sécurité (Dalleck) (Dampier) (Istone) (Salmon) (Williams).

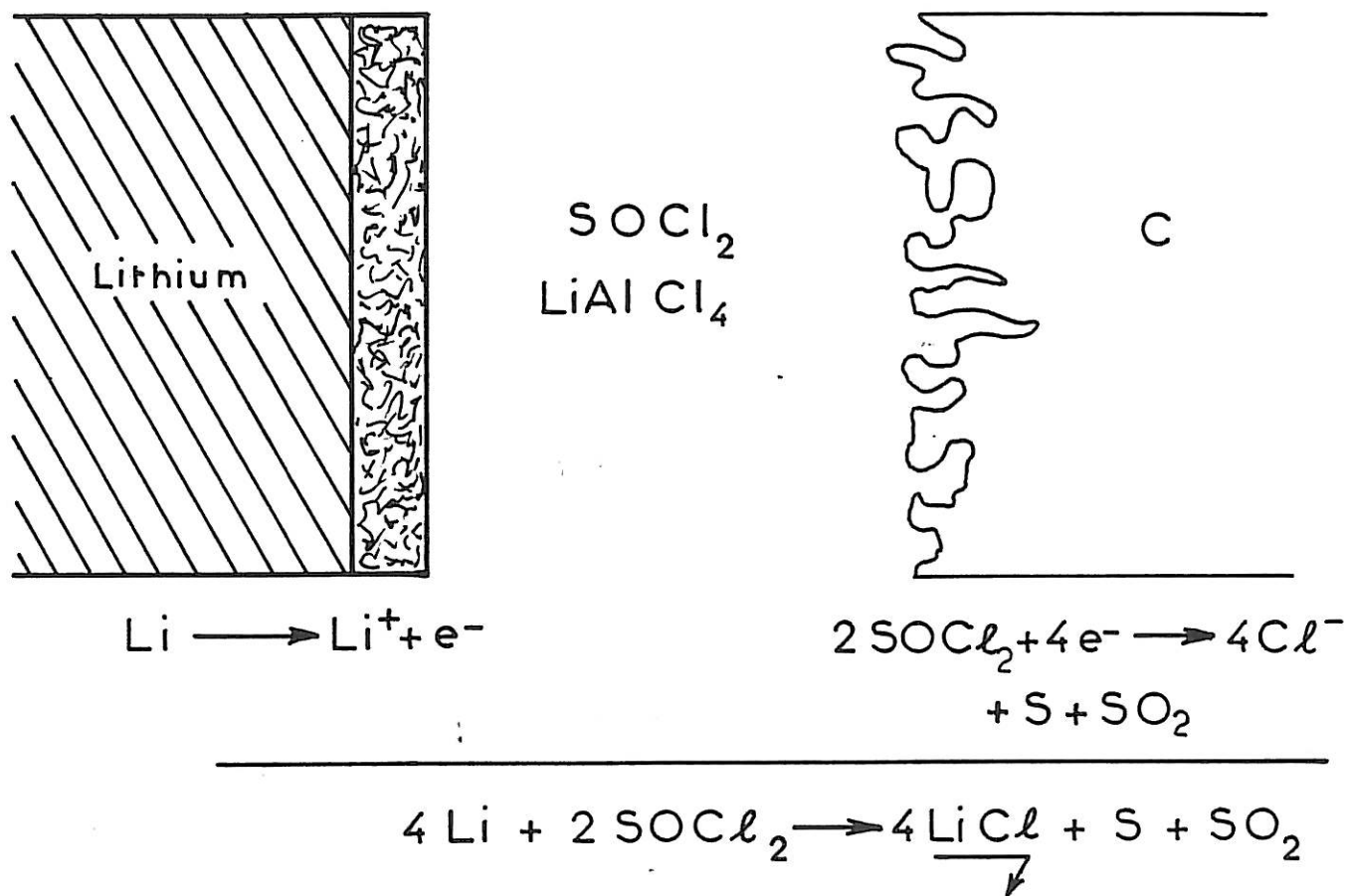


Figure I.1: Schéma de principe d'un générateur Li/SOCl₂

I.2 / ETUDE DE LA PASSIVATION DU LITHIUM

Une réaction électrochimique identique à la réaction (2), qui se produit au contact de l'anode de lithium, se trouve à l'origine de la passivation de ce métal alcalin. Cette réaction provoque la formation de la couche de chlorure de lithium qui est un produit insoluble dans l'électrolyte. L'étude de cette couche passivante se développant sur la surface du lithium au contact de chlorure de thionyle a fait l'objet de nombreuses publications. En effet, la connaissance de ses propriétés morphologiques et cinétiques est nécessaire, car celles-ci conditionnent à la fois le phénomène de retard de montée en tension, mais aussi la conservation de capacité dans un élément industriel devant parfois attendre plusieurs années avant d'être utilisé.

Les principales méthodes utilisées pour étudier la couche passivante sont, d'une part les méthodes d'observation par la microscopie à balayage et analyse RX, et d'autre part des méthodes électrochimiques (mesures galvanostatiques impulsionnelles ou mesure de l'impédance sous courant alternatif). Pour une présentation simplifiée, les résultats de la littérature obtenus par les deux méthodes ont été présentés séparément.

I.2.1 / Etude morphologique de la couche passivante

La microscopie à balayage permet principalement de déterminer la morphologie et l'épaisseur réelle de la couche. Elle fournit également des informations sur la composition de la couche par l'intermédiaire d'appareils d'analyse intégrés à la chambre d'observation.

Dans le cadre des études entreprises sur la passivation du lithium dans le chlorure de thionyle, cette technique a été utilisée pour mesurer l'épaisseur des dépôts (Babai) (Dey <6>) (Peled <6>) ou pour vérifier l'effet des additifs sur leur morphologie (Bressan) (Chua) (Dey <5>) (Fleischer <1>, <2>).

La couche de chlorure de lithium apparaît généralement constituée de cristaux cubiques dont la taille et le nombre augmentent avec la température de stockage (Babai) (Dey <1>) (Fleischer <1>). L'épaisseur de la couche augmente également en fonction de la durée et de la température de stockage (5 μm après 13 jours à 25°C et 50 μm après 15 jours à 70°C) (Dey <1>) (Babai), mais aussi sa cristallinité ou porosité apparente (Babai). L'analyse de la surface par fluorescence X révèle la présence de chlore exclusivement, attribué à du chlorure de lithium considéré ainsi comme seul constituant de la couche (Dey). Quel que soit l'électrolyte de passivation, on ne retrouve aucune trace de celui-ci (LiAlCl_4) dans la masse cristalline. Il en est de même des produits de la réduction S et SO_2 qui sont solubles dans l'électrolyte.

Lorsque des additifs sont présents dans l'électrolyte, des modifications de la structure des couches sont observées. Par exemple, la présence de SO_2 provoque une diminution de la taille des

cristaux (Dey <1>) (Babai). L'utilisation d'électrolyte à base de $\text{NbCl}_5/\text{Li}_2\text{S}$ conduit à des couches moins denses et de morphologie différente de celles observées pour des couches formées dans un électrolyte à base de LiAlCl_4 uniquement (Fleischer <2>). Si des additifs du type polycyanoacrylate sont employés, les cristaux cubiques sont remplacés par des cristaux de forme irrégulière très dispersés sur la surface. Dans ce cas, les auteurs estiment que le dépôt présente une structure spongieuse lorsque la passivation est effectuée à 70°C (Fleischer <1>).

I.2.2 / Etude de la cinétique

du système électrode/couche

I.2.2 a) Le retard de montée en tension

La présence sur l'anode d'une couche passivante constituée essentiellement de LiCl (Dey <2>, <6>) entraîne le phénomène de retard de montée en tension lors d'une polarisation anodique, qui est illustré sur la figure I.2. Il se manifeste de deux manières; la première (courbe a) consiste en une brusque chute de tension relativement faible de l'ordre de 200 à 500 mV suivie d'une remontée en quelques secondes à la tension de décharge (cas d'un stockage court à température ambiante); la seconde (courbe b) débute comme la première mais comprend ensuite une seconde chute de tension qui peut atteindre plusieurs volts. La remontée en tension peut être

retardée pendant plusieurs heures. Ce genre de comportement est observé après un stockage prolongé à haute température (70°C) et semble d'autant plus important que la température de mesure est faible et la densité de courant élevée. La première chute de tension est attribuée à la chute ohmique due à une couche primaire compacte sur le lithium, la seconde proviendrait de limitations diffusionnelles dans une couche poreuse surmontant la couche primaire. La remontée en tension obtenue par la suite résulterait d'une dégradation de l'ensemble de la couche passivante (Peled <2>) (Holleck). Nous examinerons dans un paragraphe particulier les différentes méthodes mentionnées dans la littérature pour réduire ce phénomène.

I.2.2 b) Les paramètres cinétiques

La plupart des études ont été menées à l'aide de méthodes galvanostatiques impulsionnelles pour déterminer les paramètres de la couche (Peled <1>, <2>, <3>) (Moshtev) (Holleck). Ces études ne portent souvent que sur des durées de passivation limitées à quelques heures ou quelques jours. Ceci est principalement dû à la difficulté d'effectuer ces manipulations tout en conservant l'intégralité du SOCl_2 dont la tension de vapeur à la température ambiante est élevée. Peu d'études portant sur des durées de plusieurs semaines ont été faites sur ce sujet, en dehors de celles à caractère plus appliqué utilisant des éléments industriels (Bowden <2>) (Chua) (Dey <5>, <6>).

Bien que la technique de mesure des impédances sous courant alternatif ait été rarement utilisée, on peut cependant relever les travaux de Philipps (Philipps), de Hughes (Hughes) et de Mogensen (Mogensen) consacrés à des investigations sur éléments industriels.

Pour de faibles valeurs de la surtension, Peled a montré l'existence d'une relation linéaire entre le courant et la surtension (Peled <6>). Pour de fortes valeurs de la surtension, une relation proportionnelle au logarithme du courant est observée (Moshtev).

La présence de la couche passivante est révélée par spectroscopie d'impédance par une boucle capacitive unique dans le plan complexe, dans tout le domaine de fréquence étudié (Peled <3>). Dans certains cas, Phillipps montre que les diagrammes d'impédance comportent deux boucles capacitatives. La résistance de polarisation pourrait être la somme de deux termes, une résistance caractérisant la couche primaire, et une résistance associée à l'interface couche/électrolyte. Mogensen a remarqué que les diagrammes d'impédance sont caractéristiques de l'électrolyte utilisé. Par exemple, avec un électrolyte SOCl_2 , LiAlCl_4 1,8 M/l, les diagrammes comportent une seule boucle capacitive. Avec un électrolyte SOCl_2 , LiAlCl_4 1,2 M contenant 0,6 M/l du complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$, une boucle capacitive supplémentaire apparaît dans le domaine des basses fréquences (Mogensen).

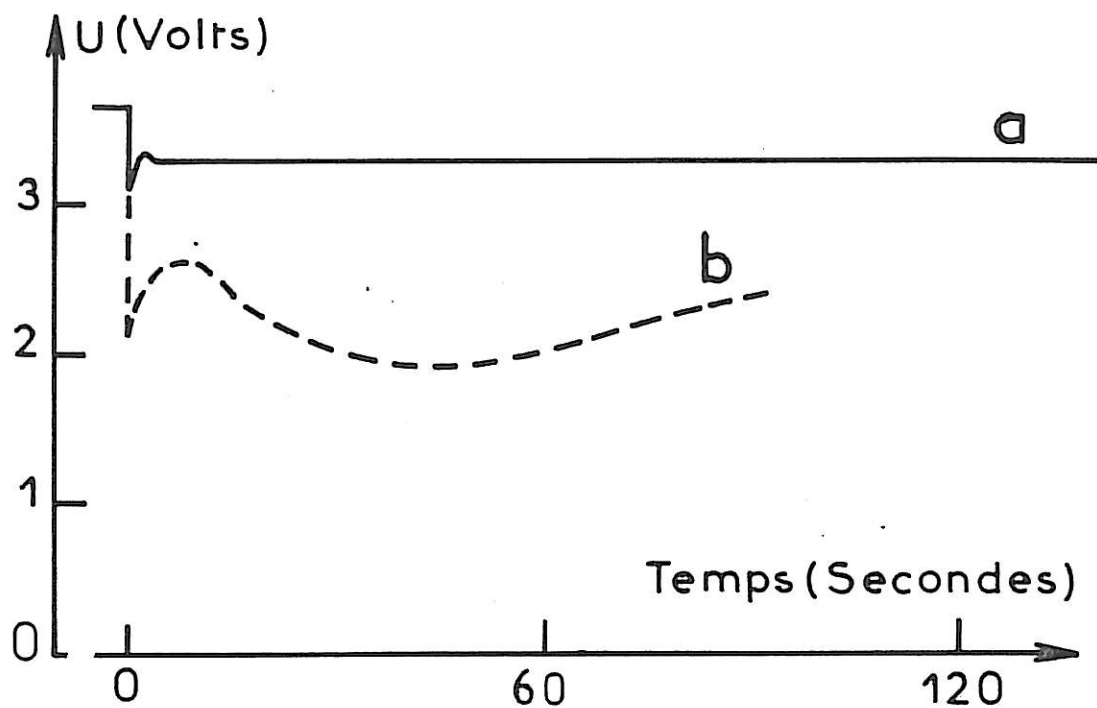


Figure I.2: Exemple de retard de montée en tension pour des piles Li/SOCl_2 .

Courbe a: Après un stockage court à température ambiante

Courbe b: Après un stockage prolongé à 70°C .

I.3 / ANALYSE DES MODELES DE COUCHE PASSIVANTE

Quelques travaux ont permis la présentation de différents modèles de couche passivante (Peled <1>) (Moshtev) (Holleck) que nous allons examiner en détail. Cette couche est considérée comme un interphase entre l'électrode et l'électrolyte. Ses propriétés générales sont celles d'un électrolyte solide dont la composition et la structure sont à déterminer.

I.3.1 / Modèle de l'interphase électrolyte solide

Développé par Peled dès 1975 (Peled <4>), le modèle de l'interphase électrolyte solide SEI (en anglais Solid-electrolyte Interphase) est appliqué aux couches passivantes se formant sur un métal alcalin ou alcalino-terreux au contact d'un électrolyte inorganique. Dans le cas où le solvant d'électrolyte est le chlorure de thionyle, ce modèle a souvent été utilisé pour expliquer les propriétés de la couche passivante formée de chlorure de lithium.

Peled a initialement considéré que la couche passivante est constituée par une couche compacte possédant les propriétés d'un électrolyte solide conducteur ionique par Li^+ ($t^+=1$) et isolant électronique. Dans tous les processus se développant dans le système électrode/couche, l'étape limitante serait due au transport ionique à travers la couche constituée par l'électrolyte solide. Le système peut alors être présenté de façon schématique sur la figure I.3. Le circuit électrique équivalent de ce système est réduit au circuit résistance/capacité déterminé par les propriétés résistive et

diélectrique de la couche passivante. Les mesures effectuées sur des électrodes de lithium après séjour dans un électrolyte au chlorure de thionyle ont permis de déterminer des capacités C_{SEI} de l'ordre du $\mu F/cm^2$ et des résistances R_{SEI} de l'ordre du $k \Omega cm^2$ (Peled <2>).

En considérant la couche comme un électrolyte solide de constante diélectrique connue (10,6 dans le cas du chlorure de lithium), la mesure de la capacité conduit à la détermination de l'épaisseur de la couche. La mesure de la résistance et la connaissance de l'épaisseur conduisent à la détermination de la résistivité de la couche. Ce modèle permet de déterminer une épaisseur de couche passivante d'environ $0,1 \mu m$ après 1 mois de stockage à température ambiante et une résistivité de l'ordre de $10^8 \Omega .cm$ (Peled <5>) (Schlaikjer).

A partir de l'équation régissant la migration ionique dans les solides, les auteurs ont montré la validité de leur modèle dans les cas limites de polarisation. Les hypothèses sur lesquelles repose le modèle SEI ne prennent en compte que les variations de C_{SEI} et R_{SEI} en fonction de l'épaisseur. Ces deux paramètres étant respectivement des fonctions croissante et décroissante de l'épaisseur, les dimensions de la boucle devraient évoluer de telle manière que la constante de temps du circuit R/C reste constante, si la résistivité et la constante diélectrique sont elles mêmes constantes. En fait, l'utilisation du modèle conduit à supposer que la résistivité augmente avec le temps de stockage (Peled <2>). Par ailleurs, les épaisseurs déduites par l'utilisation du modèle ($0,1 \mu m$) sont très éloignées de celles déterminées par Dey ($30 \mu m$) à partir d'observation au microscope à balayage après une durée de passivation

comparable. Il apparaît donc que ce modèle ne permet pas de déterminer de façon satisfaisante les caractéristiques de la couche.

I.3.2 / Autres modèles d'interphases stratifiés

Dans une étude plus récente, Peled a tenté d'améliorer le modèle SEI en proposant deux sous-couches: une couche primaire compacte de faible épaisseur à l'origine des phénomènes observés, l'autre couche secondaire poreuse et de grande épaisseur dont les effets sur la cinétique de l'électrode sont mal connus.

Certains auteurs (Moshtev) (Holleck) ont étudié la passivation dès l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte à l'aide de méthodes galvanostatiques impulsionnelles. L'étude des variations de $1/C$ en fonction de R montrent l'existence de deux portions de droites distinctes. A partir de ces observations et après des expérimentations limitées à quelques heures, chacun des auteurs propose des modèles différents qui restent très descriptifs.

Pour Moshtev, le changement de pente traduit le remplacement de la couche de contamination d'oxyde présent à la surface par une couche de passivation de chlorure de lithium. Suivant cette hypothèse, le phénomène observé par la suite mettrait en évidence une évolution de la cinétique de passivation et de l'accroissement en épaisseur de la sous-couche primaire.

Pour Holleck et coll., la pente initiale a été attribuée à la formation d'une couche primaire. Après avoir atteint une épaisseur définitive, l'évolution différente de $1/C$ en fonction de R traduirait le recouvrement de la couche primaire par une couche secondaire plus

compacte et mieux ordonnée (Holleck). Les auteurs mettent en évidence une résistivité faible lors de la coupe de l'électrode dans l'électrolyte ($2,5 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}$) et des valeurs plus élevées au cours du stockage ($30 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}$). Ces résultats conduisent les auteurs à considérer que la couche passivante est constituée de la superposition de trois sous-couches de structure différente : une couche primaire poreuse dont la microporosité intervient le long des joints de grains, une couche secondaire plus compacte donc mieux structurée que la précédente, et enfin une couche tertiaire périphérique essentiellement poreuse et constituée de cristaux formés par dissolution/cristallisation de la couche sous-jacente. Cette dernière couche n'aurait aucune influence sur la cinétique électrochimique. Comme dans le cas du modèle SEI, ces modèles d'interphases stratifiés ne permettent pas de déterminer en raison de leur complexité les propriétés de la couche passivante à partir de l'analyse des diagrammes d'impédance d'électrode.

De l'ensemble de ces travaux, il apparaît que la couche passivante ne se limite pas simplement à une interphase de moins d'un dixième de micron d'épaisseur. L'étude de la coupe transversale de la couche, formée pendant plusieurs jours dans un électrolyte, a montré que son épaisseur pouvait atteindre plusieurs dizaines de microns, et était d'autant plus importante que la température de stockage était plus élevée (Dey <1>). Dans ces conditions, il est généralement admis que la couche passivante est constituée par une mince couche primaire compacte surmontée d'une couche épaisse poreuse (Peled <2>) (Moshtev) (Holleck) (Hermann).

La croissance continue de la couche résulte certainement d'une corrosion électrochimique du lithium, et par conséquent, d'une

réduction du chlorure de thionyle. La couche poreuse doit donc croître aux dépens de la couche primaire par dissolution/cristallisation de celle-ci (Moshtev) (Holleck) (Hermann).

Si la couche primaire était un pur électrolyte solide, la corrosion de l'anode s'arrêterait sitôt le recouvrement total de l'électrode par la couche. Ainsi que le montrent les études microcalorimétriques et les observations par microscopie, la croissance de la couche ne ralentit en fait qu'assez lentement. Il faut donc admettre que la couche comporte des défauts de structure permettant une conduction électronique (électrons ou trous), la surface présentant ainsi des zones anodiques et des zones cathodiques sur lesquelles la réduction du chlorure de thionyle peut intervenir.

La vitesse de croissance de la couche a été étudiée en postulant une limitation du phénomène par la migration de Li^+ ou encore par la migration d'électrons à travers l'électrolyte solide (Peled <1>). Le modèle dérivé de celui utilisé pour l'étude de la croissance des couches d'oxyde met en évidence une loi de croissance parabolique dans les deux cas de limitations envisagés. L'expérience montre que cette loi n'est qu'imparfaitement vérifiée. L'hypothèse de l'existence d'une couche poreuse en contact avec l'électrolyte a déterminé certains auteurs à considérer des réactions supplémentaires, par exemple une réaction de dissolution (Hermann) (Holleck), voire même une réaction de recristallisation (Moshtev). Dans ces conditions, l'évolution de l'épaisseur de couche en fonction du temps ne peut faire l'objet d'une étude théorique, puisqu'elle provient de combinaisons complexes des lois caractéristiques des phénomènes de cristallisation et de dissolution.

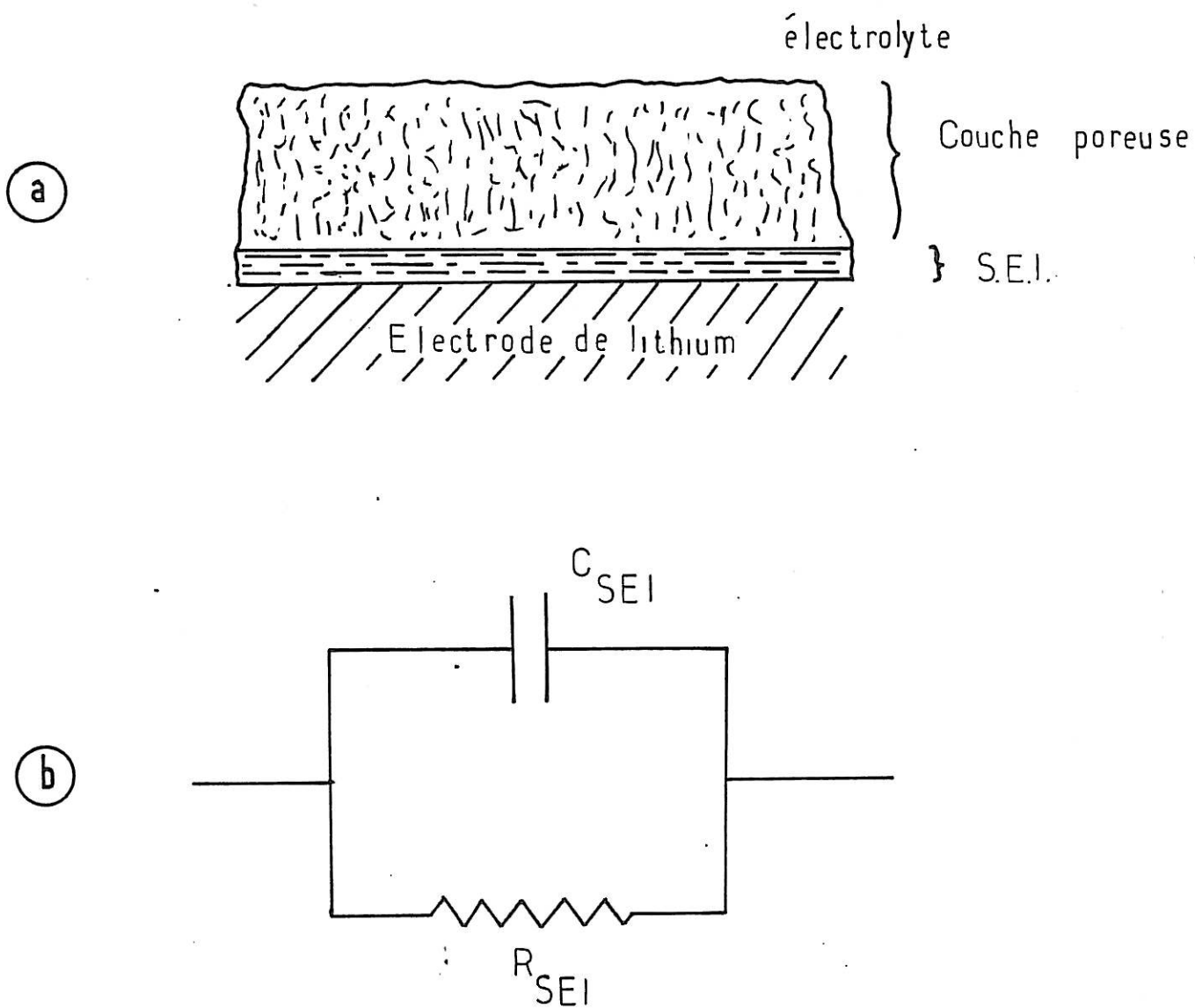


Figure I.3: Modèle de l'interphase électrolyte solide

a / Modélisation de la couche passivante

b / Circuit électrique équivalent

de la sous-couche compacte

I.4 / DONNEES ACTUELLES

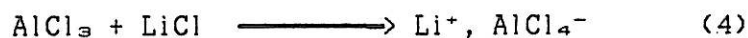
SUR LA REDUCTION DU RETARD DE MONTEE EN TENSION

Pour tenter de réduire le phénomène de retard de montée en tension, de nombreux travaux ont été effectués mais les méthodes généralement utilisées restent le plus souvent empiriques. La principale voie explorée consiste à changer la composition de l'électrolyte en supposant que la modification de structure et composition de la couche passivante qui en résulte peut perturber le phénomène. Parmi les multiples facteurs susceptibles d'influencer les propriétés de la couche et le retard de montée en tension, on peut noter ces deux principaux:

- Changement des sels d'électrolytes
- Utilisation d'additifs et de revêtements protecteurs

I.4.1 / Les sels électrolytiques.

L'électrolyte le plus utilisé est le tétrachloroaluminate de lithium qui résulte de la réaction de neutralisation du chlorure d'aluminium (AlCl_3), acide de Lewis, par une base de Lewis, le chlorure de lithium (LiCl). La synthèse se fait par réaction en solution dans le chlorure de thionyle suivant la réaction (4):



Dans ce milieu où la plupart des réactions font intervenir un échange d'ion chlorure, il est possible de définir une échelle de

chloroacidité caractérisée par un $pCl = -\log (Cl^-)$ (Mazière) (Bressan <2>) (Petit). Si lors de la synthèse de $LiAlCl_4$, il subsiste un excès de $AlCl_3$, le pCl de la solution sera élevé. Dans ces conditions, la solution sera considérée comme acide. Dans cette optique, il apparaît que les composés suivants peuvent se classer en fonction de leur acidité:



Des solutions acides ont été étudiées pour limiter la passivation du lithium (Schlaikjer) (Mogensen) et la polarisation cathodique (Schlaikjer) (Petit). Leur emploi permet en effet d'améliorer les performances du collecteur par dissolution du $LiCl$ qui s'y forme, mais provoque également une consommation du $LiCl$ constituant la couche passivante.

Le remplacement de $AlCl_3$ par d'autres acides de Lewis comme $GaCl_3$, PCl_5 , $FeCl_3$, $InCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ (Bowden <2>) ou $NbCl_5$ (Fleisher <2>) a été envisagé. D'autres sels du type clovoborate ($Li_2B_{10}Cl_{10}$ et $Li_2B_{12}Cl_{12}$) (Dey <5>) (Schlaikjer) ont également été utilisés, mais ces derniers se sont révélés trop complexes à synthétiser et trop chers pour être pratiquement employés.

L'emploi de sels résultant de la combinaison de solutés comme Li_2O ou Li_2CO_3 avec des acides de Lewis tels que $AlCl_3$, $SbCl_5$, WCl_6 , $NbCl_5$, $SiCl_4$, PCl_5 ou BCl_3 a été préconisé par Bressan (Bressan <1>). De l'ensemble de ces produits, seul le binaire $AlCl_3/Li_2CO_3$ a pu être utilisé pour des raisons de facilité et de sécurité de mise en oeuvre. Cette solution demeure cependant insuffisante pour résoudre de façon tout à fait satisfaisante le retard de montée en tension.

I.4.2 / les additifs et les revêtements protecteurs

L'anhydride sulfureux qui est un produit de décomposition de SOCl_2 est l'un des additifs le plus souvent utilisé. Il a été observé que son efficacité dépendait du rapport $\text{SO}_2/\text{LiAlCl}_4$.

L'effet a pu être attribué à une modification des propriétés de la couche passivante selon l'acidité du milieu, elle-même fonction de la quantité de SO_2 (Chua).

L'anhydride sulfureux a également été mis en évidence lors de la préparation de sel par neutralisation d'un acide de Lewis (AlCl_3) par une base telle que Li_2O (Gabano <3>) ou lors de l'utilisation de clovoborates (Chen). Il a été proposé comme explication de l'effet bénéfique attribué à ces sels.

Divers additifs organiques ont été testés pour diminuer la passivation du lithium. Il s'agit de polymères à base de alkyl2-cyanoacrylate (Fleischer <1>, <3>) (Catanzarite), de polymères vinyliques (T.Kalnoki-kis) ou de résines polysulfonées (Okamura). Ces polymères sont appliqués directement sur l'anode ou simplement dissous dans l'électrolyte avant son emploi. L'action de ces produits est attribuée à une limitation de la vitesse de croissance de la couche, mais aussi à une modification de sa morphologie (N.A.Fleischer <1>). Ils ne suffisent pas pour éliminer totalement le retard de montée de tension et sont souvent dégradés par le chlorure de thionyle.

I.5 / BUT DE LA THESE

L'étude des travaux de la littérature a montré que la passivation du lithium est un phénomène particulièrement complexe. Les modèles de couche passivante ne permettent guère de rendre compte des propriétés morphologiques et cinétiques du système électrode/couche. Par ailleurs, le phénomène de retard de montée en tension n'a pu être éliminé de façon efficace par les méthodes proposées dans la littérature.

Nous nous proposons d'étudier l'influence sur les propriétés de la couche passivante de deux additifs: l'un classique connu dans la littérature l'anhydride sulfureux (SO_2), l'autre qui a fait l'objet d'une étude toute particulière aux laboratoires de la SAFT, le tétrachlorosulfatoaluminate de lithium $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ en abrégé TCSAL. Ces deux additifs ont été ajoutés séparément puis conjointement à un électrolyte de référence utilisant SOCl_2 comme solvant et LiAlCl_4 comme soluté.

Une étude préalable avec des éléments industriels sera effectuée dans le but de montrer l'intérêt pratique des additifs choisis sur la réduction du retard de montée en tension. Une étude plus fondamentale de la passivation du lithium sera menée à la fois par microscopie à balayage et par spectroscopie d'impédance d'électrode. L'expérimentation sera faite aussi bien à l'équilibre en fonction du temps de stockage que sous polarisation anodique à l'état stationnaire. La confrontation des résultats devra nous permettre de présenter des modèles rendant compte des propriétés cinétiques et morphologiques de la couche passivante.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1 / PREPARATION DES ELECTROLYTES

Cette étude sur la passivation du lithium dans le chlorure de thionyle a été réalisée avec quatre électrolytes différents dont les compositions sont les suivantes:

(a)- SOCl_2 , LiAlCl_4 1,35 M/l

dit électrolyte "de référence" (sans additif)

(b)- SOCl_2 , LiAlCl_4 1,35 M/l + SO_2 0,5 M/l

dit électrolyte "de référence + SO_2 "

(c)- SOCl_2 , LiAlCl_4 1,35 M/l + $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ 0,017 M/l

dit électrolyte "de référence + TCSAL"

(d)- SOCl_2 , LiAlCl_4 1,35 M/l + SO_2 1,35 M/l

+ $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ 0,017 M/l

dit électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

Le mode de préparation de ces électrolytes est donné dans la suite de ce paragraphe. On trouvera en annexe le mode opératoire de préparation de l'additif TCSAL (annexe A.4) ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour contrôler et caractériser les différents électrolytes.

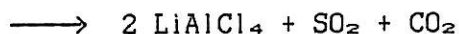
II.1 a / Electrolyte "de référence"

Cet électrolyte est préparé par dissolution dans le chlorure de thionyle (Bayer) du chlorure d'aluminium, AlCl_3 (Fluka qualité puriss), neutralisé ensuite par du chlorure de lithium (Fluka qualité puriss). Un léger excès de LiCl est ajouté (environ 5%) afin que la neutralisation soit certaine.

Avant son emploi, le chlorure de lithium est déshydraté sous vide à 200°C pendant 24 heures. Cependant cette déshydratation n'est pas complète et induit la formation dans le milieu de composés tels que AlCl_3OH et HCl . Ceux-ci sont éliminés par chauffage de l'électrolyte sous reflux pendant plusieurs heures.

II.1 b / Electrolyte "de référence + SO_2 "

Pour préparer cet électrolyte, une voie de synthèse particulière a été utilisée. Pour cela, on emploie, à la place du chlorure de lithium, du carbonate de lithium qui réagit avec SOCl_2 et AlCl_3 selon la réaction :



On a ainsi formation directe dans le milieu du tétrachloroaluminate de lithium et génération in situ de l'anhydride sulfureux. Moins hygroscopique que le chlorure de lithium, le carbonate de lithium simplifie le processus de synthèse de l'électrolyte en évitant en particulier la production de composés hydroxylés et de gaz chlorhydrique.

Pour accélérer la réaction, la préparation de l'électrolyte est réalisée à 70°C sous reflux. La température du réfrigérant est de -20°C, ce qui permet l'élimination du CO_2 (insoluble dans le milieu) et le maintien en solution de la majeure partie du SO_2 formé (environ 75%). La composition finale d'un tel électrolyte est la suivante: SOCl_2 , LiAlCl_4 1,35 M/l, SO_2 0,5 M/l.

II.1 c / Electrolyte "de référence + TCSAL"

Cet électrolyte est fabriqué en ajoutant à l'électrolyte de référence la quantité voulue de $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ qui est légèrement soluble dans le chlorure de thionyle (jusqu'à 1% en poids).

II.1 d / Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

L'électrolyte est préparé en ajoutant à l'électrolyte contenant 0,5 M/l de SO_2 la quantité requise de TCSAL pour que la concentration soit de 0,017 M/l.

II.2 / METHODES D'ETUDES DES ELEMENTS INDUSTRIELS

Les éléments utilisés sont de fabrication courante à la S.A.F.T.. Ce sont des piles de 3,6 V qui sont commercialisées depuis 1980 et dont les applications les plus courantes sont le maintien de mémoire pour circuits électroniques et les radiocommunications.

Deux types d'éléments ont été utilisés.

- des piles de module "AA"
- des piles de module "C"

Ces éléments diffèrent à la fois par leur taille et leur conception technologique. Les éléments de module "AA" correspondent en dimension à l'élément R6 du couple salin Zn/MnO_2 . La surface de lithium exposée à l'électrolyte est faible afin de limiter l'autodécharge. Leur utilisation est limitée à des courants maximum d'environ 50 mA (5mA/cm^2). Les éléments de module "C" sont de dimensions plus importantes et correspondent aux éléments R14 pour le couple salin Zn/MnO_2 . Ces piles destinées à des applications de fortes puissances utilisent une technologie dite "spiralée" qui permet une augmentation considérable de la surface des électrodes afin d'accéder au meilleur compromis entre puissance délivrée, autodécharge et sécurité d'utilisation. Leur capacité est d'environ 3,5 Ah pour un courant de décharge de 450 mA (5 mA/cm^2).

Une description sommaire de chacun de ces modules est donnée dans les paragraphes suivants.

II.2.1 / Description des modules d'essai

a) Module "AA"

Le plan d'un tel générateur est donné sur la figure II.1. Il comprend une anode de lithium constituée de deux demi-coquilles ($S = 10 \text{ cm}^2$), un séparateur en fibre de verre et un collecteur cathodique externe constitué de noir d'acétylène. Le volume d'électrolyte est de $3,4 \text{ cm}^3$. Le collecteur cathodique est au contact du godet en inox. Le lithium est connecté au pion central d'une traversée verre/métal via un ressort en inox qui permet également le maintien d'un espace inter-électrode à peu près constant au cours de la décharge. La jonction traversée verre/métal godet est rendue étanche par soudure micro-plasma. La concentricité de l'ensemble du module fait que l'on parle d'une pile à technologie "bobin" (terme anglo-saxon).

b) Module "C"

La figure II.2 représente une coupe transversale de ce générateur. La technologie "spiralee" employée consiste en un enroulement sur lui même d'un bobinage constitué d'une anode de lithium ($L=320 \text{ mm}$; $H=145 \text{ mm}$; $e=0,6 \text{ mm}$), d'un séparateur en fibre de verre et d'un collecteur cathodique comprenant un mélange à base de noir d'acétylène déposé sur une grille de nickel ($L=320 \text{ mm}$; $H=222 \text{ mm}$; $e=0,9 \text{ mm}$). L'élément contient 13 cm^3 d'électrolyte.

II.2.2 / Mesures électriques

L'impédance des piles est mesurée à courant nul sous fréquence fixe (40 Hz) et à 20°C (impédancemètre Faure). Cette mesure permet de contrôler et de comparer la résistance interne des éléments.

Le retard de montée en tension est mesuré sous montage galvanostatique à l'aide d'un enregistreur (Linseis 2060) (temps de réponse de 0,3 s). Pour les modules "AA", le montage fait intervenir une résistance de $57\ \Omega$ ($i = 5\ \text{mA/cm}^2$) et la mesure est effectuée pendant 1 minute. Pour les piles de module "C", cette mesure est effectuée sous courant constant de 0,58 A ($6,3\ \text{mA/cm}^2$) pendant deux minutes.

II.2.3 / Mesures microcalorimétriques

Les générateurs électrochimiques sont le siège de réactions d'autodécharge conduisant à une dégradation de leurs performances. Ces réactions peuvent être aussi bien une décomposition du solvant qu'une corrosion anodique ou d'autres réactions secondaires. Toutes ces réactions se développent en produisant un certain dégagement de chaleur qui peut être déterminé par une mesure du flux de chaleur émis (dQ/dt). Cette mesure permet de suivre l'évolution de ces réactions au cours du temps de stockage ou au cours de la décharge.

La conservation de capacité étant l'un des principaux avantages des couples à anode de lithium, la mesure du faible flux de chaleur émis par ces générateurs est très souvent utilisée. Dans le cas des piles à anode de lithium utilisant le chlorure de thionyle comme matière active cathodique, il a été montré que le flux de chaleur mesuré provenait essentiellement de la corrosion de l'anode de lithium par le chlorure de thionyle (Patel). L'évolution du flux au cours du temps traduit la formation de la couche passivante de LiCl . Ce flux est très important sitôt le remplissage des éléments et diminue progressivement au fur et à mesure de l'élaboration de la couche passivante.

Il est souvent primordial de vérifier que la présence d'additifs dans l'électrolyte n'induit pas une autodécharge anormale de l'anode de lithium. Nous avons donc évalué le flux de chaleur émis en effectuant des mesures à 20°C sur les éléments industriels à l'aide d'un microcalorimètre (TRONAC modèle 350).

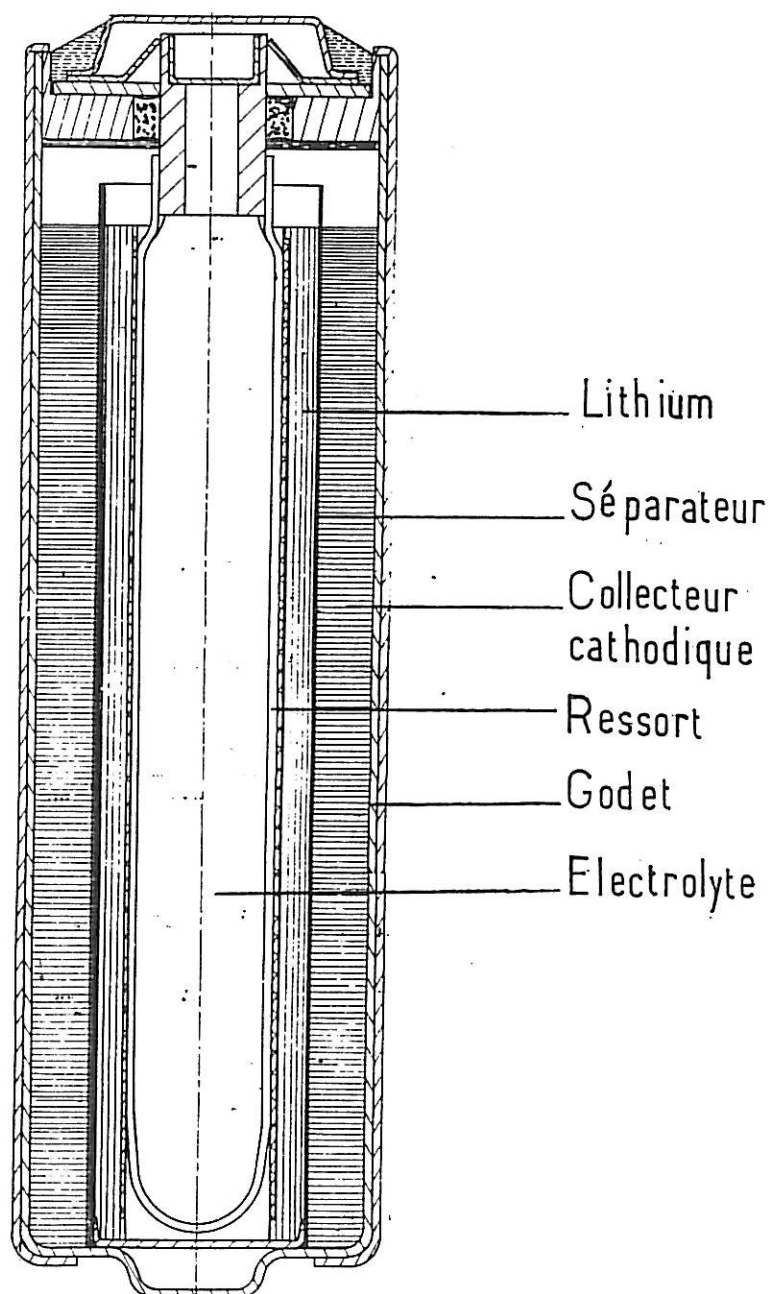


Figure II.1: Élément Li/SOCl₂ module AA

(Coupe longitudinale)

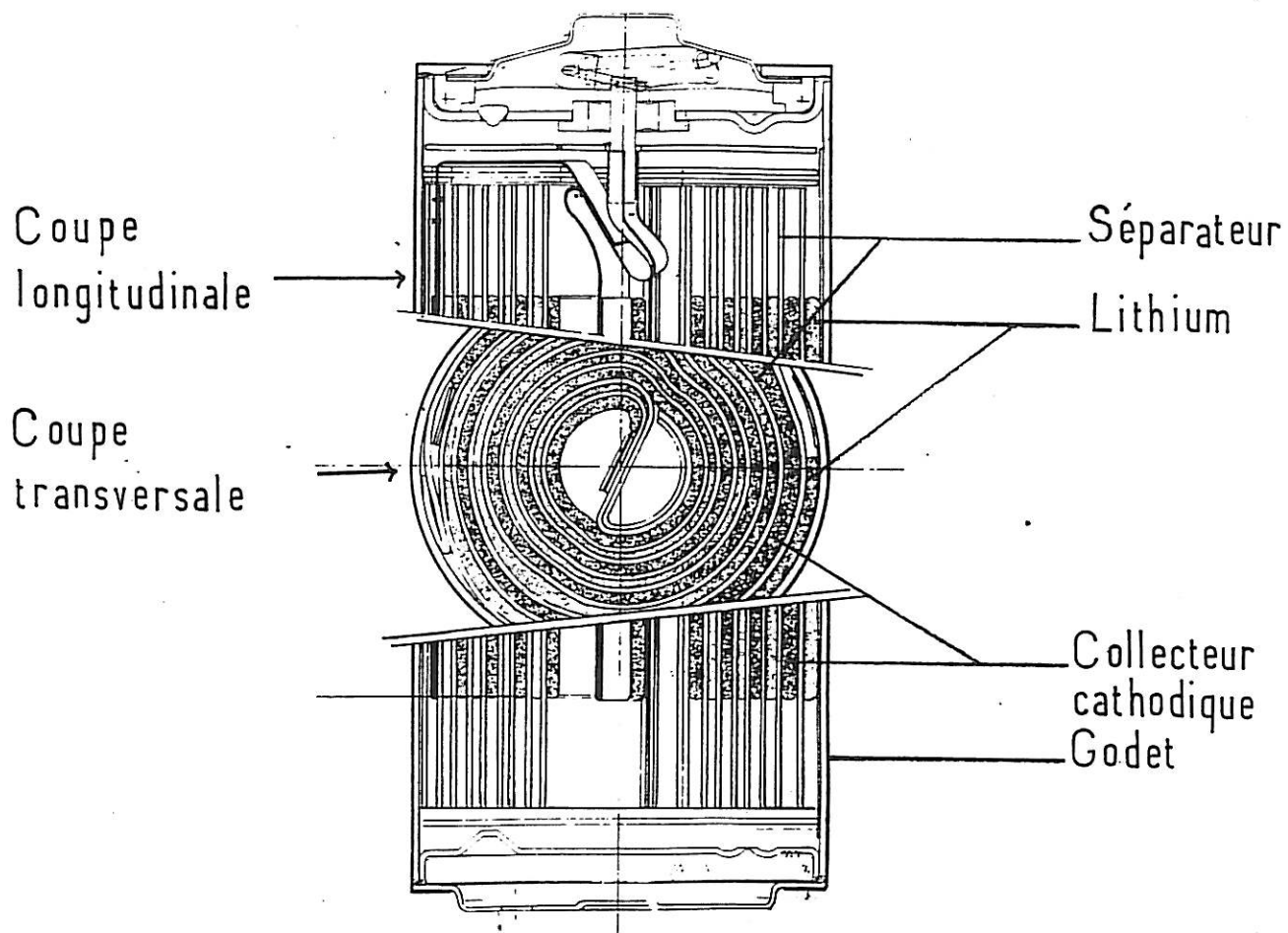


Figure II.2: Élément Li/SOCl₂ module C

(Coupes transversale et longitudinale)

II.3 / ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie à balayage est un outil particulièrement utile pour l'étude morphologique de couche passivante. Elle permet entre autre d'établir des corrélations qualitatives entre la structure des couches et leur comportement cinétique. Un appareil de fluorescence X couplé au microscope permet en outre de définir les éléments constitutifs de la couche passivante (éléments de numéro atomique supérieur à 12). Les études ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage (Stereoscan 250 Cambridge) équipé d'une sonde de fluorescence X.

Après séjour dans un électrolyte, l'échantillon de lithium (disque de diamètre 10 mm) est rincé dans une solution de chlorure de thionyle saturée en LiCl afin d'éliminer d'éventuelles traces de LiAlCl_4 pouvant se déposer à la surface de l'électrode, tout en évitant la dissolution du LiCl de la couche.

Après séchage de l'électrode en boîte à gants, un carré de lithium ($4 \times 4 \text{ mm}^2$) est découpé puis collé sur un disque en acier inoxydable à l'aide d'une colle conductrice à l'argent. L'échantillon est ensuite recoupé à la lame de rasoir, puis placé avec son support dans un porte échantillon étanche (figure II.3). Celui-ci sert au transfert dans la chambre d'observation du microscope. Il peut être ouvert à l'aide des commandes d'orientation de la platine, l'ouverture n'ayant lieu que lorsque le vide secondaire a été réalisé. L'échantillon n'est donc à aucun moment en contact avec l'atmosphère extérieure et ne peut être contaminé (Garreau).

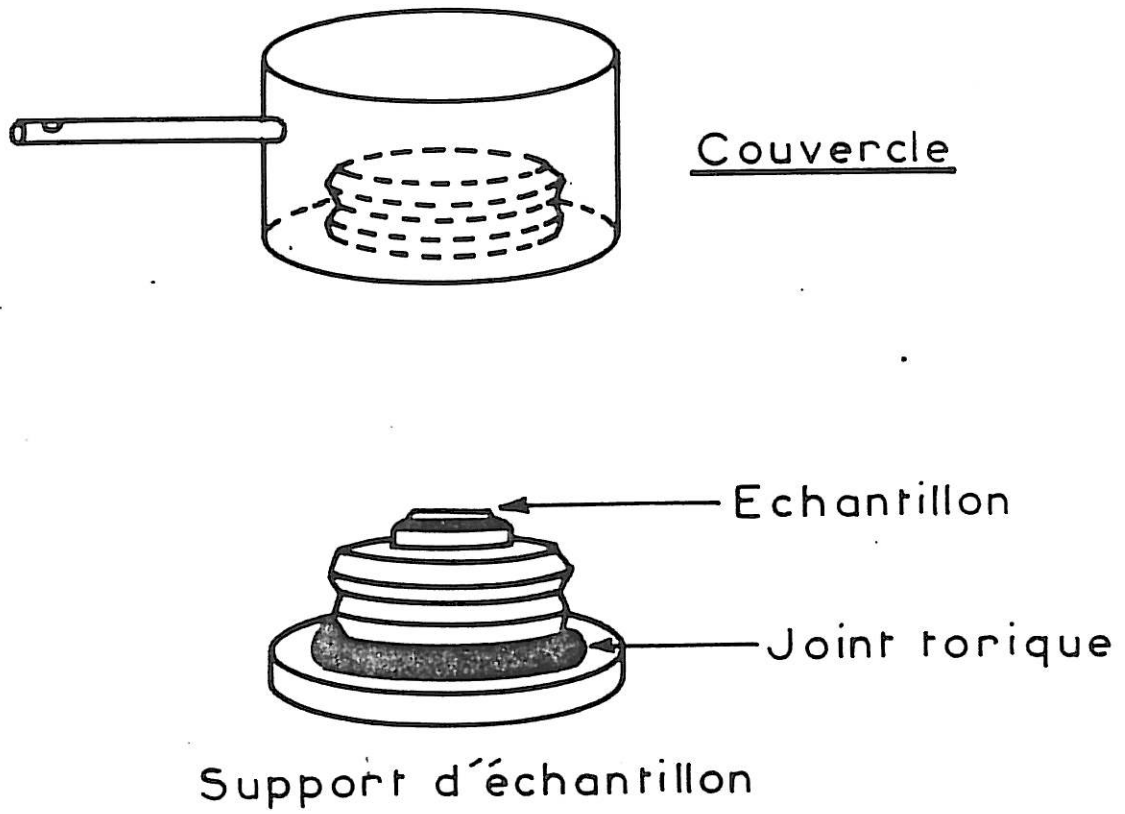


Figure II.3: Schéma du porte échantillon utilisé pour l'étude par microscopie à balayage.

II.4 / ETUDE DE LA CELLULE DE MESURE

La mise au point de la cellule de mesure doit répondre aux contraintes suivantes :

- électrode de travail connectée à des conducteurs métalliques isolés du chlorure de thionyle afin d'éviter l'autodécharge de l'électrode par création d'une pile interne

- étanchéité

- système de remplissage simple

et qui comporte les électrodes suivantes:

- électrode de travail (ET) en lithium

- contre électrode de lithium (CE)

La cellule en inox, présentée dans la figure II.4, s'est révélée satisfaisante pour tous ces critères. L'électrode de travail (ET) est logée dans un tube de verre calibré, de 3 mm de diamètre. Le contact électrique est assuré par le pion central d'une traversée verre/métal qui est enfoncé dans la masse de lithium. La surface de l'électrode de travail est arasée à la lame de rasoir juste avant fermeture de la cellule afin de limiter au maximum la contamination/oxydation du lithium.

La contre-électrode (CE) est constituée d'un disque de lithium (diamètre 28 mm), soudé sur un support de nickel connecté au pion de la traversée verre/métal par soudure électrique. Compte tenu de la grande surface de cette électrode par rapport à l'électrode de travail, l'impédance mesurée entre (ET) et (CE) peut être considérée comme l'impédance de l'électrode de travail (ET) placée en série avec la résistance d'électrolyte. La contre électrode de lithium (CE) sert également d'électrode de référence.

L'étanchéité de la cellule est assurée par soudure électrique ou soudure microplasma des différents éléments en inox constituant son enveloppe externe (coupelles de fermeture et godet).

Le remplissage de la cellule est effectué à l'aide d'une seringue à travers un trou présent à la partie supérieure de la cellule, la fermeture du trou étant ensuite assurée par une vis munie d'une rondelle d'étanchéité en PTFE. Le remplissage est limité à un volume de $8,4 \text{ cm}^3$ (76 % du volume total) afin que seule l'extrémité de l'électrode de travail plonge dans l'électrolyte.

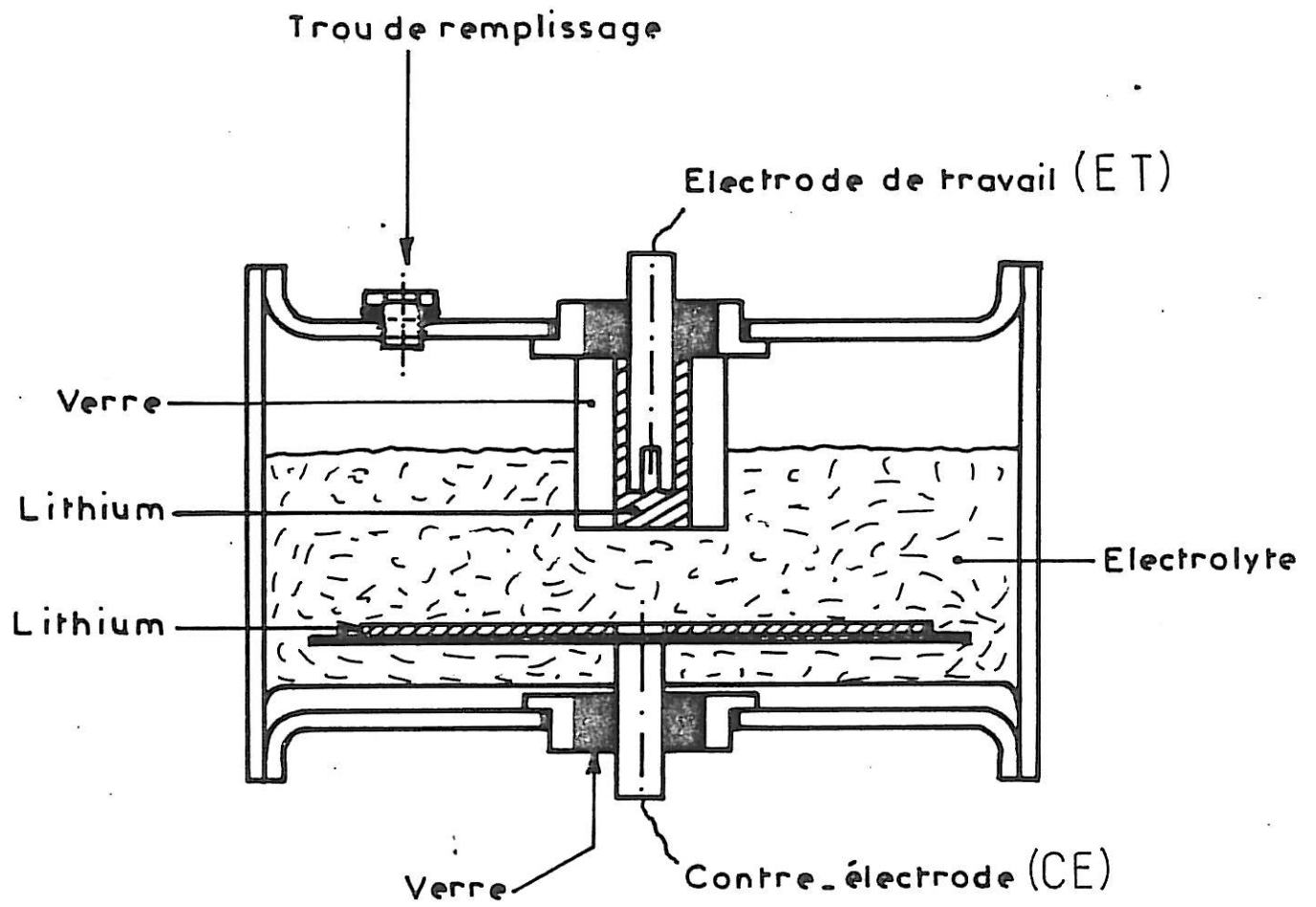


Figure II.4: Coupe longitudinale de la cellule de mesure

II.5/ ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE D'ELECTRODE

Après préparation des cellules décrites précédemment, l'étude de l'impédance du système électrode/couche a d'abord été suivie au potentiel d'équilibre en fonction du temps de stockage à température ambiante sur une durée d'un mois, période pendant laquelle les caractéristiques de la couche passivante atteignent généralement des valeurs stationnaires. Par la suite, les cellules sont soumises à une polarisation anodique et l'impédance mesurée après retour à l'équilibre en fonction de la densité de charge utilisée. Des mesures d'impédance ont également été effectuées pendant la polarisation anodique pour différentes densités de courant.

II.5.1 / Principe des mesures d'impédance complexe

L'impédance d'une électrode peut être déterminée en tous points de la courbe courant/tension. On utilise pour cela un signal alternatif sinusoïdal de faible amplitude ΔE de la forme $\Delta E = \overline{\Delta E} \exp(j\omega t)$ superposé à la tension E de polarisation continue. La pulsation ω est égale à $2\pi f$ où f est la fréquence. Si l'amplitude est assez faible pour obtenir une réponse linéaire, la réponse en courant est aussi un signal sinusoïdal déphasé $\Delta I = \overline{\Delta I} \exp(j\omega t + \varphi)$ (figure II.5 a).

L'impédance d'électrode $Z(\omega)$ est alors définie par

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\overline{\Delta E} \exp(j\omega t)}{\overline{\Delta I} \exp(j\omega t + \varphi)} = Z(\omega) \exp(-j\varphi)$$

L'impédance d'électrode peut être représentée dans le plan complexe (plan de Nyquist) sous la forme $Z(\omega) = A - jB$, où A est la partie réelle ($A = Z(\omega) \cos \varphi$) et B la partie imaginaire ($B = Z(\omega) \sin \varphi$) (figure II.5 b).

En électrochimie, la partie imaginaire de l'impédance est représentée au-dessus de l'axe réel dans le plan complexe. La représentation de $Z(\omega)$ dans un large domaine de fréquence donne le diagramme d'impédance dit de Cole-Cole. La limite haute fréquence de l'impédance est égale à la résistance d'électrolyte R_E et la limite basse fréquence est égale à la résistance de polarisation R_p qui représente la pente de la courbe courant/tension au point considéré.

II.5.2 / Appareillage et méthode de mesure

Le montage utilisé est représenté sur la figure II.6. Il comprend un analyseur de fonction de transfert (Solartron type 1174, Schlumberger), un potentiostat à large bande passante et à temps de réponse rapide, comportant deux amplificateurs différentiels de gain identique pour la mesure de ΔI et ΔE , un oscilloscope et un microordinateur (Apple IIe).

Les conditions générales de mesure des diagrammes d'impédances sont les suivantes :

- mode galvanostatique
- courant de modulation $25 \mu A/cm^2$
- gamme de fréquence 5 mHz à 500 kHz

Le galvanostat permet d'appliquer entre l'électrode de travail et la contre électrode, par l'intermédiaire d'un sommateur, le courant $(I + \Delta I)$. Les amplificateurs différentiels servent à mesurer l'un le signal $(E + \Delta E)$ entre les électrodes et l'autre le signal $(I + \Delta I)R^*$ où R^* représente une résistance étalon placée dans le circuit de la contre-électrode. A l'aide des décaleurs de tension, on élimine les composantes continues pour ne conserver que les signaux ΔE et $R^*\Delta I$ qui sont amplifiés par un gain g et envoyés à l'analyseur de fonction de transfert (AFT). L'oscilloscope sert à vérifier que les signaux envoyés à l'AFT ne présentent aucune composante continue due au point de polarisation étudié.

L'analyseur de fonction de transfert comporte une partie générateur de fréquence utilisée par le galvanostat pour la perturbation sinusoïdale du courant. La partie corrélateur calcule les composantes réelle et imaginaire de l'impédance à partir de l'analyse des voies X et Y sur lesquelles sont appliquées respectivement les signaux $R^*\Delta I$ et ΔE

$$Y(\omega) = g \overline{\Delta E} \exp(j\varphi_1)$$

$$\text{et } X(\omega) = g \overline{\Delta I} \exp(j\varphi_2)$$

où g représente le gain de chacun des deux amplificateurs différentiels, φ_1 et φ_2 , le déphasage respectif des deux signaux par rapport au signal émis par le générateur. L'analyseur calcule le rapport $Y(\omega)/X(\omega)$ qui permet de déterminer la valeur de l'impédance $Z(\omega)$.

Le microordinateur commande via un bus IEEE les fonctions de l'analyseur de fonction de transfert (i.e. domaine de fréquence, échelonnement des mesures, etc.) et recueille les résultats par enregistrement sur disque souple. Le traitement des données est effectué par un programme spécialement développé à cette fin (analyse directe des diagrammes d'impédance dans le plan complexe, tracé automatique des diagrammes sur imprimante).

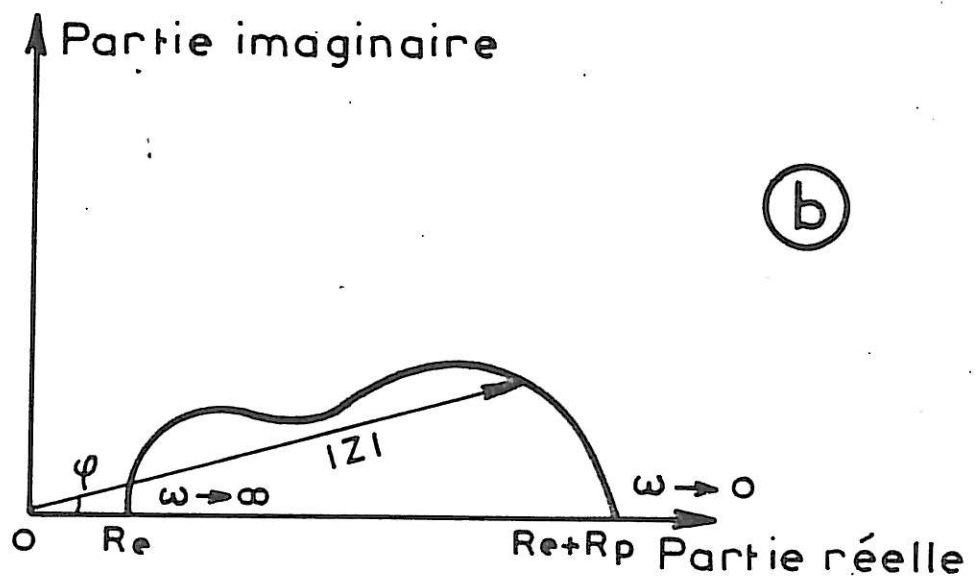
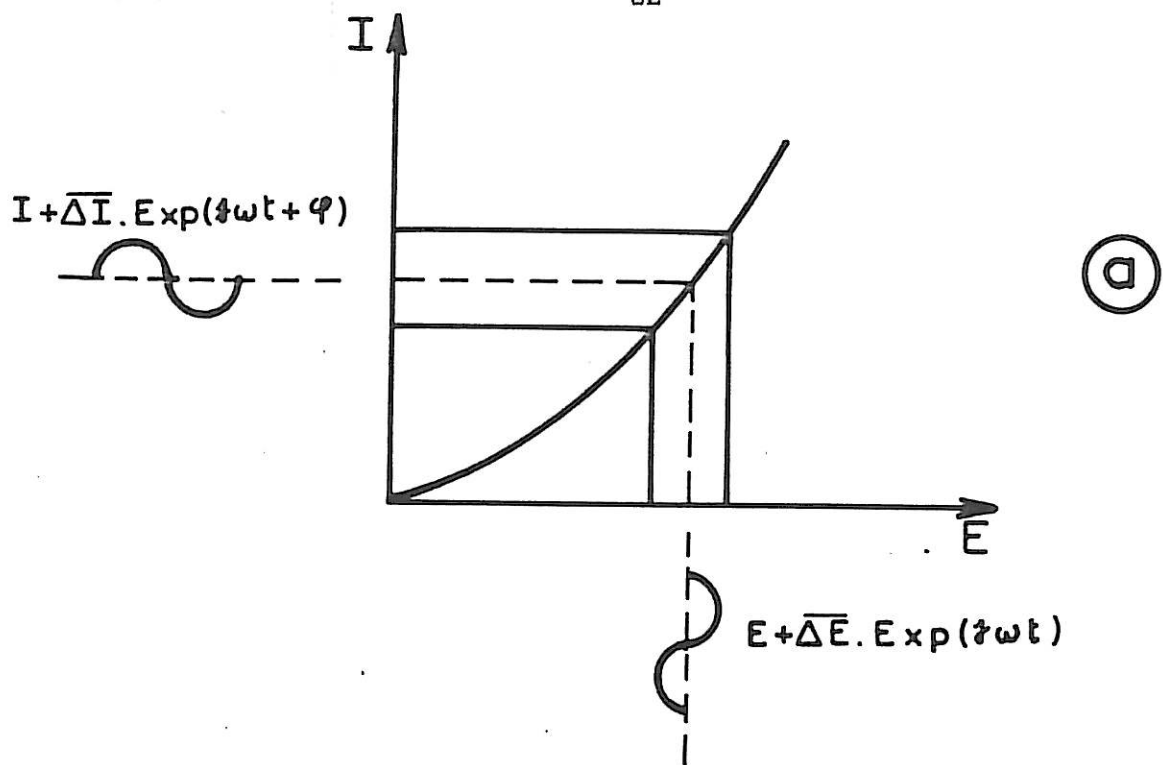


Figure II.5: a / Signal alternatif superposé à une tension continue en un point de la courbe courant/tension
 b / Exemple de diagramme d'impédance représenté dans le plan complexe

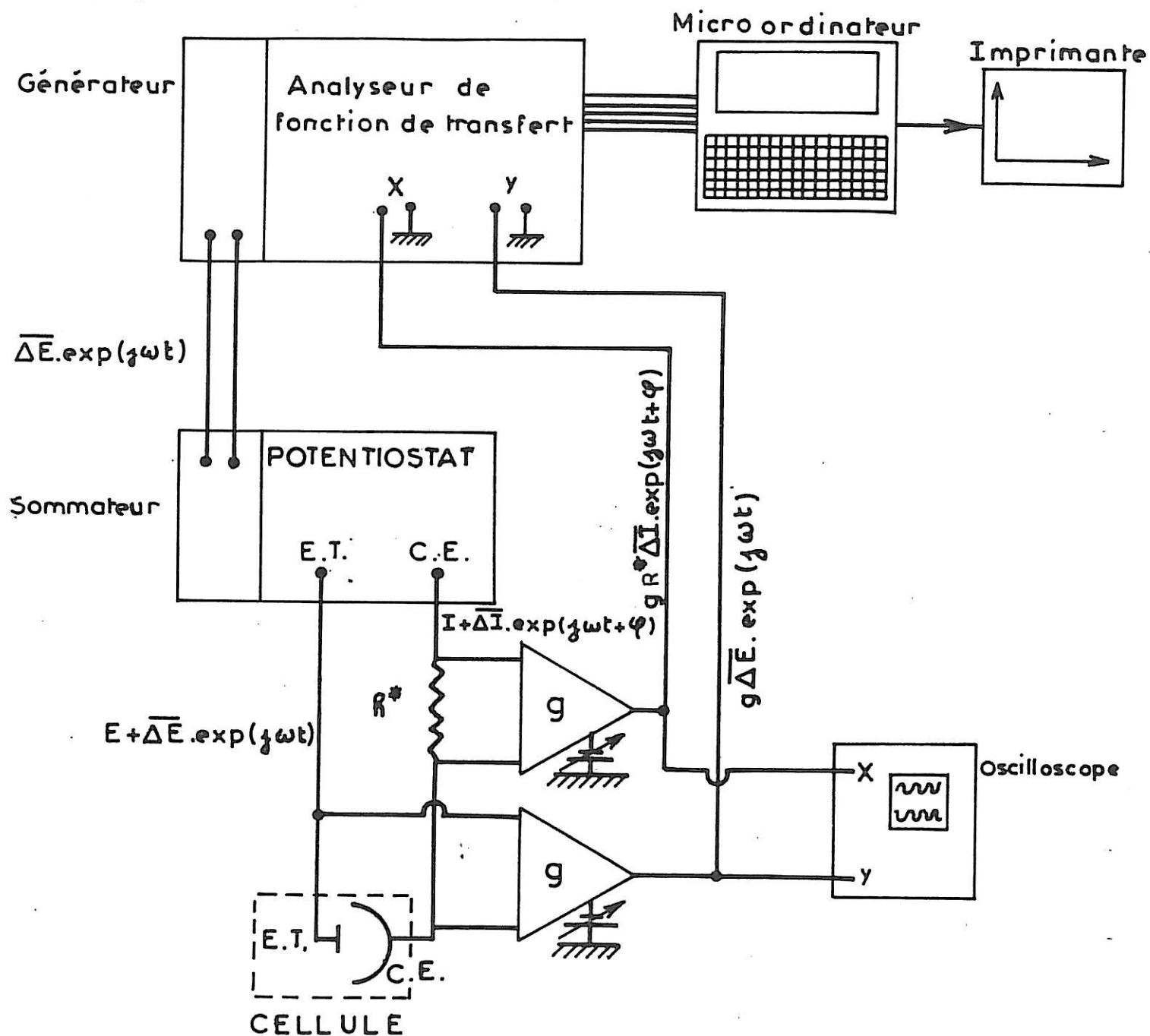


Figure II.6: Schéma de principe du montage utilisé pour les mesures d'impédance.

CHAPITRE III

ETUDE DU SYSTEME EN ELEMENTS INDUSTRIELS

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le comportement du système électrode/couche des éléments industriels utilisant un électrolyte $\text{SOCl}_2/\text{LiAlCl}_4$ avec ou sans les additifs SO_2 et TCSAL ($\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$). Cette étude est présentée afin de montrer l'intérêt pratique de ces additifs sur la réduction du retard de montée en tension.

Nous nous sommes limités à comparer les performances en module "AA" de l'électrolyte dit "de référence + SO_2 " et de l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL". Le premier électrolyte, habituellement utilisé (SAFT), doit servir pour la comparaison des résultats obtenus par mesure du retard de tension et par microcalorimétrie. Des piles contenant un électrolyte enrichi en TCSAL (1%) ont été étudiées en microcalorimétrie et comparées à des piles contenant l'électrolyte dit "de référence + SO_2 ". En module C, seul l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL" a été étudié afin de confirmer les résultats obtenus en module AA. Les piles ont été placées à 70°C et leurs performances mesurées après 7 jours et 1 mois de stockage à cette température.

III.1 / MESURE DU RETARD DE MONTEE EN TENSION

III.1.1 / En module "AA"

Les figures III.1 et III.2 représentent le retard de montée en tension pour les deux électrolytes employés. Elles mettent en évidence l'effet bénéfique du TCSAL sur les performances des piles. En effet, l'électrolyte contenant les deux additifs permet d'obtenir après 7 jours à 70°C une tension de 3,3 volts au bout de 5 secondes de décharge, soit presque un volt de plus que la tension obtenue dans les mêmes conditions avec l'électrolyte ne contenant que SO₂ comme additif. Après un mois de stockage à 70°C, le gain en tension est d'environ 1,1 volts au bout de 5 secondes (2,77 volts pour les piles utilisant l'électrolyte avec les deux additifs, et 1,65 volts pour les piles avec l'électrolyte contenant que SO₂ comme additif).

III.1.2 / En module "C"

Les performances obtenues dans ce module sont rapportées dans le tableau III.1 et la figure III.3. Elles confirment les résultats déjà obtenus en module AA. Seules 2 piles sur 6 ont, au moment de la mise en débit, une tension initiale inférieure à 3 volts, et toutes les tensions sont au dessus de 3 volts après 5 secondes. On remarque également une très faible dispersion des résultats.

III.2 / EVALUATION DE L'AUTODECHARGE

Le tableau III.2 résume les différents résultats obtenus. En particulier, les mesures microcalorimétriques effectuées sur des éléments (module AA) ne montrent aucune différence quant au flux de chaleur. Après décharge sous un faible régime (1000Ω ; durée de décharge de 21 jours) les éléments sont démontés et le lithium résiduel analysé. La quantité initiale de lithium introduite dans les éléments étant connue avec précision (capacité initiale: 2,05 AH), un bilan peut être effectué. Celui-ci permet d'établir que la présence d'une quantité importante de TCSAL n'induit pas d'autodécharge en stockage et/ou en décharge supérieure à celle constatée avec l'électrolyte utilisé habituellement (5,8 % de perte de capacité).

III.3 / CONCLUSIONS DE L'ETUDE

La présence de TCSAL dans un électrolyte contenant du SO_2 s'avère particulièrement bénéfique pour réduire de façon significative le phénomène de retard de montée en tension. De plus, l'utilisation de cet additif n'induit pas une autodécharge supplémentaire, ainsi que le montrent les données obtenues par mesures microcalorimétriques et les résultats de décharge.

Dans les prochains chapitres, l'action synergique de SO_2 et TCSAL sera étudiée en détail sur les propriétés morphologiques et cinétiques de la couche passivante en cours de stockage et sous

polarisation anodique. Lors de l'expérimentation au cours de cette étude plus fondamentale, toutes les précautions ont été prises pour qu'aucun paramètre d'ordre technologique ne puisse influencer de quelque manière que ce soit la passivation de l'électrode de lithium. En particulier, il est connu que la présence d'éléments métalliques connectés à l'électrode de lithium interviennent de façon déterminante sur la passivation de l'électrode. Ces parties métalliques présentes dans les éléments industriels limitent les effets néfastes de la passivation de l'électrode de lithium, et favorisent l'absence de retard de montée en tension. De plus, dans un élément industriel, les contraintes technologiques impliquent la présence d'un séparateur poreux en fibre de verre entre l'électrode de lithium et le collecteur carboné. Ce séparateur permet de comprimer les deux électrodes l'une sur l'autre tout en conservant une isolation parfaite et une distance inter-électrode réduite. Dans ces conditions, la croissance de la couche passivante s'effectue dans un espace réduit et ne peut donc se dérouler de façon identique à celle obtenue dans un espace libre. Par ailleurs, par leur structure et leur grammage, ces séparateurs peuvent intervenir de manière déterminante sur les densités de courant utilisables.

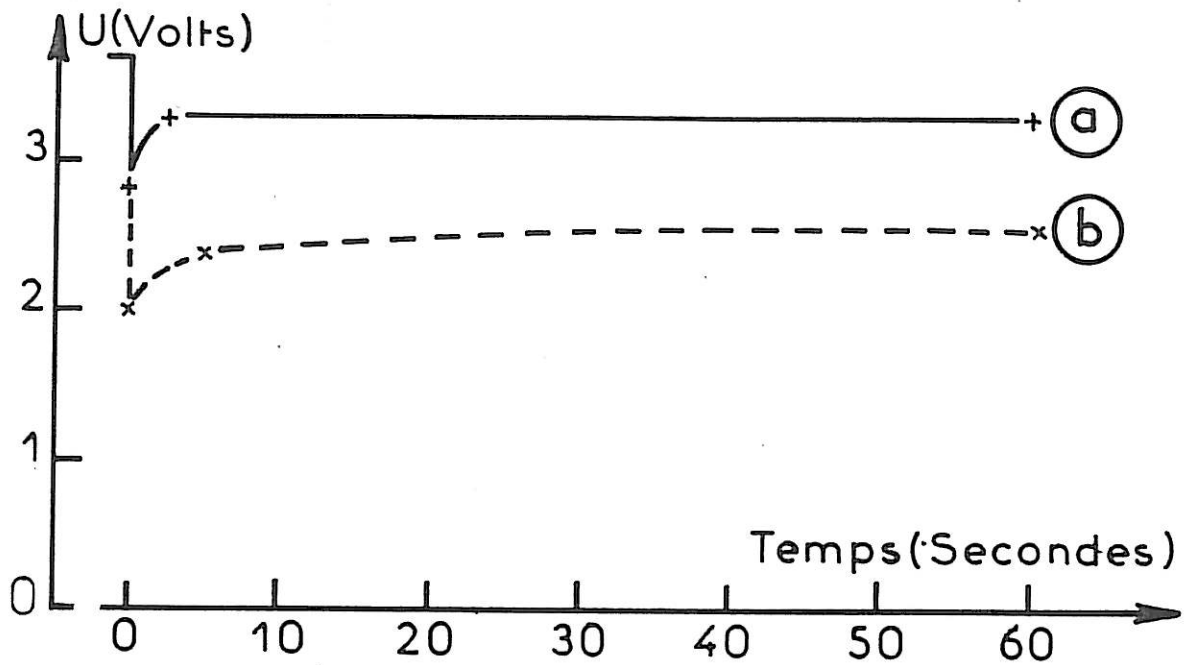


Figure III.1: Retard de montée en tension pour des éléments (AA)

après 7 jours à 70°C (Décharge sous 57Ω, 20°C)

a/ Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

b/ Electrolyte "de référence + SO₂"

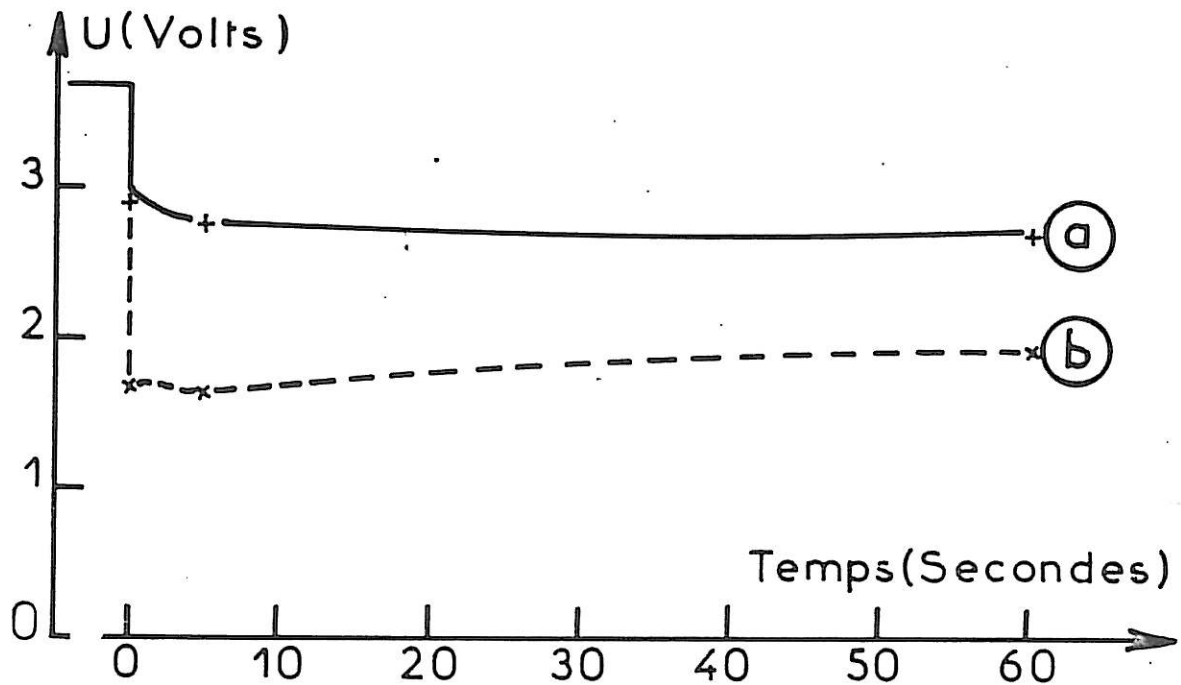


Figure III.2: Retard de montée en tension pour des éléments (AA)

après 30 jours à 70°C (R=57Ω, 20°C)

a/ Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

b/ Electrolyte "de référence + SO₂"

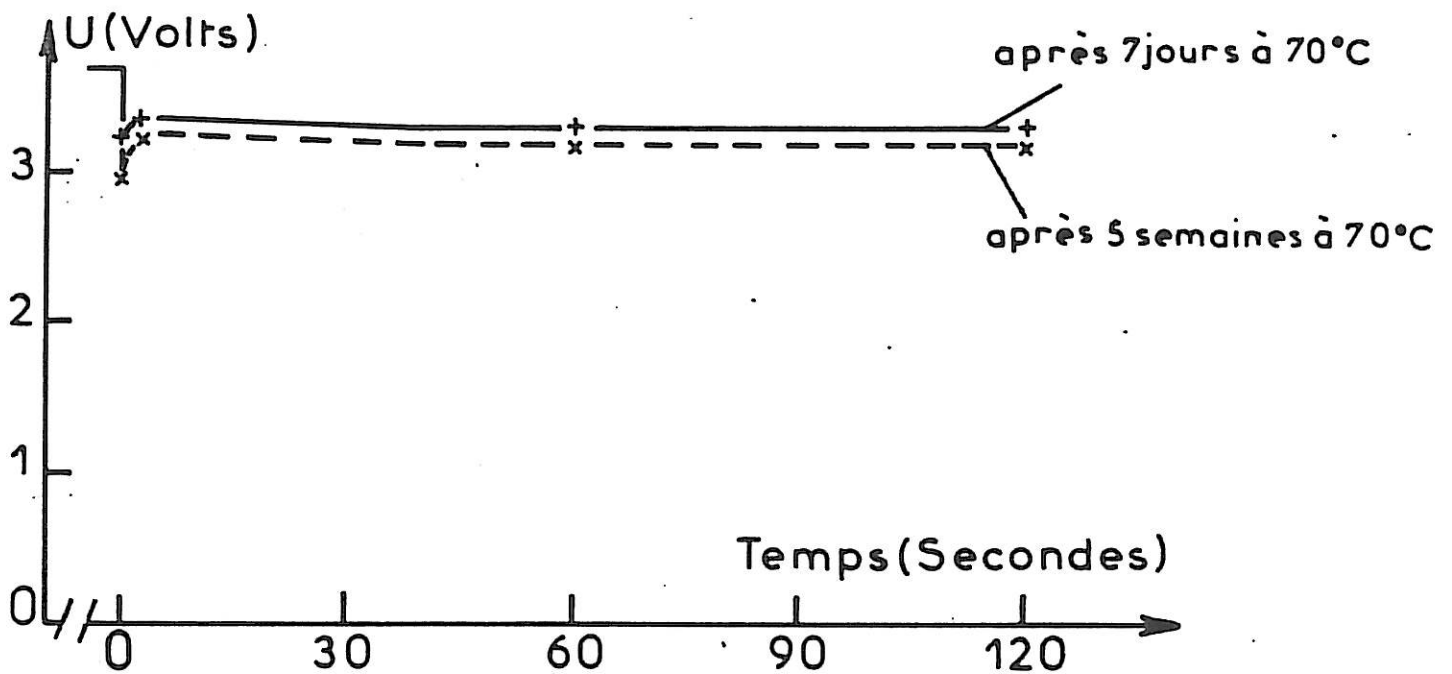


Figure III.3: Retard de montée en tension d'éléments

(module C) après 7 jours (+) et

5 semaines (x) à 70°C

($I=0,58$ A ($6,3$ mA/cm²)).

Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

Tableau III.1: Retard de montée en tension de piles module C
Li/SOCl₂ contenant l'électrolyte de "référence + SO₂ + TCSAL"
après une semaine et un mois à 70°C (I=0,58 A (6,3 mA/cm²); 20°C)
(6 piles différentes pour chaque essai).

	Fem	Z(40Hz)	Tension initiale	Tension de la pile après		
	(Volts)	(Ohms)	(Volts)	5 sec.	1 min.	2 min.
stockage:	3,700	6,7	3,28	3,35	3,28	3,26
Sept :	3,698	7,0	3,28	3,36	3,31	3,29
:	3,699	7,5	3,25	3,34	3,32	3,30
jours :	3,699	7,1	3,20	3,35	3,32	3,30
:	3,699	8,0	3,15	3,34	3,32	3,30
70°C :	3,699	7,0	3,36	3,36	3,32	3,31
stockage:	3,712	32	3,26	3,24	3,18	3,14
un :	3,697	20	3,22	3,29	3,28	3,28
:	3,713	35	2,55	3,24	3,14	3,11
mois :	3,700	34	3,08	3,08	3,16	3,13
:	3,696	26	3,20	3,34	3,31	3,30
70°C :	3,702	21	2,58	3,34	3,30	3,28

Tableau III.2: Résultats microcalorimétriques pour des éléments AA Li/SOCl₂ après un mois à 70°C, décharge pendant une minute sous 57Ω et nouveau stockage pendant un mois à 20°C.

	Electrolyte	I Electrolyte
	"de référence	I "de référence + SO ₂
	+ SO ₂ "	I + TCSAL"
		I enrichi à 1% en TCSAL

Caractéristiques après stockage		

Fem (V)	I 3,684	I 3,691
Impédance(40Hz) (Ω)	I 205	I 38
Flux de chaleur (μW)	I 9,5	I 9

Résultats en décharge lente sous 1000 Ω		

Tension moyenne (V)	I 3,5	I 3,5
Courant moyen (mA)	I 3,5	I 3,5
Capacité	I	I
à 2,5 Volts (Ah)	I 1,93	I 1,92
Perte maximum (Ah) en I		I
lithium (autodécharge)I	0,12	I 0,13
(stockage et décharge)I		I

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA COUCHE PASSIVANTE EN COURS DE STOCKAGE

Les résultats exposés concernent une étude du phénomène de passivation du lithium dans le chlorure de thionyle. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus par observation en microscopie électronique des couches passivantes formées dans les différents électrolytes étudiés. Par la suite, sont présentés les résultats acquis par spectroscopie d'impédance d'électrode sur les propriétés du système électrode/couche au potentiel d'équilibre.

IV.1 / PROPRIETES MORPHOLOGIQUES DE LA COUCHE

La composition de la couche passivante formée sur l'électrode de lithium a été analysée par fluorescence X (on rappelle que le lithium n'est pas détectable par cette méthode d'analyse). Dans tous les cas, l'élément chlore est repéré par un pic intense sur les diagrammes (figure IV.1). Après une heure de passivation, d'autres éléments sont parfois détectés: l'élément soufre qui doit provenir de la décomposition du chlorure de thionyle, et l'élément aluminium qui serait dû à la présence de tétrachloroaluminate de lithium.

Ces observations corroborent celles de Dey (Dey <6>) et conduisent à admettre que la couche passivante est essentiellement formée par une couche polycristalline de chlorure de lithium. La présence de traces des éléments soufre et aluminium laissent toutefois supposer que d'autres composés peuvent être susceptibles d'être incorporés à la couche.

L'état de surface des couches passivantes formées dans différentes conditions a été observé par microscopie électronique à balayage. Pour une présentation simplifiée, les observations sont détaillées pour chacun des électrolytes utilisés dans les paragraphes suivants.

a) Electrolyte "de référence"

Après une heure de stockage, la surface apparaît uniformément recouverte d'un dépôt (micrographie 1) reproduisant les irrégularités de la surface du lithium. Aucune forme cristalline caractéristique n'est mise en évidence. A fort grossissement, la couche montre une surface avec de nombreuses aspérités (micrographie 2). Les coupes transversales pratiquées sur chaque échantillon ne permettent pas de déterminer l'épaisseur du dépôt après une heure de stockage. Cette épaisseur est certainement trop faible pour être observable par microscopie électronique à balayage. Après 30 jours de stockage, la surface est recouverte de cristaux sans géométrie particulière (micrographie 3). L'épaisseur de la couche déterminée par coupe transversale est évaluée à environ 80 microns (micrographie 4).

b) Electrolyte "de référence + SO₂"

Les observations mentionnées précédemment pour des échantillons passivés pendant une heure s'appliquent également lorsque l'électrolyte contient du SO₂. Après 30 jours de stockage, le dépôt qui recouvre l'intégralité de l'échantillon est constitué de cristaux cubiques de chlorure de lithium. Ces cristaux qui présentent les faces (100) sont de tailles assez uniformes et peuvent s'imbriquer les uns dans les autres (micrographie 5). La coupe transversale de la couche révèle une épaisseur de 40 microns environ et montre que celle-ci est formée par une accumulation de petits cristaux dont l'arête peut atteindre 5 μ m (micrographie 6).

c) Electrolyte dit "de référence + TCSAL"

L'emploi de cet électrolyte conduit à des couches passivantes ayant des structures semblables à celles observées dans les deux cas précédents. Après un séjour de 30 jours dans cet électrolyte, la surface de l'échantillon est entièrement recouverte de cristaux apparemment sans géométrie définie (micrographie 7). L'épaisseur mesurée est d'environ 60 microns (micrographie 8).

d) Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

Après une heure de stockage, lorsque l'électrolyte contient les deux additifs SO₂ et TCSAL simultanément, la surface de la couche est par endroit recouverte d'amas de petits cristaux ne possédant pas de symétrie particulière (micrographie 9).

Les cristaux obtenus après 30 jours de passivation ont des dimensions très diverses avec certains beaucoup plus gros que ceux observés précédemment (arêtes de 40 µm). La forme cubique simple observée dans les cas précédents a disparu pour une forme présentant simultanément les faces (111) et (100) (micrographies 10 et 11). La formation de cube-octaèdres est également observée en différents points de la surface. Les coupes transversales montrent une couche dont l'épaisseur est, par endroit, pratiquement déterminée par la hauteur de cristaux de grandes dimensions d'une hauteur pouvant atteindre 40 µm (micrographie 12). Toutefois, l'épaisseur n'est que de 5 à 10 µm en certains points de la surface de la couche passivante.

Conclusions préliminaires

Ces observations par microscopie à balayage montrent que dans tous les cas, la surface est recouverte d'une couche polycristalline de chlorure de lithium. L'épaisseur généralement mesurée est très importante, plusieurs dizaines de microns après un mois de stockage. L'ensemble des observations n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'une couche poreuse ou encore de sous-couches compacte et poreuse. Dans tous les cas, on ne constate que l'existence d'une couche continue sur toute son épaisseur et formée par une multitude de cristaux de plus ou moins grande taille. Le faciès de ces cristaux de géométrie plus ou moins bien définie ne détermine qu'une rugosité apparente de la surface de la couche passivante. Si cette couche est un matériau microporeux comme il est souvent admis dans les travaux de la littérature, la microscopie électronique à balayage n'est toutefois guère adaptée à son étude lorsque le diamètre des pores est inférieur au dixième de micron.

L'action des additifs, et plus particulièrement la présence simultanée de SO_2 et de TCSAL, se traduit par un synergisme d'action sur le mode de croissance et de précipitation du chlorure de lithium. Les électrolytes dits "de référence + SO_2 " et "de référence + TCSAL" permettent une cristallisation du chlorure de lithium mettant en évidence les faces (100). Avec l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL", le développement des faces (111) est également favorisé.

Compte tenu de la composition de la couche passivante (chlorure de lithium de structure cristalline cubique type NaCl) (Pascal T.II), cette action synergique peut s'expliquer par une modification du mécanisme de croissance caractéristique de la structure cubique, comme dans le cas d'autres halogénures alcalins (Bienfait <1>). En particulier, la formation de faces (111) n'apparaît que si la sursaturation en soluté de la solution dépasse une valeur critique. La croissance simultanée des faces (100) et (111) conduit à la formation de cube-octaèdres et apparaît dans un domaine précis de sursaturation. La croissance cristalline du chlorure de lithium peut également être modifiée par l'adsorption de certaines molécules de solvant et/ou par la présence d'ions étrangers sur les faces de croissance (Bienfait <2>). Dans le cas des solutions de LiAlCl_4 dans SOCl_2 , il est connu (Bedfer) que la présence de SO_2 modifie la solvation des ions Li^+ . La présence de $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ peut également modifier les interactions ion/ion. La solvation des espèces en solution et l'équilibre nécessaire à la cristallisation peuvent s'en trouver modifiés. SO_2 est également mentionné dans la littérature comme complexant de certains halogénures alcalins tels que LiI (Schenk). L'hypothèse d'une adsorption des composés SO_2 et $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ sur la surface des cristaux de LiCl n'est donc pas à écarter pour expliquer les variations de croissance cristalline de la couche passivante.

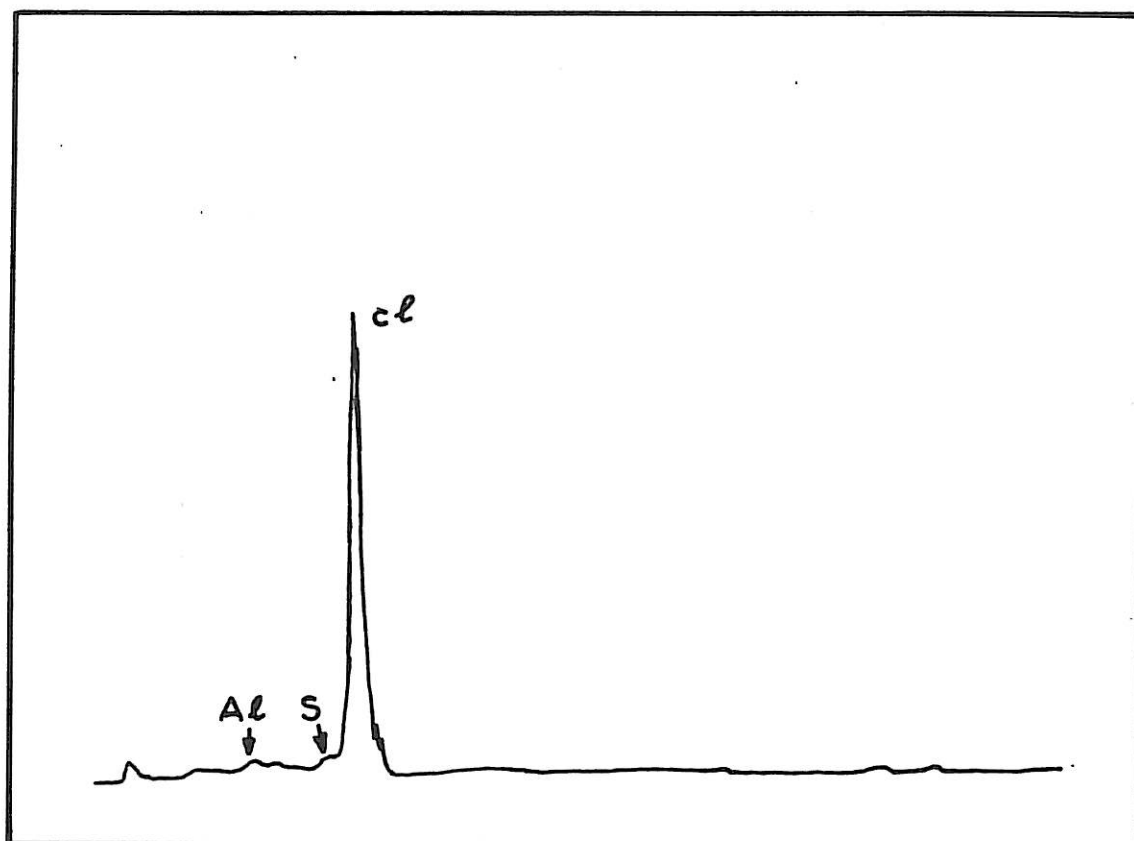
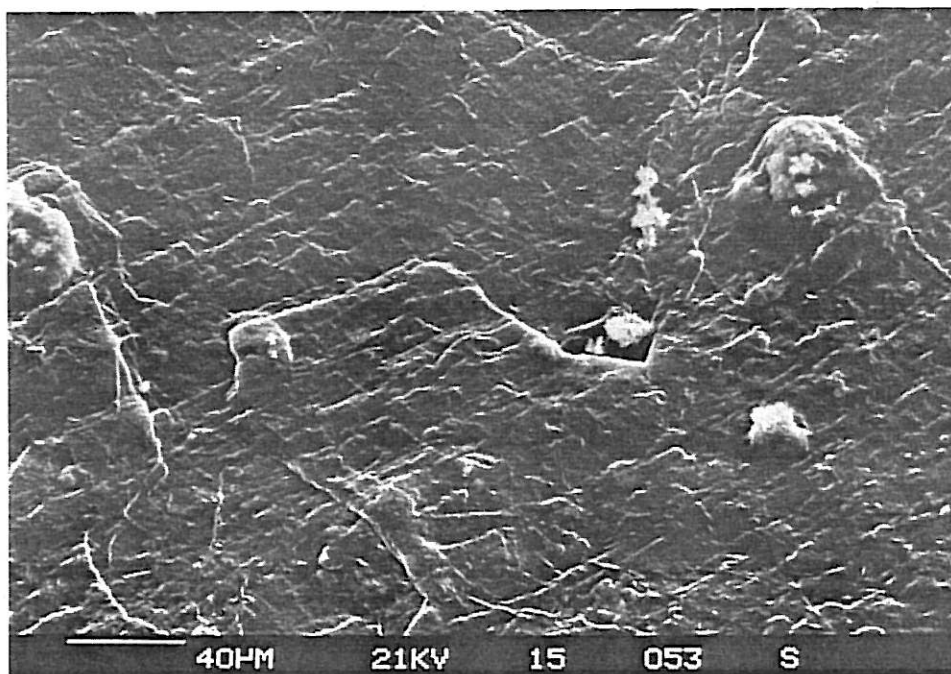
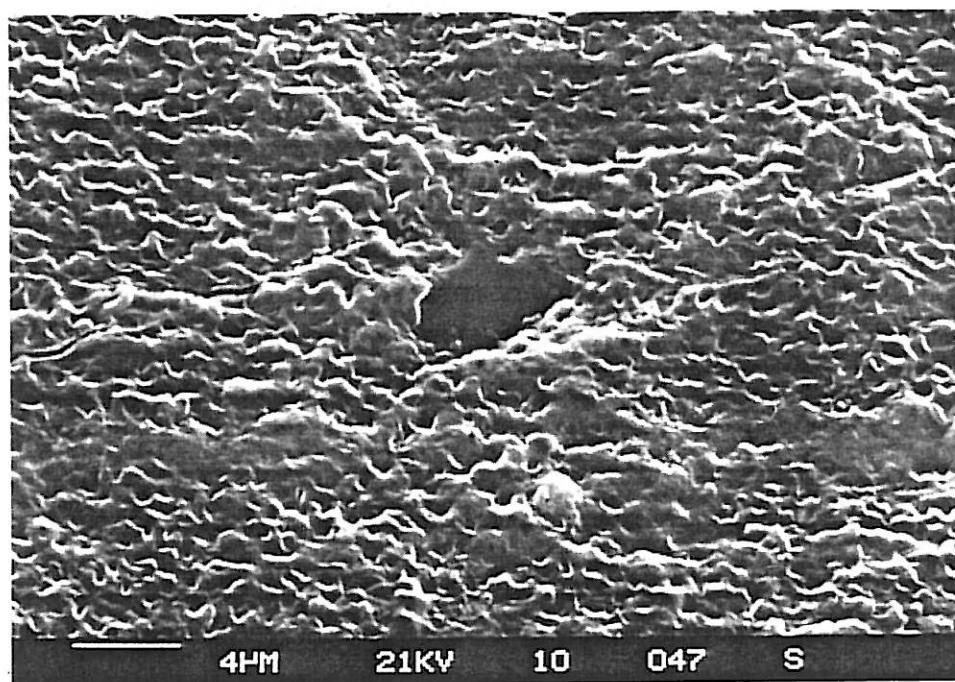


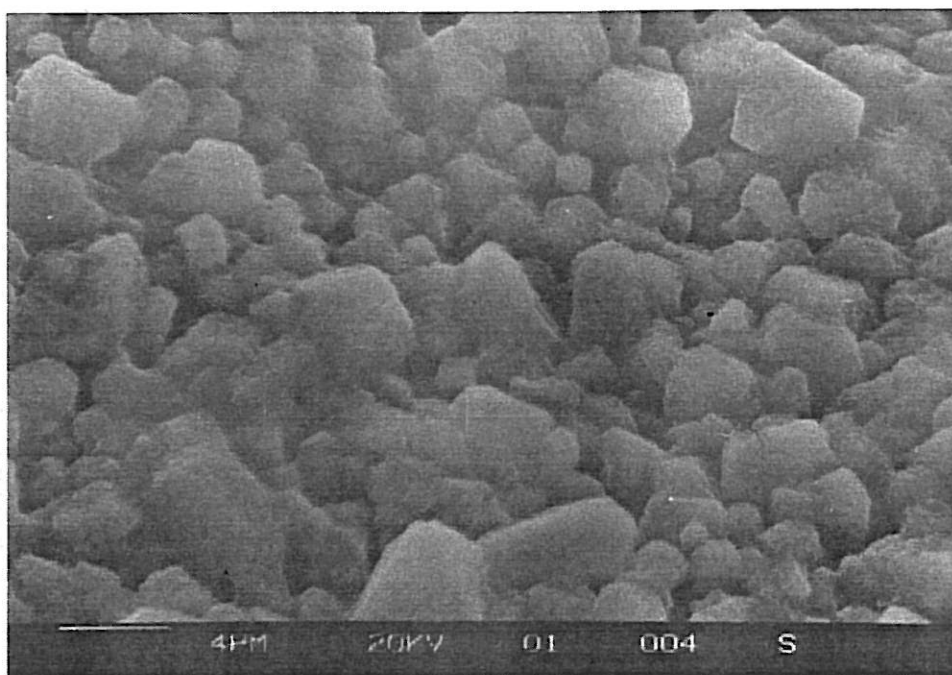
Figure IV.1: Diagramme XPS de la couche passivante
après stockage dans l'électrolyte
"de référence + SO_2 + TCSAL"



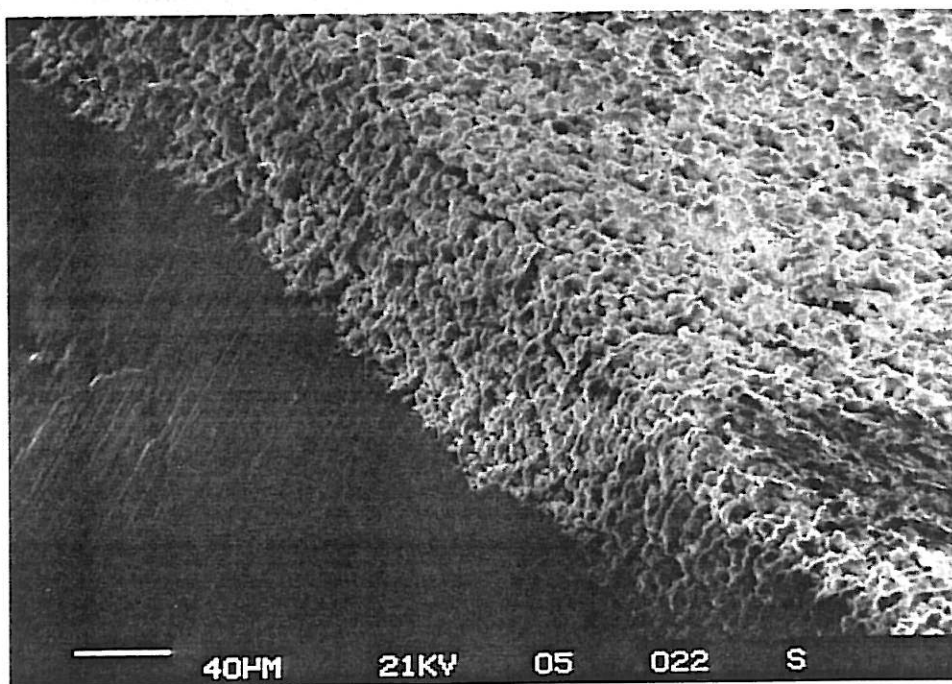
Micrographie 1: Etat de la surface de la couche passivante
après une heure de stockage
Electrolyte "de référence"



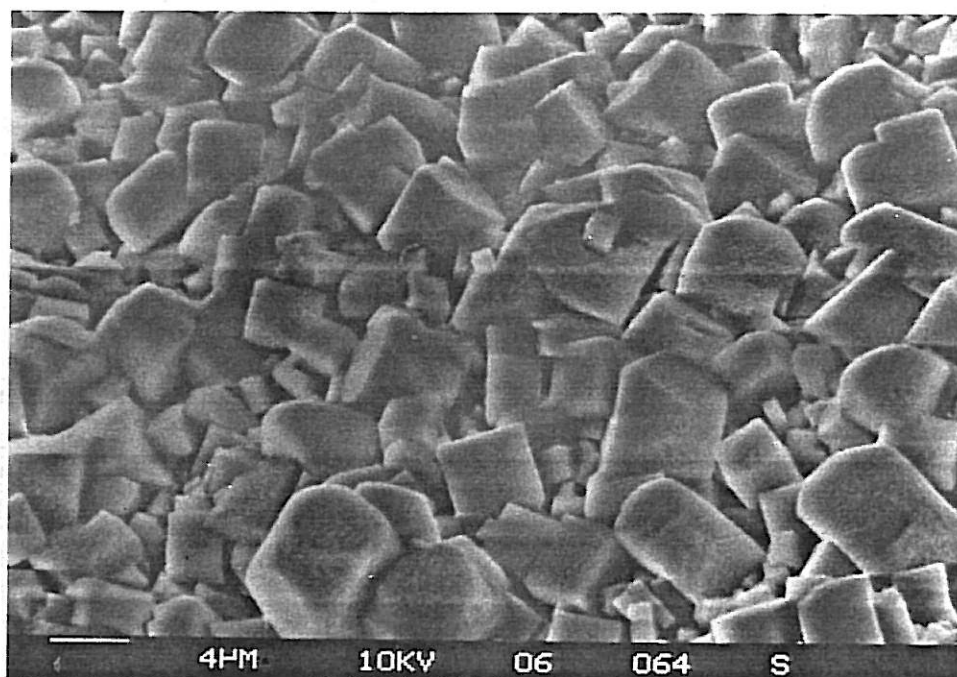
Micrographie 2: Etat de la surface de la couche passivante
après une heure de stockage
(Fort grossissement)
Electrolyte "de référence"



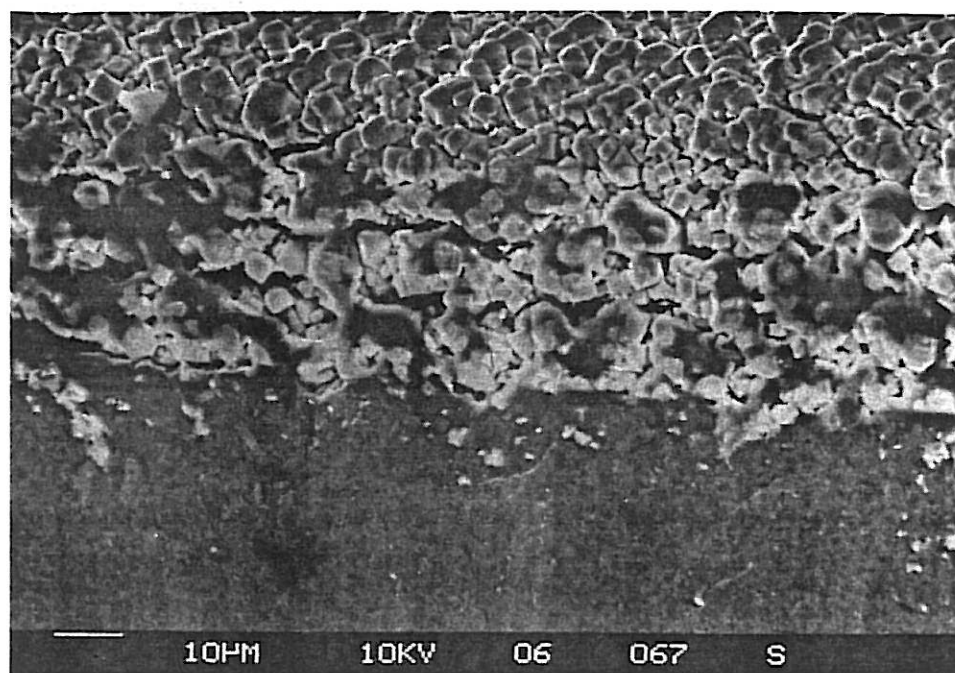
Micrographie 3: Etat de la surface de la couche passivante
après 30 jours de stockage
Electrolyte "de référence"



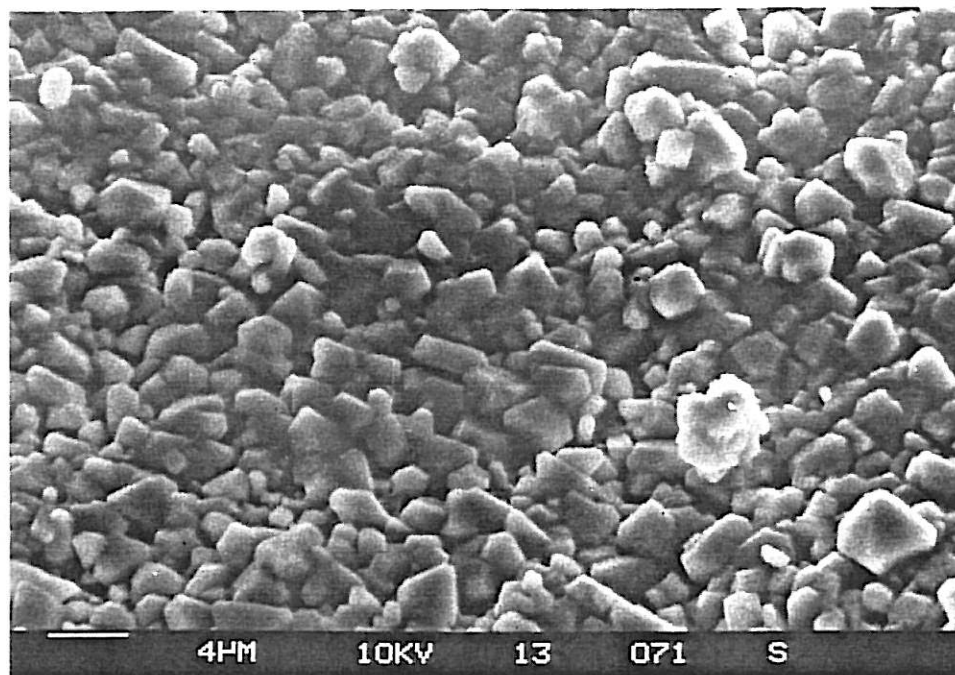
Micrographie 4: Coupe transversale de la couche passivante
après 30 jours de stockage
Electrolyte "de référence"



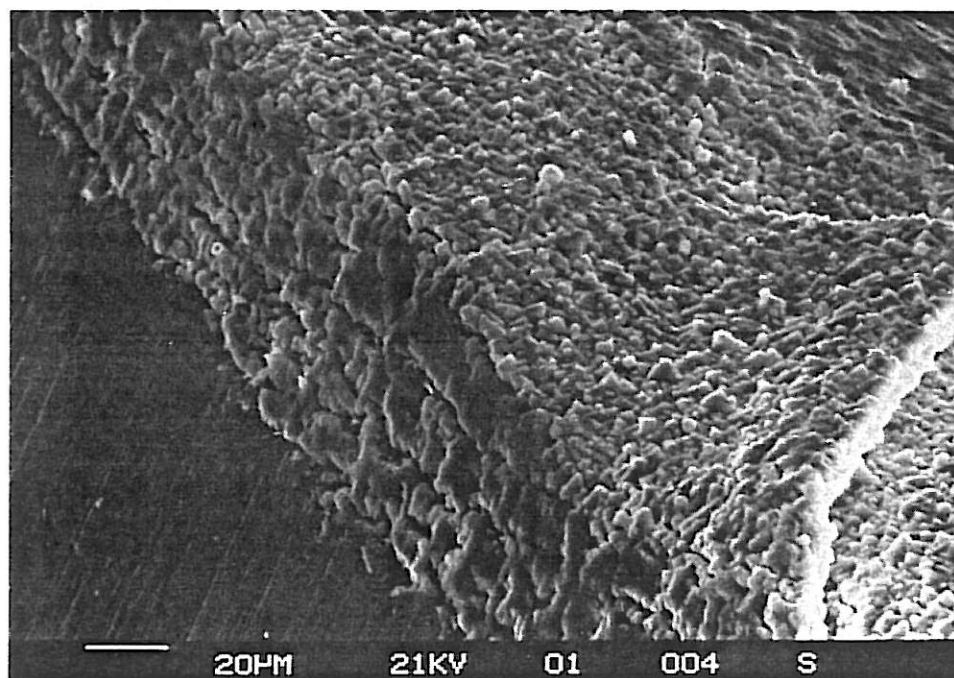
Micrographie 5: Etat de la surface de la couche passivante
après 30 jours de stockage
Electrolyte "de référence + SO₂"



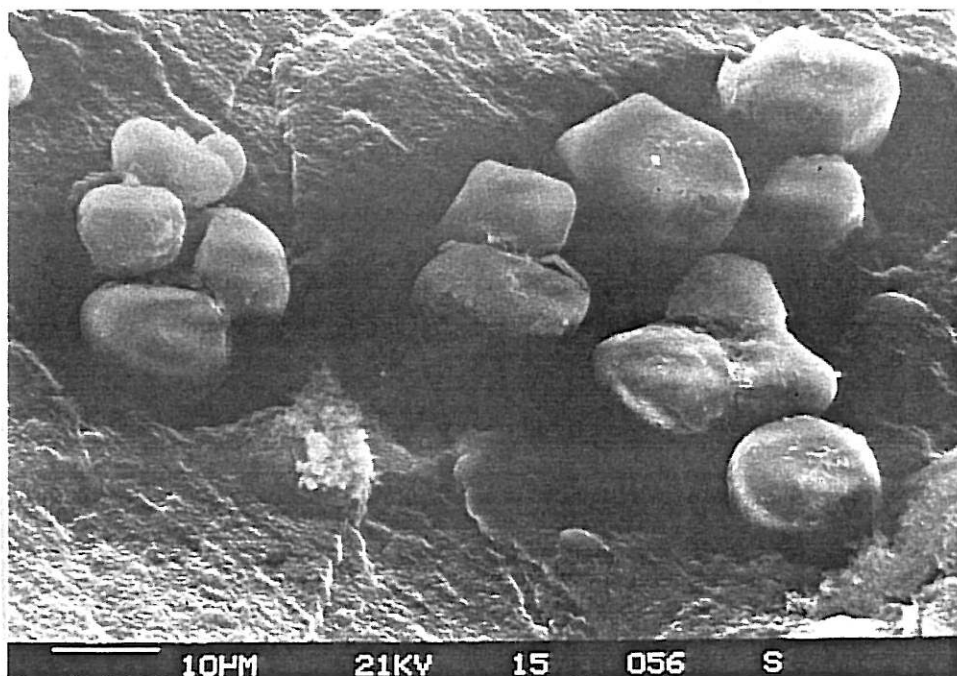
Micrographie 6: Coupe transversale de la couche passivante
après 30 jours de stockage
Electrolyte "de référence + SO₂"



Micrographie 7: Etat de la surface de la couche passivante
après 30 jours de stockage
Electrolyte "de référence + TCSAL"

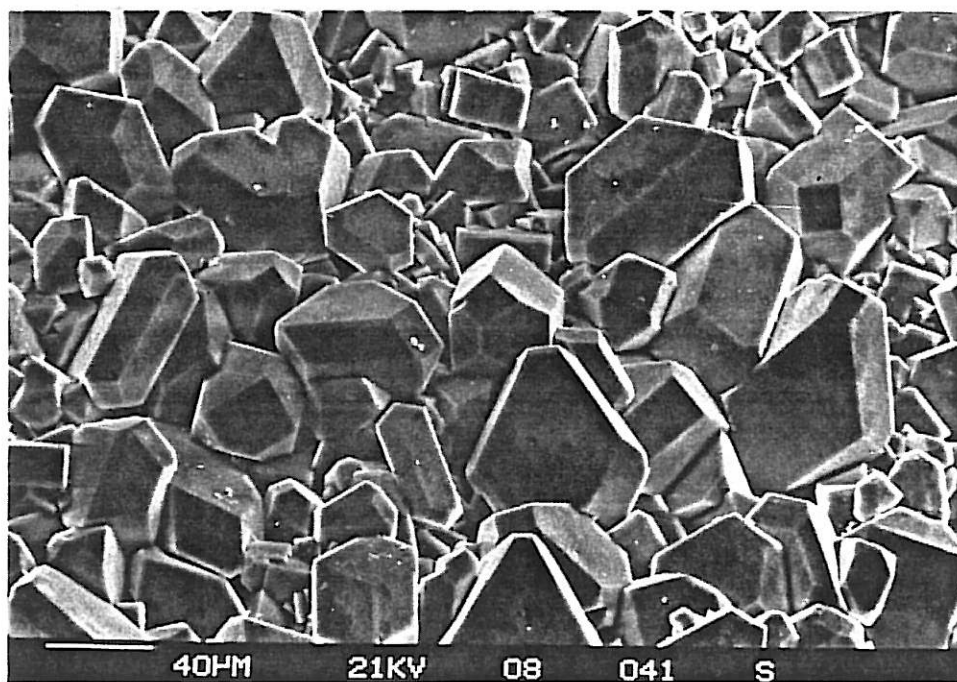


Micrographie 8: Coupe transversale de la couche passivante
après 30 jours de stockage
Electrolyte "de référence + TCSAL"



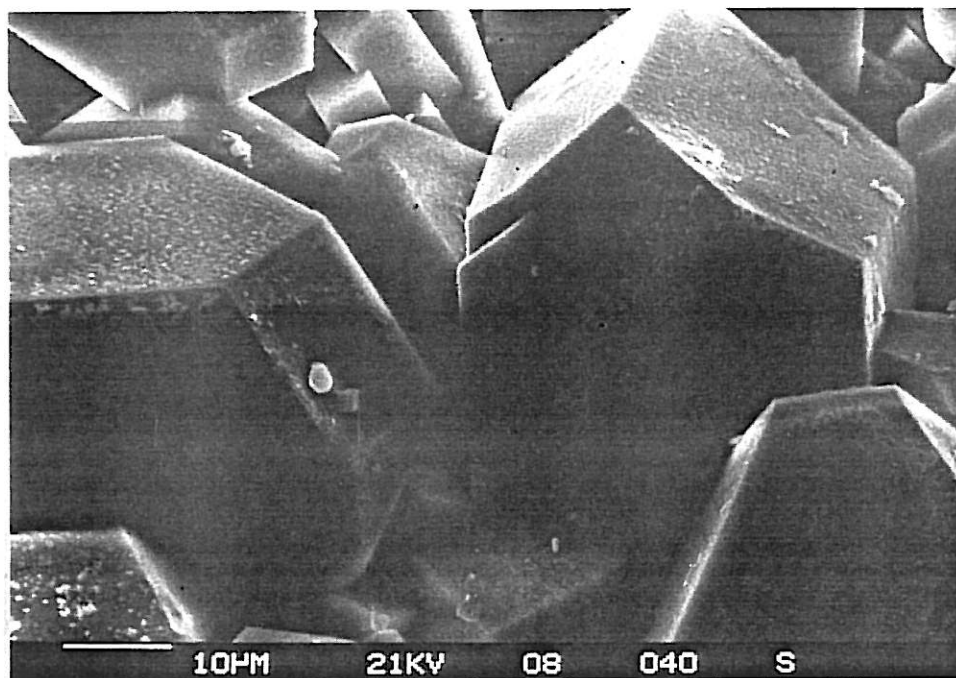
Micrographie 9: Etat de la surface de la couche passivante
après une heure de stockage

Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"



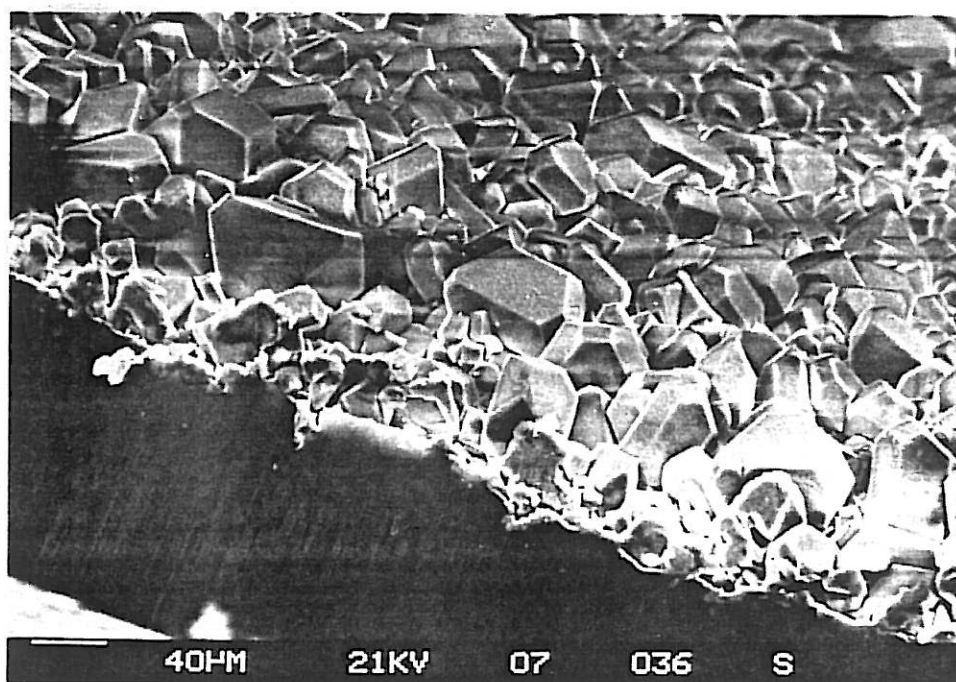
Micrographie 10: Etat de la surface de la couche passivante
après 30 jours de stockage

Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"



Micrographie 11: Détail de l'état de surface de la couche passivante
après 30 jours de stockage

Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"



Micrographie 12: Coupe transversale de la couche passivante
après 30 jours de stockage

Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

IV.2 / PROPRIETES CINETIQUES DE LA COUCHE

L'analyse des diagrammes d'impédance dans le plan complexe obtenus pour les différents électrolytes étudiés met en évidence l'existence d'une ou deux boucles capacitives dans tout le domaine de fréquence étudié (figure IV.2). Une boucle <1> dans le domaine des hautes fréquences est caractérisée par la résistance R_1 et la fréquence f^*_1 . Une boucle <2> caractérisée par la résistance R_2 et la fréquence f^*_2 est observée dans le domaine des basses fréquences. A partir de ces deux caractéristiques R et f^* , il est possible de déterminer un troisième paramètre, la capacité C définie par la relation :

$$RC = [2\pi f^*]^{-1}$$

lorsque le circuit électrique équivalent du système étudié est constitué par une résistance et une capacité placées en parallèle. Dans la suite de cette étude, les boucles capacitives <1> et <2> seront décrites par les résistances et capacités R_1/C_1 et R_2/C_2 .

La limite haute fréquence ($\omega \rightarrow \infty$) de l'impédance correspond à la valeur de la résistance d'électrolyte R_E , tandis que la valeur limite basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$) correspond à la somme de R_E et de R_P la résistance de polarisation qui est donnée par $R_P = R_1 + R_2$.

Dans le cas le plus général, on constate que les boucles capacitives correspondent à des demi-cercles dont le centre est situé en dessous de l'axe des réels dans le plan complexe (figure IV.3). Ce décentrement peut être caractérisé par le rapport α entre le diamètre D de la boucle (sur l'axe réel) et la hauteur H de la boucle (sur

l'axe imaginaire). Dans le cas d'un demi-cercle parfait, ce rapport est égal à deux. Au cours du stockage, on observe une augmentation de ce rapport traduisant une augmentation du décentrement des boucles. La variation de α jusqu'à une valeur de plus de trois (figure IV.3) est par ailleurs caractéristique de l'électrolyte étudié, cette valeur étant plus importante lorsque l'électrolyte contient un (ou des) additif(s). Ces observations rejoignent celles déjà mentionnées dans la littérature (Peled <3>) (Philipps) (Mogensen).

On peut admettre que le décentrement des boucles exprime une dispersion des résistances et/ou des capacités représentatives du circuit électrique équivalent. Cette dispersion est sans doute provoquée par une distribution statistique des propriétés électriques de la couche.

IV.2.1 / Influence du temps de stockage

Quel que soit l'électrolyte, la mesure de l'impédance effectuée juste après le remplissage des cellules (une heure de stockage maximum) met en évidence l'existence de deux boucles capacitives dans tout le domaine de fréquence étudié (figure IV.4). L'action synergique de SO_2 et TCSAL se traduit sur les propriétés cinétiques de la couche passivante par une résistance de polarisation relativement faible par rapport à celle déterminée dans l'électrolyte de référence. Cette action synergique reste évidente tout au long du stockage même sur une longue période. L'évolution des diagrammes d'impédance au cours d'un mois de stockage à température ambiante est représentée sur les figures IV.5 et IV.5 bis. La boucle capacitive

dans le domaine des basses fréquences n'est observée qu'avec l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL". Avec les autres électrolytes, quelques points de mesure ne permettent pas de définir une boucle capacitive.

Les figures IV.6, 7 et 8 permettent une étude comparée au cours d'un mois de stockage des paramètres R_1/C_1 et R_2/C_2 pour les deux électrolytes dits "de référence" et "de référence + SO_2 + TCSAL". Dans tous les électrolytes, la résistance R_1 augmente avec la durée de stockage (figure IV.6). Par contre, dans le cas de l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL", la résistance R_1 reste inférieure à celle obtenue avec l'électrolyte dit "de référence", quel que soit le temps de stockage. La capacité apparente C_1 diminue au cours du stockage, cette diminution étant moins importante lorsqu'aucun additif n'est présent en solution (figure IV.7). Dans le cas de l'électrolyte contenant les deux additifs, la résistance R_2 (boucle basse fréquence) augmente tandis que la capacité C_2 diminue en fonction du temps de stockage (figure IV.8).

Cette étude montre que l'action synergique de SO_2 et TCSAL est à l'origine de nouvelles propriétés cinétiques de la couche passivante. Un processus supplémentaire se trouve révélé sans que l'on puisse toutefois comprendre à partir de cette seule étude comment ce processus peut être à l'origine de l'absence du retard de montée en tension.

IV.2.2 / Influence de la température de mesure

Des mesures d'impédances ont été effectuées à différentes températures (20, 40, 54 et 69°C) après un mois de stockage à température ambiante. Les diagrammes d'impédance obtenus avec les électrolytes dits "de référence" et "de référence + SO₂ + TCSAL" sont rassemblés sur la figure IV.9.

Quel que soit l'électrolyte utilisé, une augmentation de la température entraîne une diminution de la résistance R_1 et de la capacité C_1 (Figure IV.10). Ce phénomène a déjà été mentionné dans la littérature (Bressan <1>). Par ailleurs, dans le cas de l'électrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL", la résistance R_2 diminue et la capacité C_2 augmente légèrement lorsque la température de mesure augmente (figure IV.11).

Après retour à la température ambiante, l'ensemble des paramètres R et C augmentent mais ne retrouvent pas leurs valeurs initiales, en particulier lorsque des additifs sont présents dans l'électrolyte. Dans ce dernier cas, le passage de 69°C à la température ambiante entraîne même une diminution de R_1 , la capacité restant sensiblement constante. Une augmentation de température semble provoquer une modification partiellement réversible des propriétés de la couche passivante, cette transformation étant d'autant plus marquée quand l'électrolyte contient les additifs étudiés.

Les variations de R_1 et de R_2 en fonction de l'inverse de la température suivent une loi d'Arrhénius (Figures IV.12 et IV.13). L'énergie d'activation calculée pour R_1 est de 10.7 kCal/mole dans le cas de l'électrolyte "de référence" et d'environ 8 kCal/Mole dans le cas de l'électrolyte "de référence + SO_2 + TC $\bar{S}$ AL". L'énergie d'activation calculée pour R_2 est de 3,3 kCal/mole dans ce même électrolyte.

Conclusions préliminaires

L'étude par spectroscopie d'impédance du système électrode/couche dans les différents électrolytes a mis en évidence l'existence d'un ou deux processus déterminant la cinétique au potentiel d'équilibre. L'origine de la boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences doit pouvoir être attribuée à un processus de conduction. Par contre, la boucle capacitive dans le domaine des basses fréquences ne semble guère être caractéristique d'un processus de diffusion.

Il est apparu évident que SO_2 et TCSAL ont une action synergique particulièrement déterminante sur les propriétés cinétiques de la couche passivante. La faible valeur de la résistance de polarisation déterminée dans l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL" par rapport à celle déterminée dans l'électrolyte "de référence", ainsi que la réponse particulière en impédance, sont certainement à l'origine de la diminution du retard de montée en tension observée lors des mesures réalisées avec les éléments industriels.

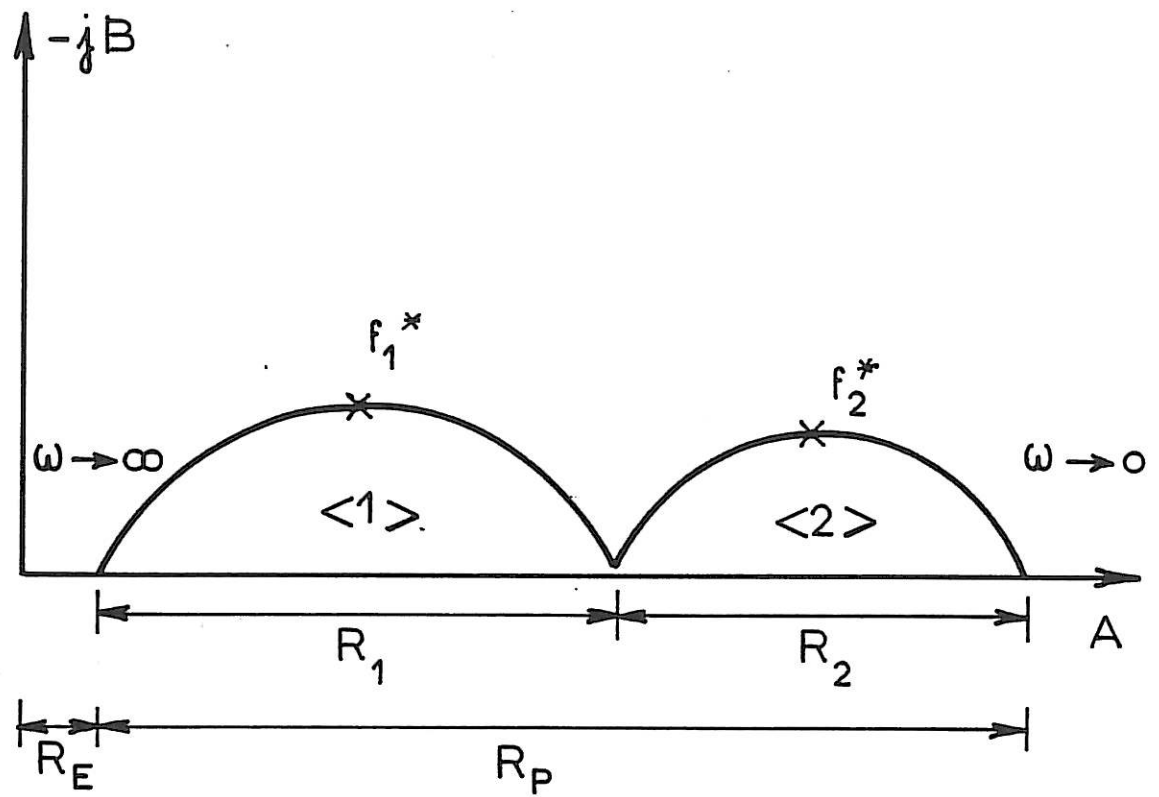


Figure IV.2: Identification des boucles capacitatives sur les diagrammes d'impédance. (Cas du stockage)

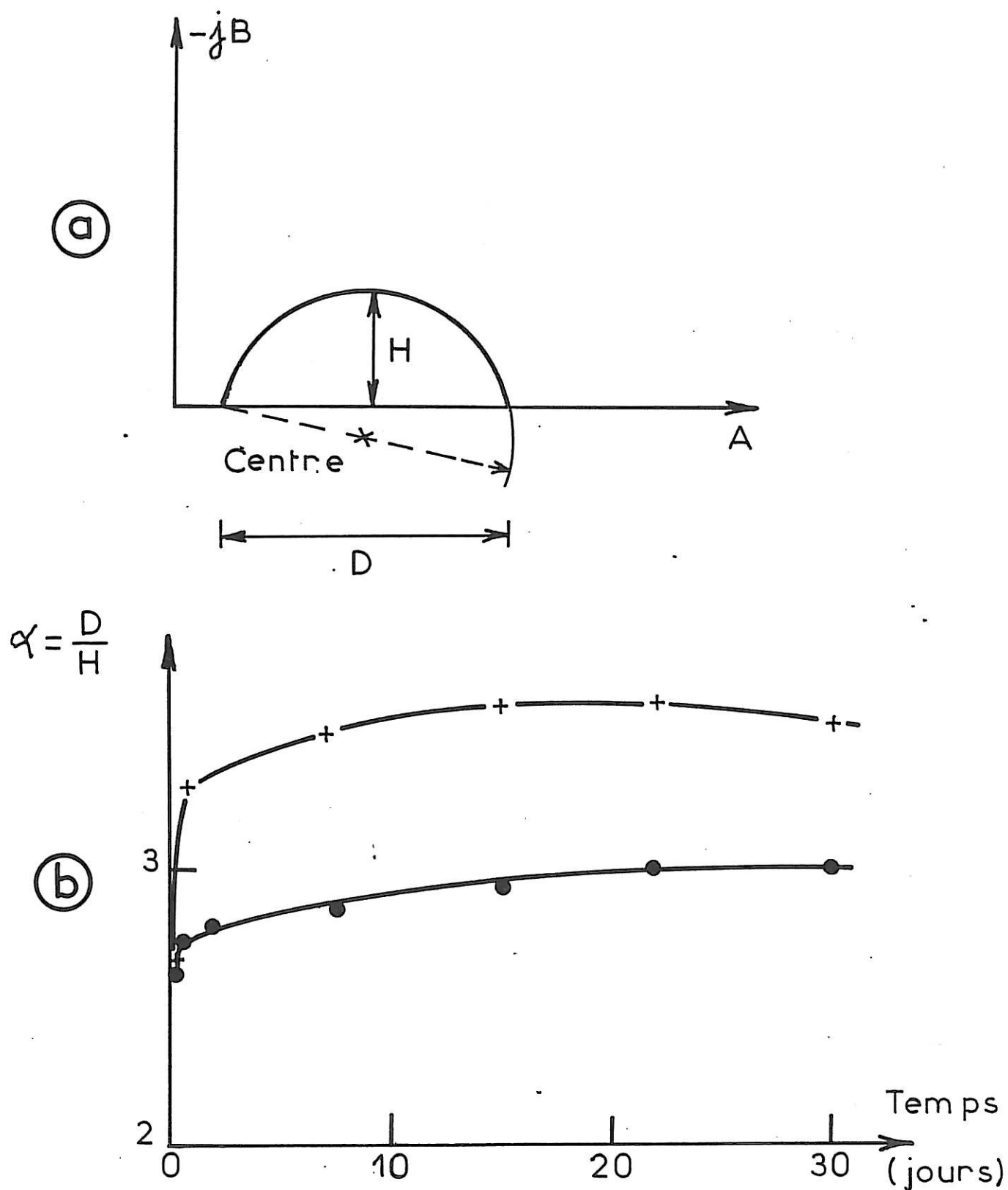


Figure IV.3: Evolution du décentrement (paramètre α) (courbe a)

en fonction du temps de stockage à température ambiante (Courbe b)

• Electrolyte "de référence"

+ Electrolyte "de référence" + SO₂ + TCSAL"

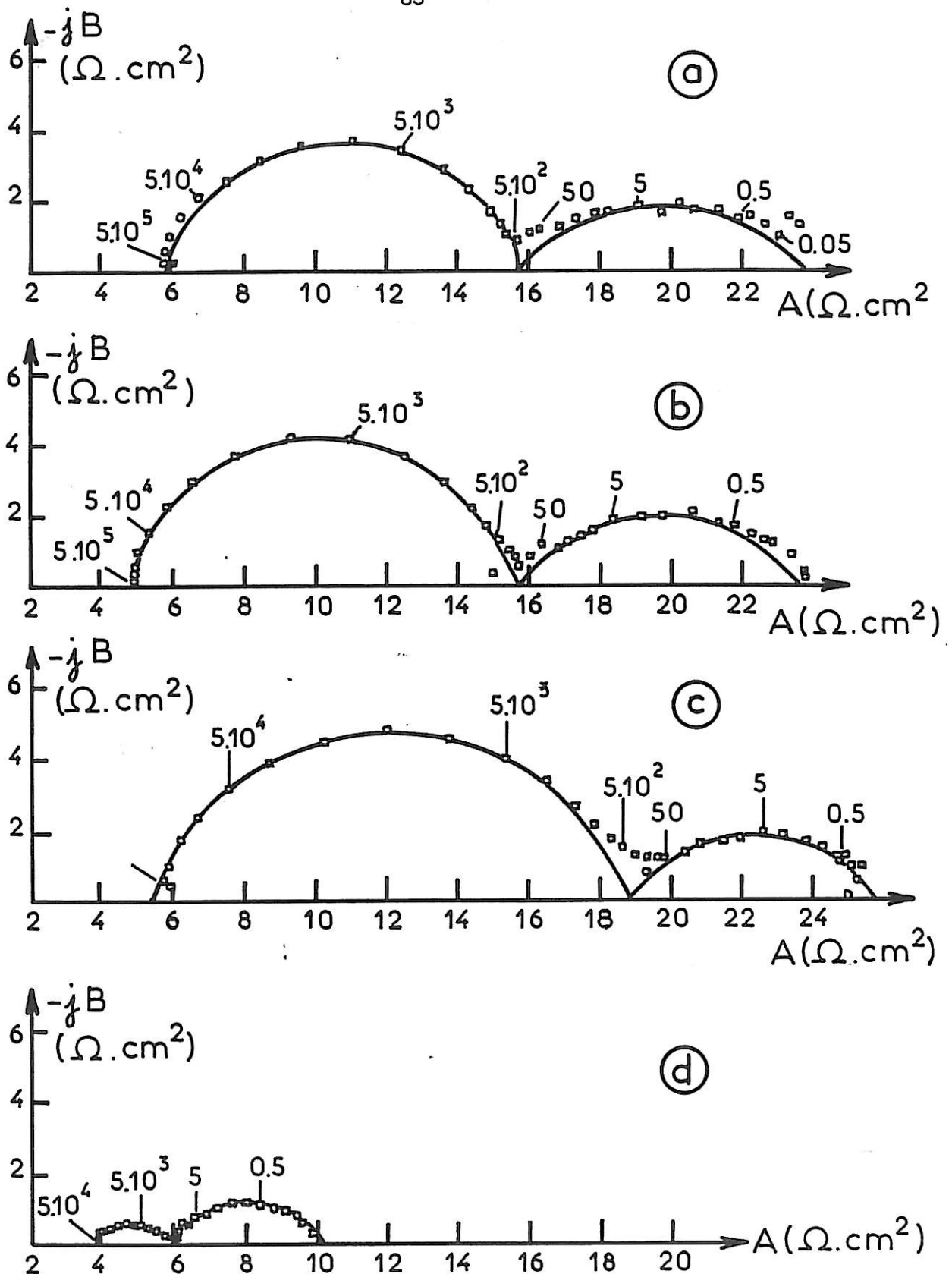


Figure IV.4: Diagrammes d'impédance après une heure de stockage

(Paramétrage en Hz)

a/ Electrolyte "de référence"

b/ Electrolyte "de référence + SO_2 "

c/ Electrolyte "de référence + TCSAL"

d/ Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

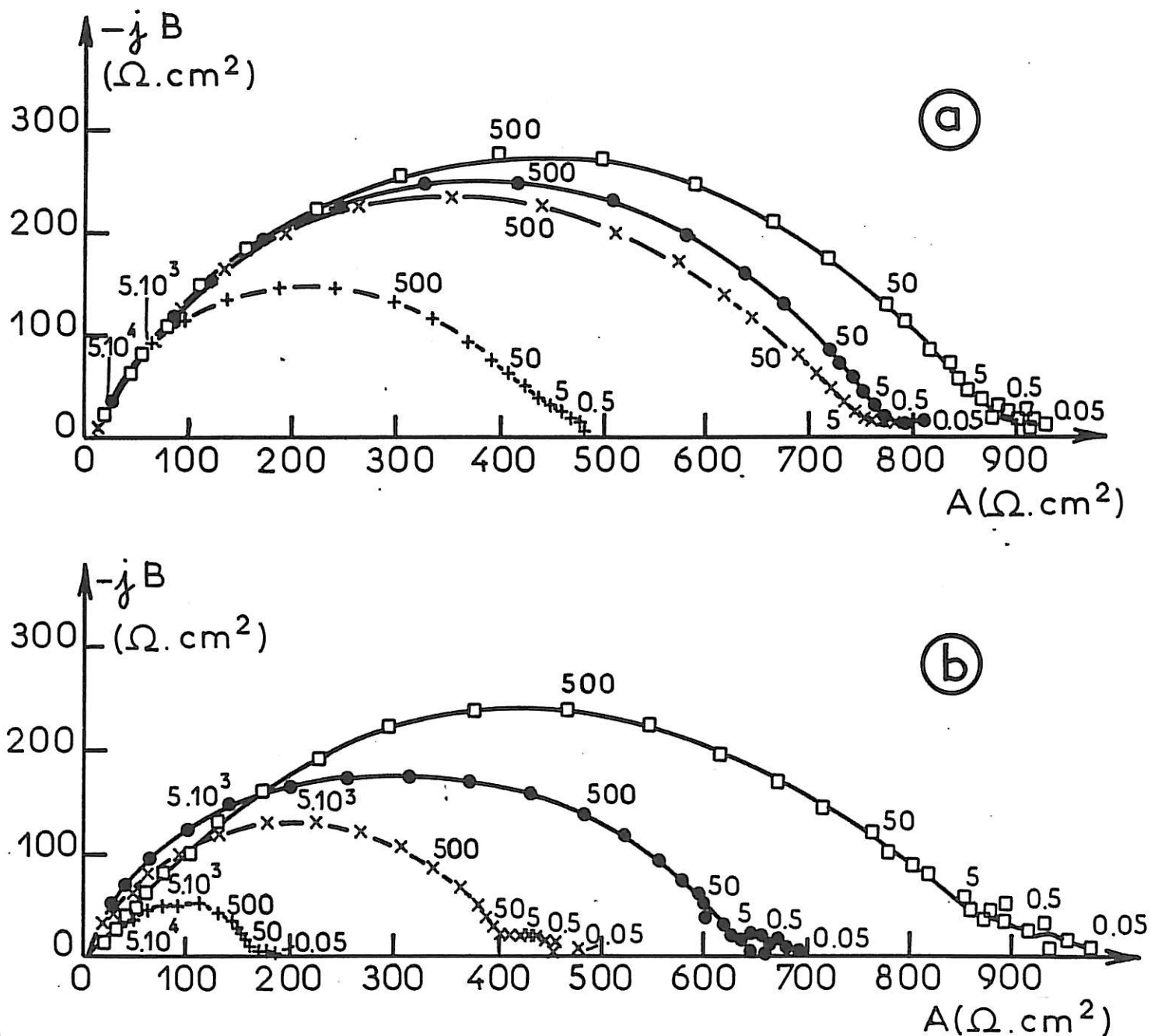


Figure IV.5: Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps de stockage. (Paramétrage en Hz)

a/ Electrolyte "de référence"

b/ Electrolyte "de référence + SO₂"

(+ 2 jours) (x 8 jours) (● 15 jours) (□ 30 jours)

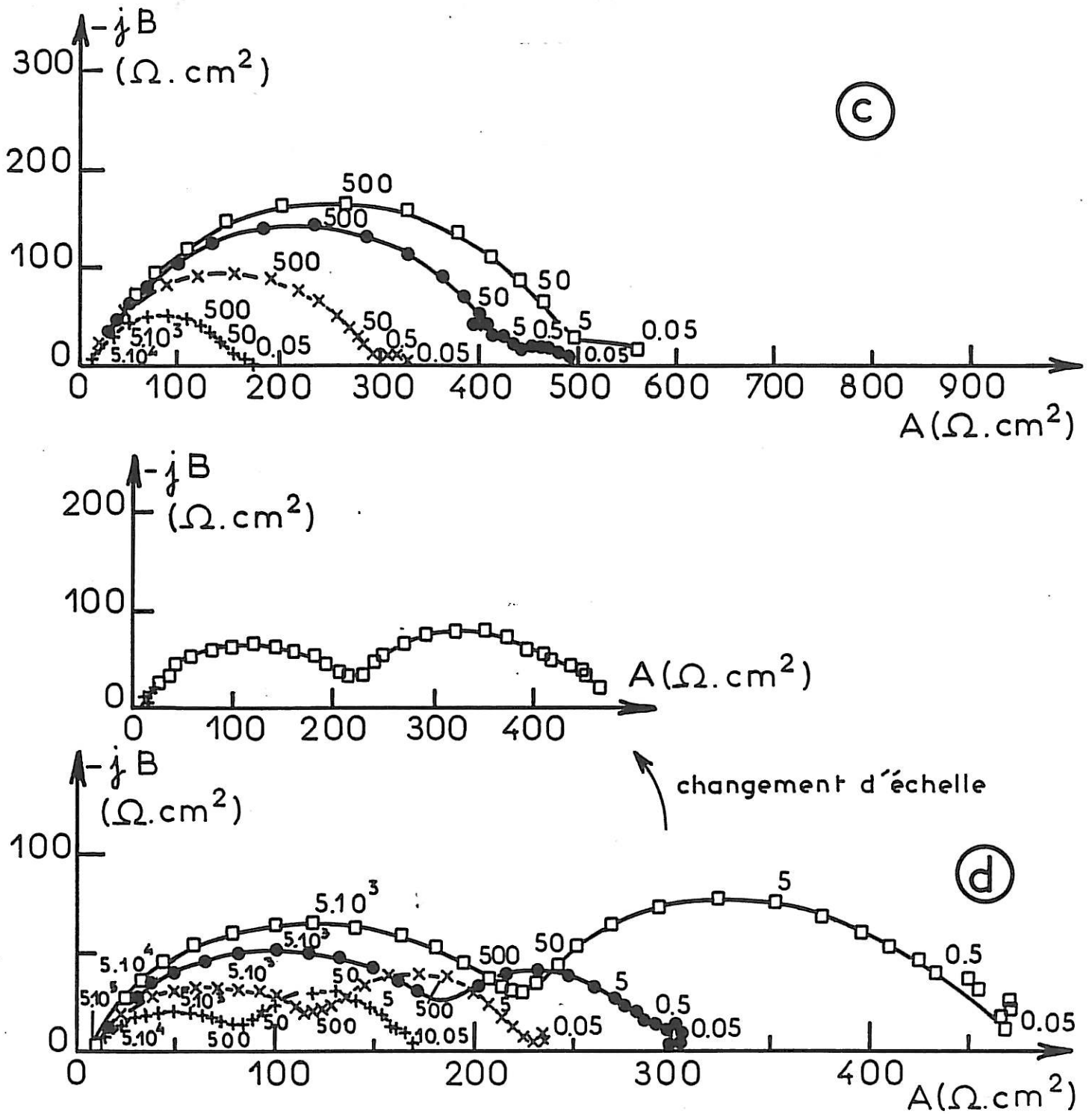


Figure IV.5 bis: Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps de stockage. (Paramétrage en Hz)

c/ Electrolyte "de référence + TCSAL"

d/ Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

(+ 2 jours) (x 8 jours) (● 15 jours) (□ 30 jours)

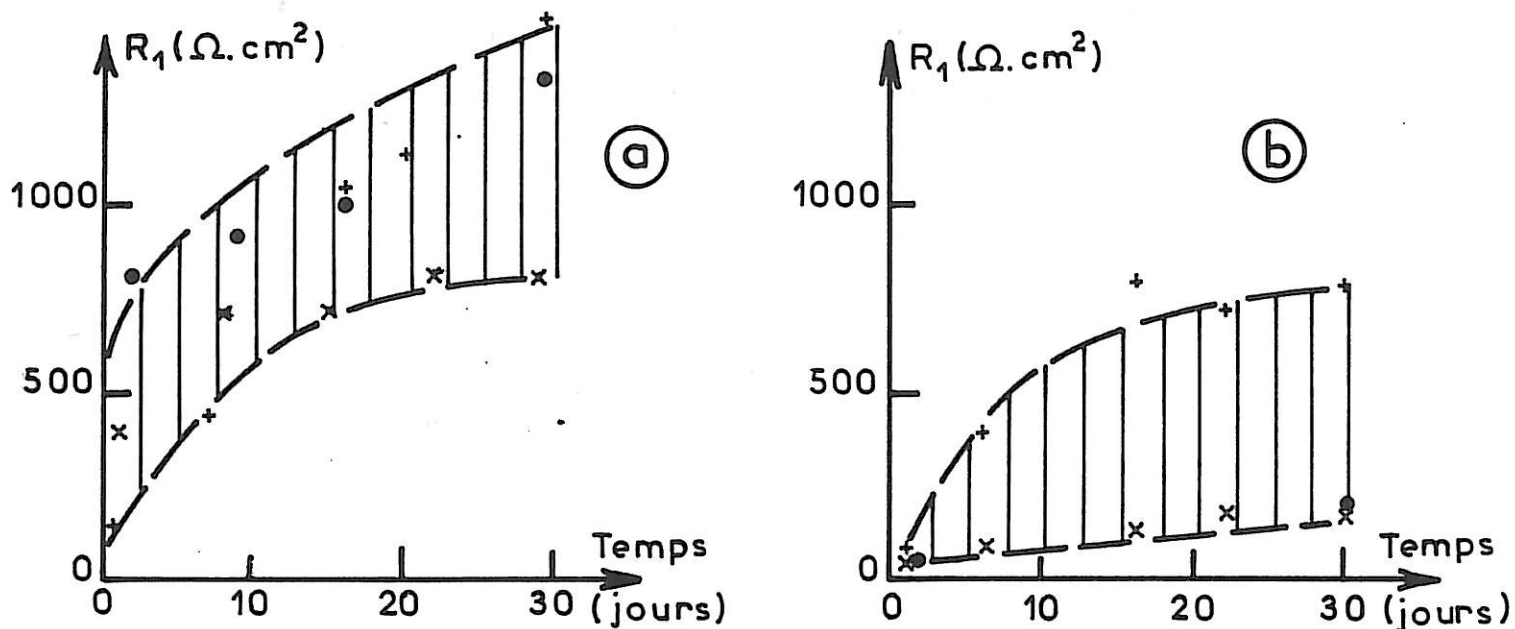


Figure IV.6: Evolution de la résistance R_1 en fonction

du temps de stockage.

(a) Electrolyte "de référence"

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

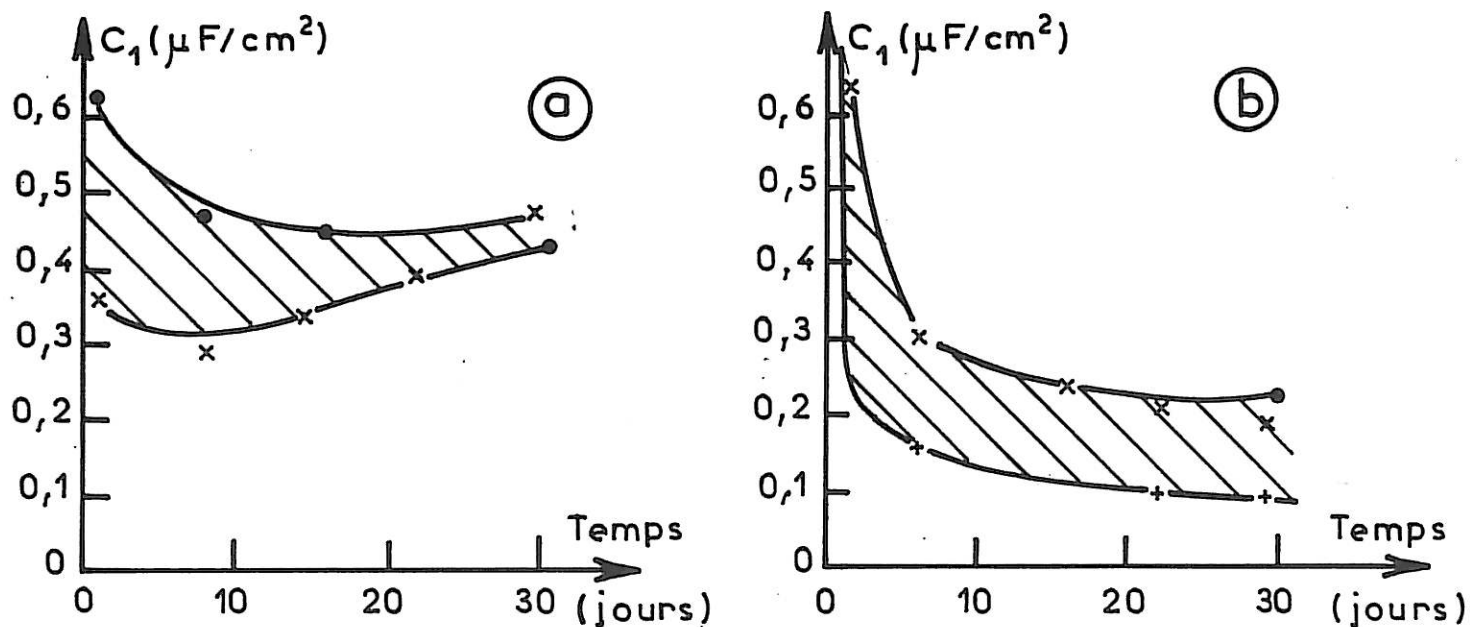


Figure IV.7: Evolution de la capacité C_1 en fonction

du temps de stockage.

(a) Electrolyte "de référence"

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

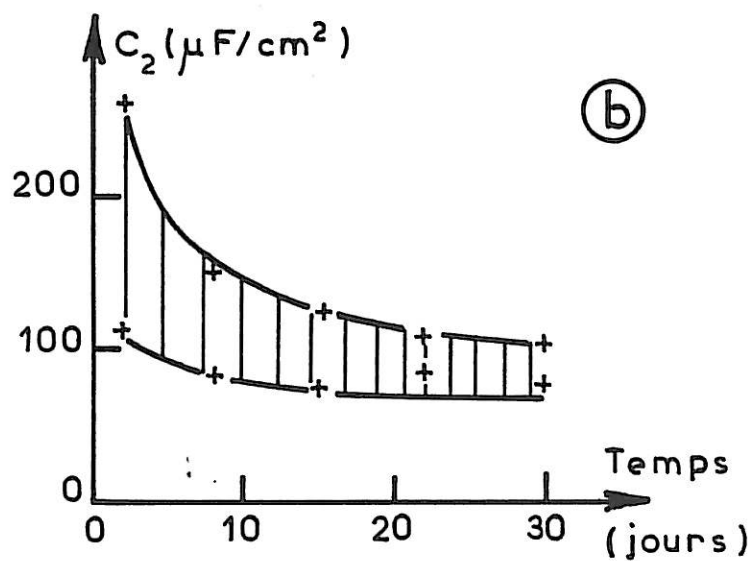
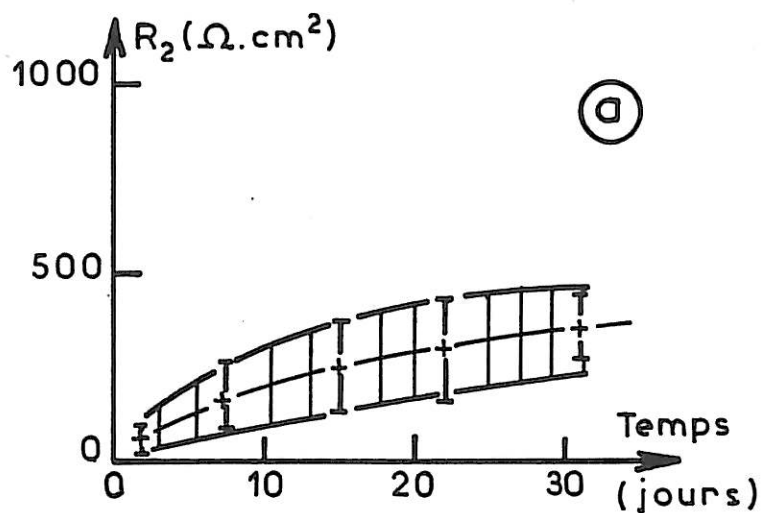


Figure IV.8: Evolution des paramètres R_2 (Courbe a) et C_2 (Courbe b) en fonction du temps de stockage à température ambiante (Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL")

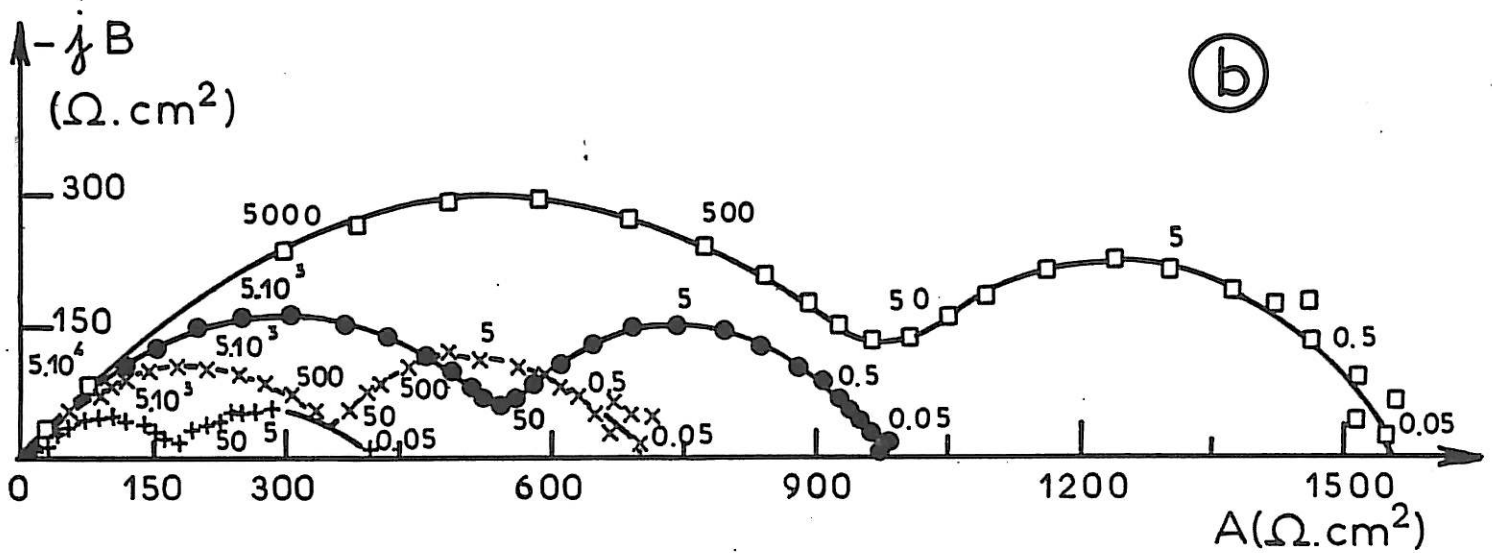
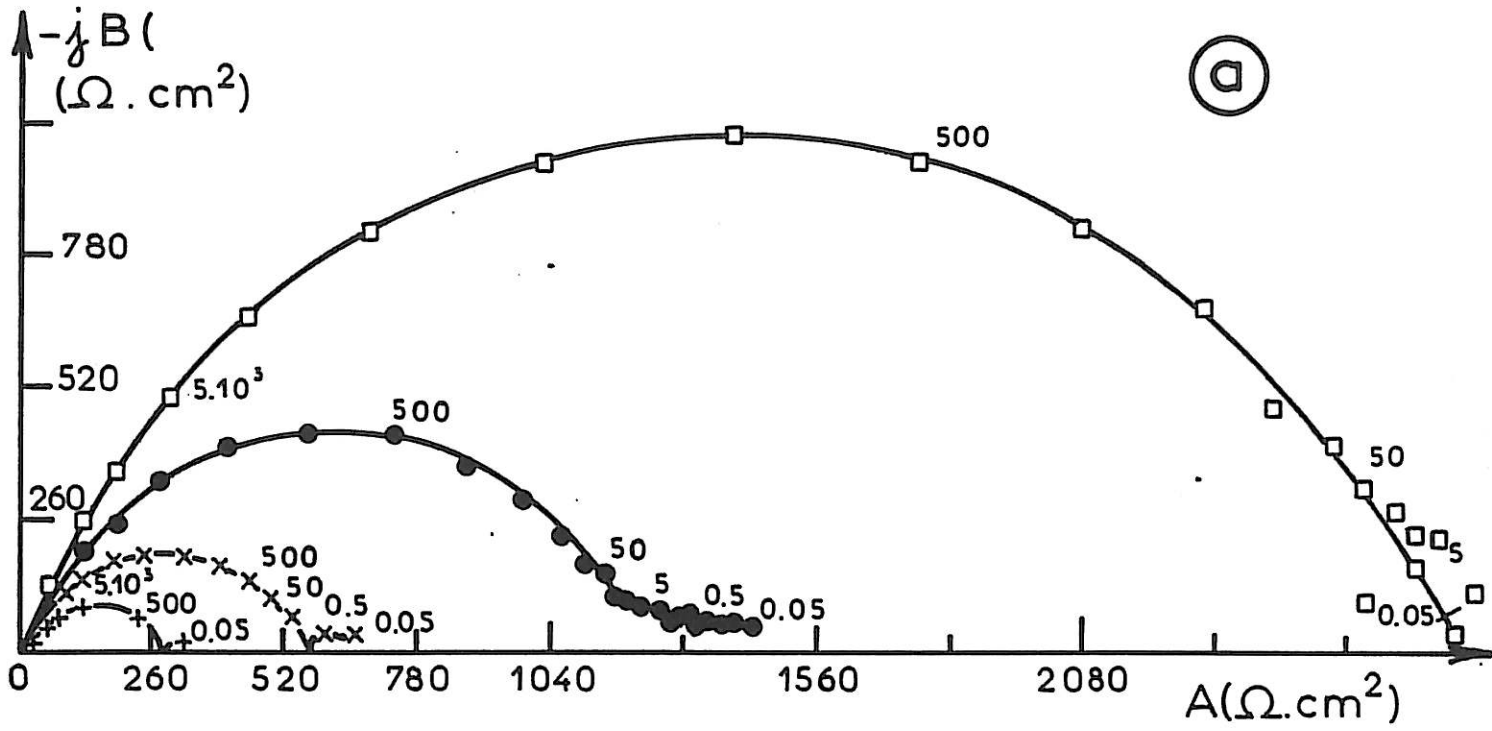


Figure IV.9: Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température de mesure. (Echelles différentes)

(a) Electrolyte "de référence"

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 "

(□ 20°C) (● 40°C) (x 54°C) (+ 69°C)

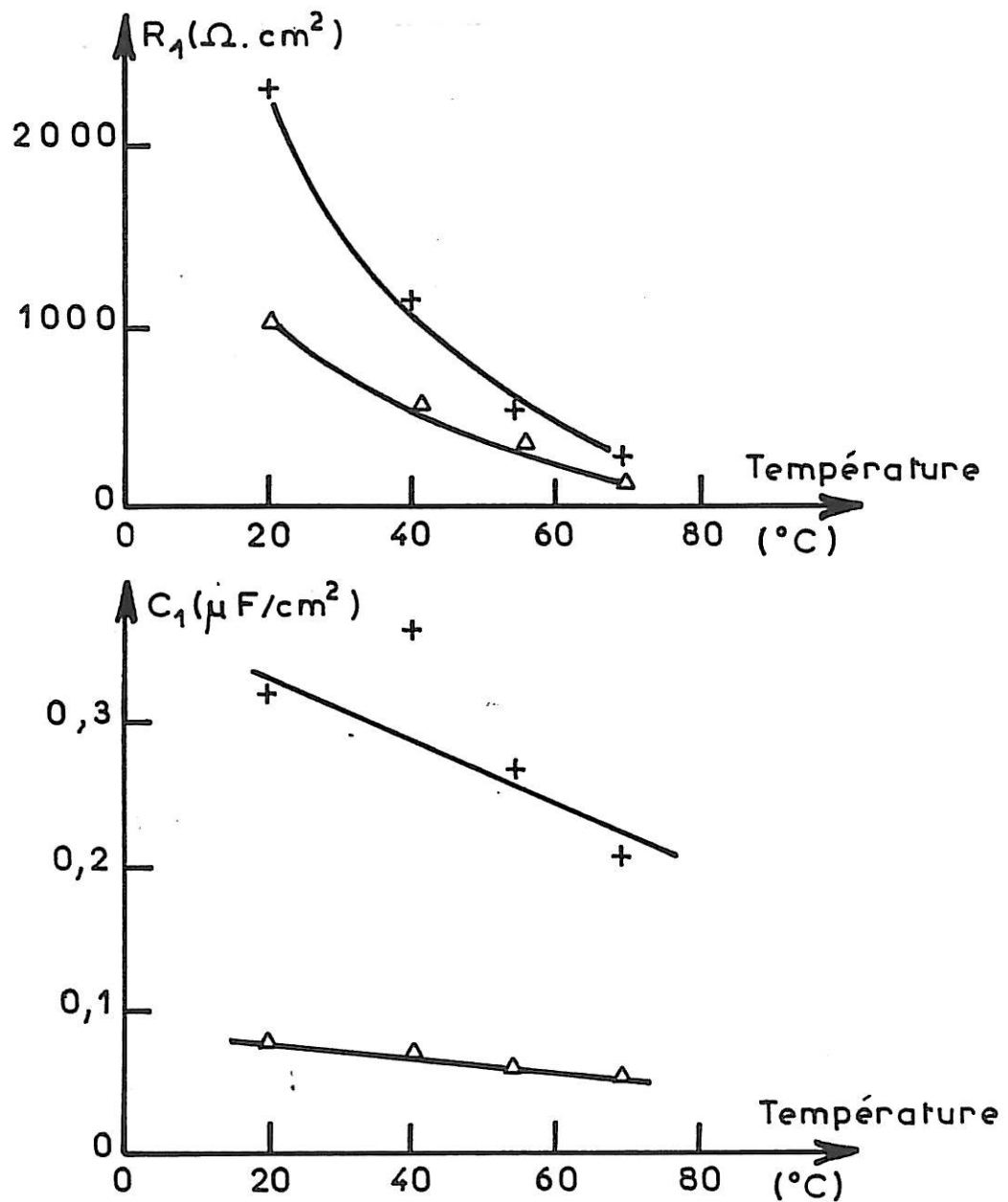


Figure IV.10: Variations de la résistance R_1

et de la capacité C_1 en fonction de
la température de mesure.

(+) Electrolyte "de référence"

(Δ) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

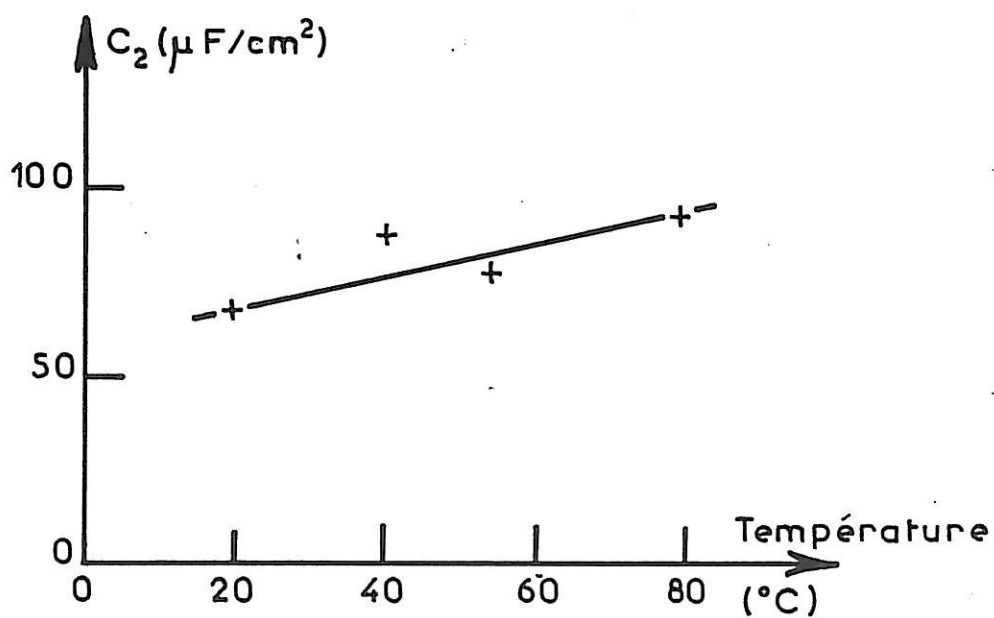
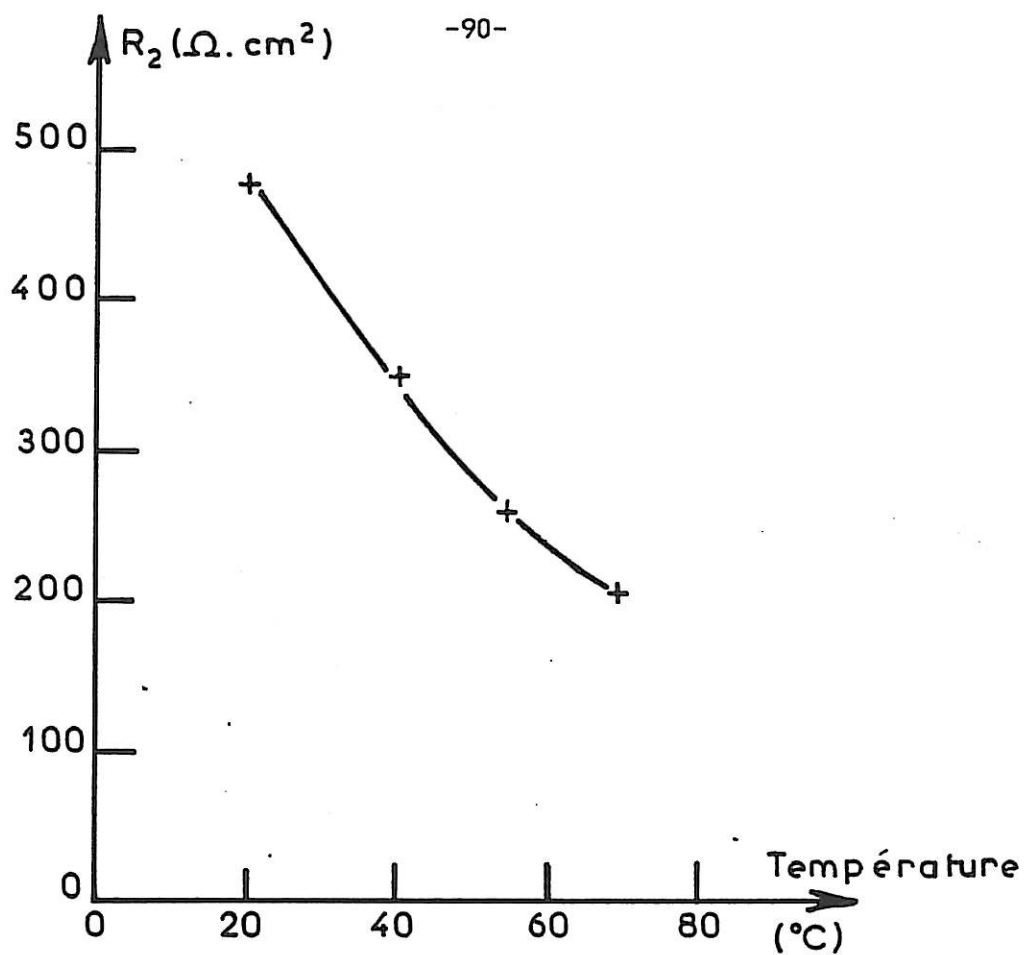


Figure IV.11: Variations de R_2 et C_2 en fonction de la température de mesure.

Cas de l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

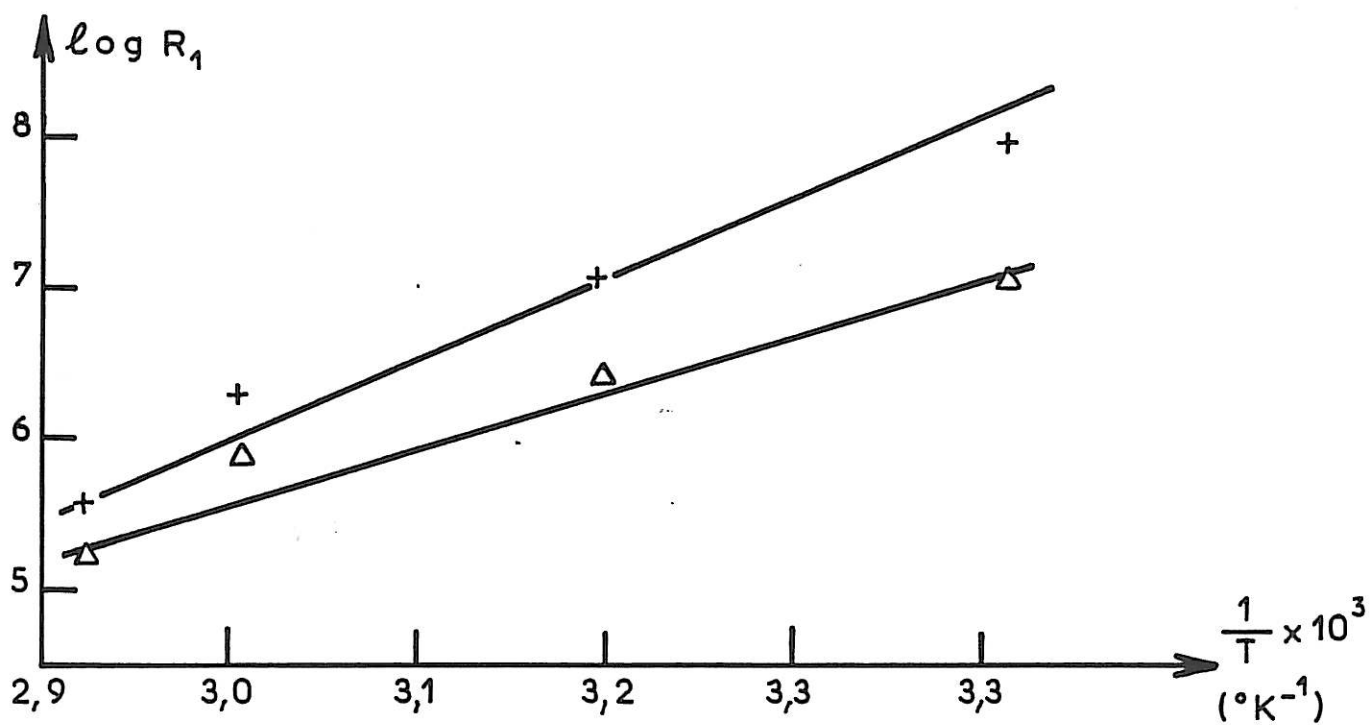


Figure IV.12: Variations du logarithme de R_1 en fonction de l'inverse de la température.

(+) Electrolyte "de référence"

(Δ) Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

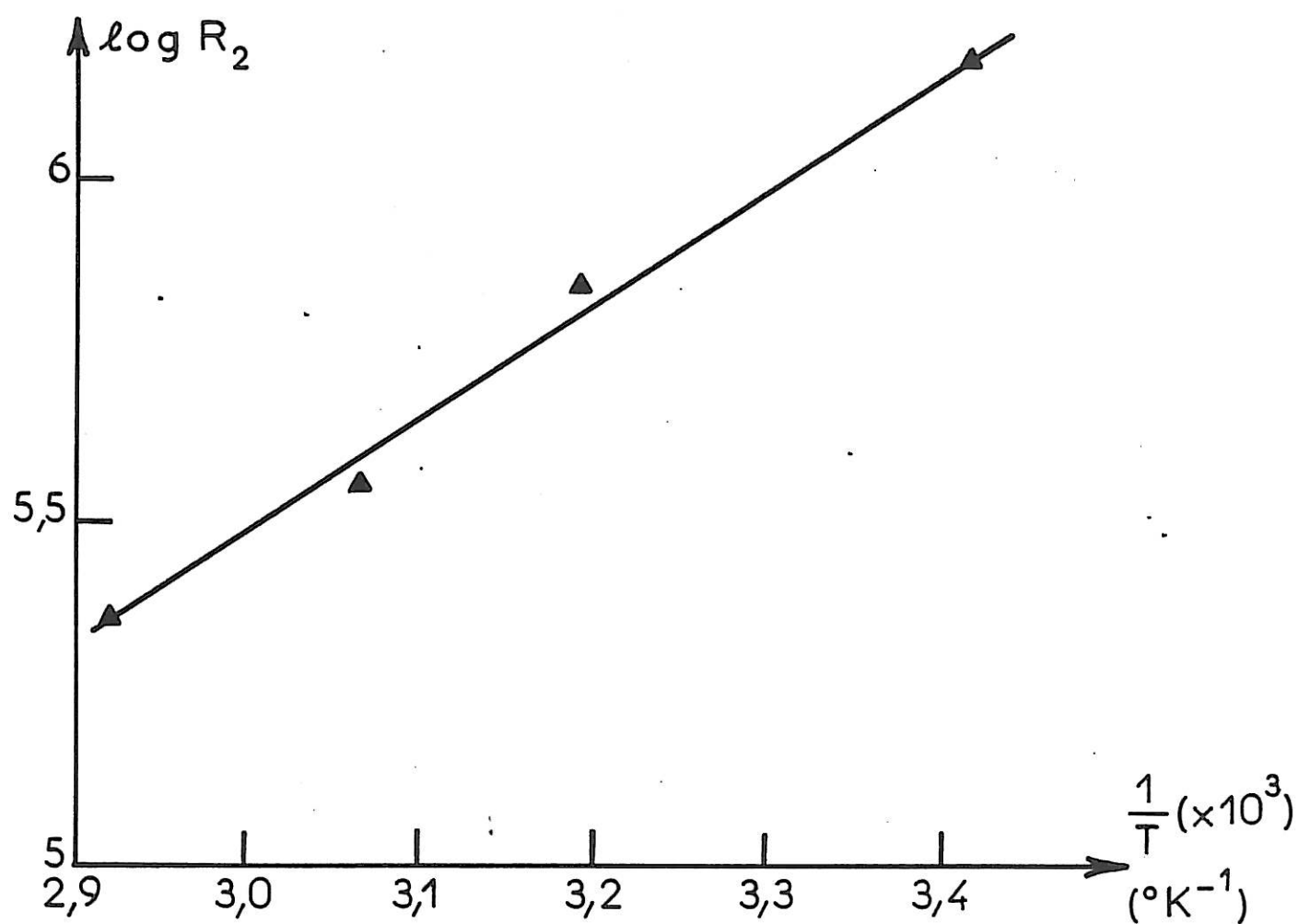


Figure IV.13: Variations du logarithme de R_2 en fonction
de l'inverse de la température
Cas de l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

IV.3 / DISCUSSION DES RESULTATS

L'étude expérimentale rend nécessaire une modélisation de la couche passivante afin de mieux comprendre les processus observés. Nous nous proposons de présenter les hypothèses de différents modèles d'interphase afin de discuter leur application à la détermination des propriétés morphologiques et cinétiques des couches passivantes.

IV.3.1 / Modèle de l'interphase stratifié

a) Présentation du modèle

La couche passivante est considérée comme un interphase électrolyte solide (SEI) constitué par deux sous-couches (Figure IV.14), l'une dite primaire compacte de faible épaisseur, l'autre dite secondaire poreuse de forte épaisseur. Peled admet que les propriétés cinétiques de la couche entière sont pratiquement dues aux processus de conduction et de transfert de charge intervenant dans la couche primaire compacte; la couche secondaire poreuse serait seulement à l'origine du retard de montée en tension provoqué par un gradient de concentration ionique dans les pores lors de la polarisation anodique.

L'analyse de la boucle capacitive unique des diagrammes d'impédance dans le plan complexe peut être obtenue à partir de ce modèle SEI en admettant que le processus de conduction détermine seul la cinétique du système électrode/couche en supposant un processus de transfert de charge infiniment rapide. En admettant connue la constante diélectrique de l'électrolyte solide, la mesure de la

capacité conduit à la détermination de l'épaisseur de la couche compacte à partir de l'équation du condensateur plan. La connaissance de cette épaisseur et la mesure de la résistance conduit à la détermination de la résistivité à partir de l'équation de la résistance d'un cylindre.

b) Application du modèle

L'analyse de la boucle capacitive unique observée avec la couche passivante formée après un mois de stockage dans l'électrolyte "de référence" permet de déterminer les paramètres de la couche primaire compacte: une épaisseur de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ et une résistivité de l'ordre de $10^{+9} \Omega.\text{cm}$ (figure IV.15 et IV.16). Ces valeurs diffèrent très nettement des valeurs de l'épaisseur totale visible de la couche (de l'ordre de $80 \mu\text{m}$) et de la résistivité connue du chlorure de lithium polycristallin ($10^{+10} \Omega.\text{cm}$) à température ambiante (Shahi). Le fait que l'épaisseur déduite des mesures d'impédance soit très inférieure à celle déterminée par des observations microscopiques ne permet pas toutefois d'en conclure que la différence d'épaisseur doit être attribuée à une couche secondaire poreuse. D'une manière générale, il semble peu vraisemblable que la présence d'une sous-couche poreuse de même nature que la sous-couche compacte, et représentant plus de 99% de l'épaisseur totale de la couche passivante, ne donne aucun phénomène observable sur l'impédance du système électrode/couche.

L'analyse des diagrammes d'impédance dans le cas de l'électrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL" se révèle encore plus délicate. l'action synergique des additifs sur la couche passivante se manifesterait par une augmentation de l'épaisseur de la couche primaire compacte au détriment de la couche secondaire poreuse. L'absence de retard de montée en tension serait apparemment due à une diminution de la résistivité de cette couche primaire compacte.

Compte tenu de la présence d'une couche secondaire poreuse, on peut supposer que la boucle capacitive dans le domaine des basses fréquences (de résistance R_2 et de capacité C_2) résulte d'un processus de diffusion ionique. L'étude de cette dernière boucle, qui est assimilable à un demi-cercle décentré, ne permet pas cependant de prouver qu'elle est caractéristique d'un processus de diffusion. De plus, l'invariance de la fréquence caractéristique de cette boucle, au cours de la formation de la couche pendant le stockage, ne rend pas compte de l'évolution de son épaisseur pour un coefficient de diffusion ionique constant (on rappelle que dans le cas d'un processus diffusionnel, la fréquence caractéristique de la boucle de diffusion est inversement proportionnelle au rapport d^2/D où d est la longueur de diffusion et D le coefficient de diffusion). Une telle boucle est également observée dès les premiers instants de formation de la couche passivante dans tous les électrolytes étudiés (figure IV.4). Il s'avère donc que l'action synergique de SO₂ et de TCSAL ne peut s'expliquer en admettant seulement l'existence des processus de conduction et de diffusion dans la couche passivante.

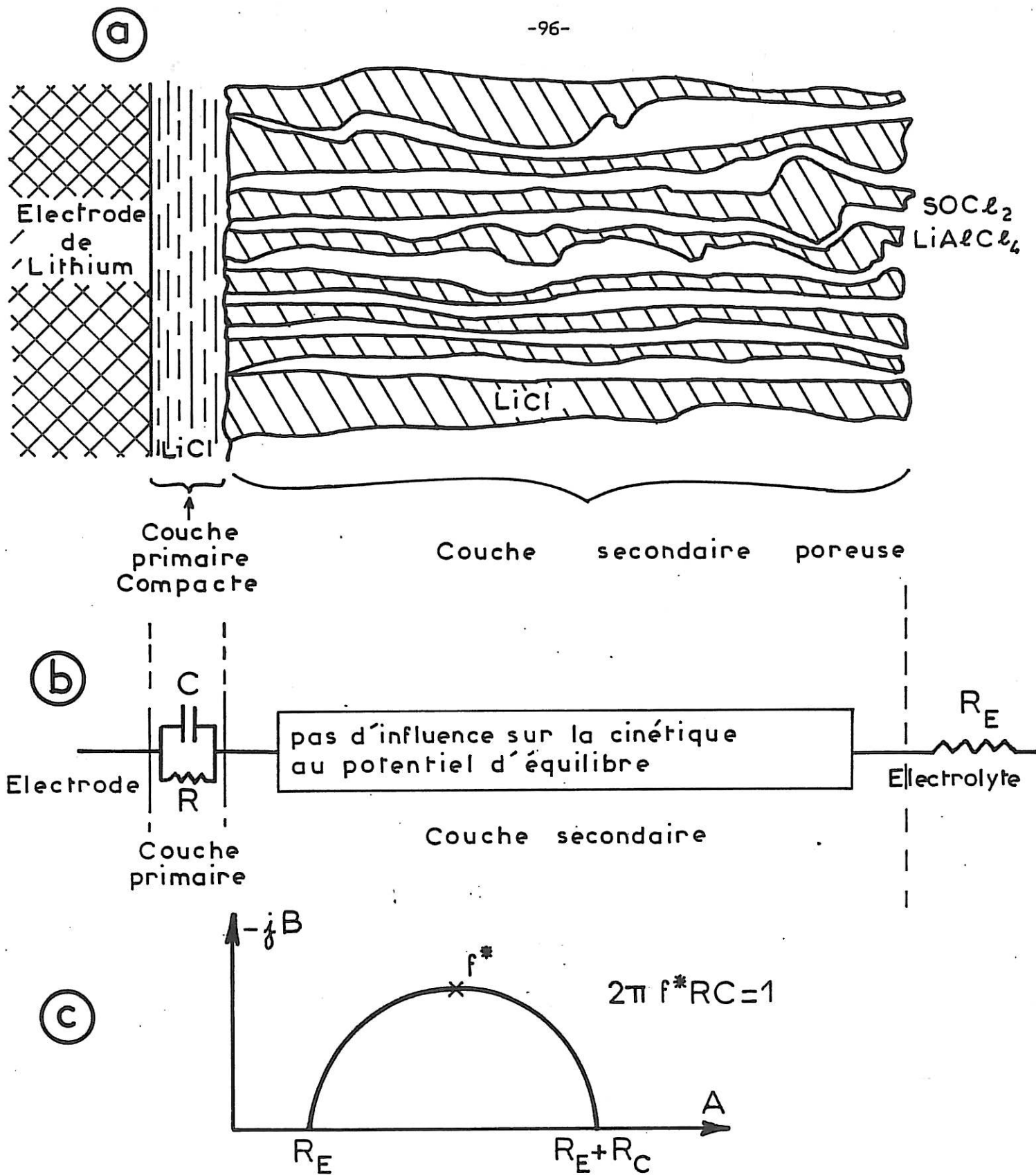


Figure IV.14: Modèle de l'interphase stratifié

(Etude à polarisation nulle)

(a) Schématisation de la couche passivante

(b) Circuit électrique équivalent

(c) Diagramme d'impédance correspondant

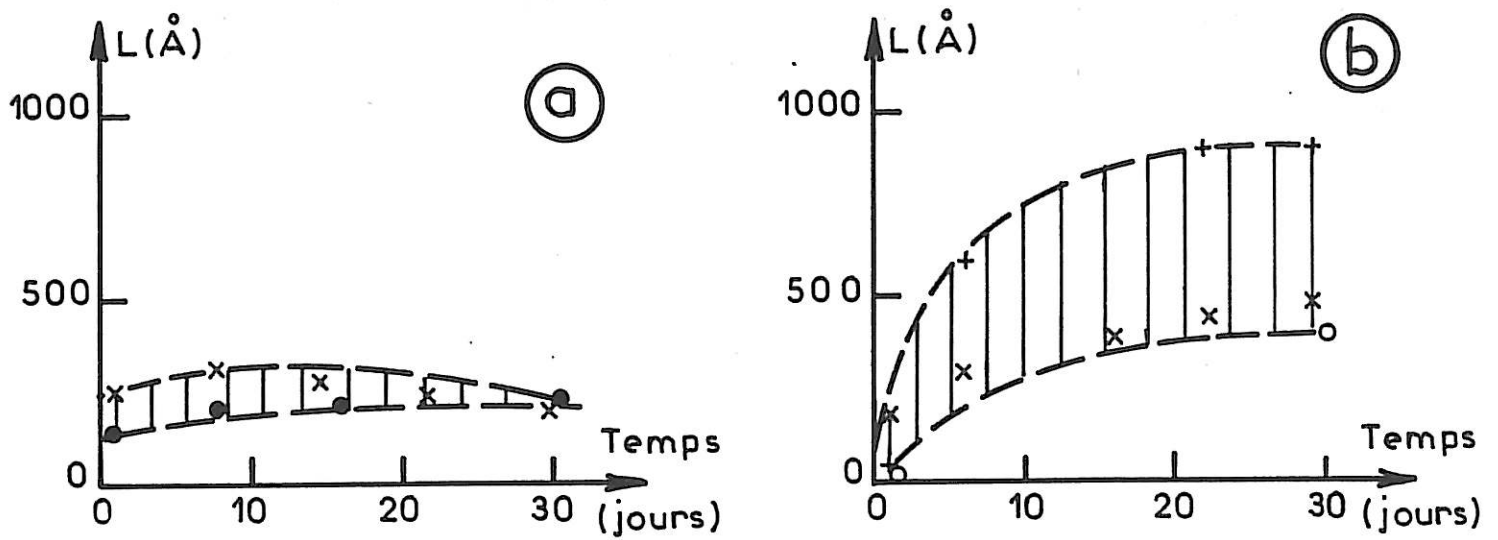


Figure IV.15: Evolution de l'épaisseur de la couche passivante en fonction du temps de stockage.

(a) Electrolyte "de référence"

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

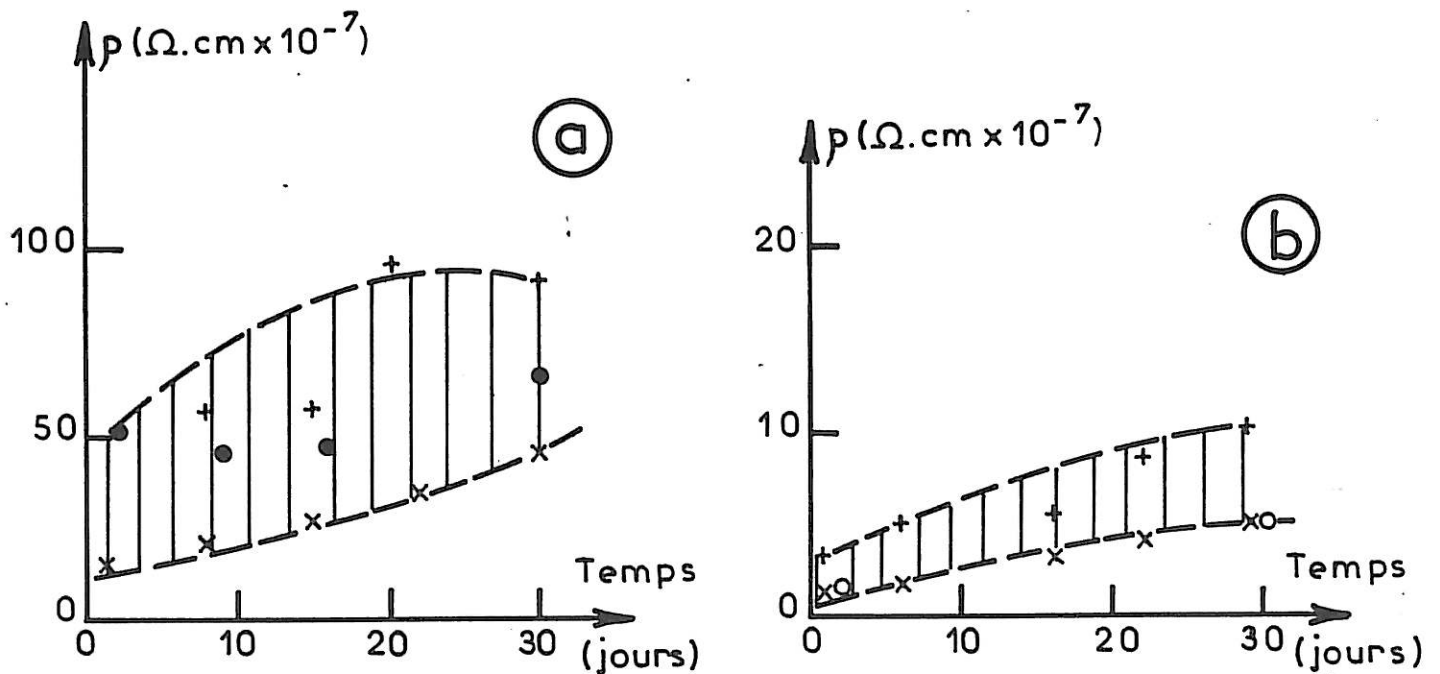


Figure IV.16: Evolution de la résistivité de la couche passivante en fonction du temps de stockage. (Echelles différentes)

(a) Electrolyte "de référence"

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

IV.3.2 / Modèle de l'interphase compacté

Comme les observations microscopiques n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'une sous-couche poreuse au contact de l'électrolyte, la couche passivante peut être considérée comme un interphase polycristallin homogène sur toute son épaisseur. La formation continue d'une multitude de microcristaux tout au long du stockage laisse supposer que cet interphase est microporeux et possède les propriétés des solides formés à partir de poudres plus ou moins mal compactées.

a) Propriétés de conduction d'un électrolyte solide

L'analyse des travaux de la littérature concernant les couches d'électrolytes solides obtenues par frittage permet de mieux comprendre les phénomènes observés (figure IV.17). Le processus de conduction dans de tels électrolytes se manifeste généralement sur les diagrammes d'impédance par deux boucles capacitives (Schouler). La première boucle en haute fréquence est associée à la conductivité intrinsèque (intragranulaire) tandis que la boucle basse fréquence est due à la conductivité extrinsèque (intergranulaire). En effet, dans le cas d'un monocristal, seule une boucle capacitive existe dans tout le domaine de fréquences, qui rend compte de ses propriétés résistive et diélectrique. Par contre, une boucle basse fréquence qui n'apparaît que si l'électrolyte solide est polycristallin, est déterminée par les propriétés résistives et diélectriques des interfaces (joints de grains) entre les différents cristaux composant le solide

polycristallin. En particulier, la capacité associée ne dépend pas de la constante diélectrique du monocristal; de même, la résistance mesurée est indépendante de la conductivité du monocristal. Dans certains cas, lorsqu'il s'agit d'un solide mal compacté ou insuffisamment fritté, la boucle basse fréquence peut devenir prépondérante sur la boucle haute fréquence. Dans un cas limite, les deux boucles capacitives peuvent être confondues, si bien que l'analyse des propriétés intrinsèques et extrinsèques devient irréalisable (Schouler).

Dans le cas de la couche passivante formée à température ambiante dans les électrolytes à base de chlorure de thionyle, on peut admettre que la boucle capacitive unique observée par exemple avec l'électrolyte "de référence" traduit à la fois les propriétés intrinsèque et extrinsèque du chlorure de lithium polycristallin sur toute son épaisseur. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible de déduire de l'analyse de R_i et de C_i les paramètres épaisseur et résistivité de la couche passivante. Toutefois, la connaissance de l'épaisseur totale par coupe longitudinale permet d'évaluer la résistivité globale de cette couche formée par exemple après un mois de stockage dans différents électrolytes.

Dans le cas de l'électrolyte "de référence", la résistivité de la couche serait de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (épaisseur totale = $80 \mu\text{m}$; résistance = $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Une telle valeur se situe entre celle de la résistivité du chlorure de lithium ($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) et celle de l'électrolyte ($10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) (Auborn). On sait également que la résistivité du tétrachloroaluminate de lithium est de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ (Weppner). Cette faible résistivité laisse supposer la présence de l'électrolyte dans les micropores de la couche formée essentiellement

par du chlorure de lithium. Cette hypothèse semble être corroborée par le fait que l'élément aluminium de LiAlCl_4 est détecté par fluorescence X. Cette interprétation de la boucle haute fréquence est en partie confirmée par la valeur d'énergie d'activation de 11,74 kCal/mole déterminée pour la variation de la résistance R_1 en fonction de la température. Cette valeur est assez proche de celle calculée pour des échantillons de LiCl polycristallins: 11,3 kCal/mole entre 70°C et 350 °C (Ginnings) 9,69 kCal/mole entre 180 et 350 °C (Li-chuan).

Dans le cas de l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL", la résistivité de la couche passivante reste égale à $10^5 \Omega \text{ cm}$ (épaisseur moyenne de 20 μm ; résistance = $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Ainsi l'action synergique des additifs dans l'électrolyte conduirait seulement à une modification de la taille et du faciès des cristaux de LiCl. Ce phénomène purement cristallographique s'expliquerait par l'adsorption ou l'insertion des produits de décomposition de SO_2 et TCSAL au niveau des plans de croissance.

En admettant que la boucle <1> observée dans le domaine des hautes fréquences est due en fait à la conduction extrinsèque dans un interphase polycristallin compacté, on ne peut pas expliquer l'origine de la boucle <2> observée dans le domaine des basses fréquences. L'hypothèse que les deux boucles caractérisent séparément les propriétés de conduction intrinsèque et extrinsèque conduit aux difficultés d'interprétation exposées dans le paragraphe précédent. En effet, nous avons montré que les valeurs d'épaisseur calculées à partir des caractéristiques diélectriques du chlorure de lithium pur, sont en désaccord avec celles déterminées expérimentalement par microscopie électronique.

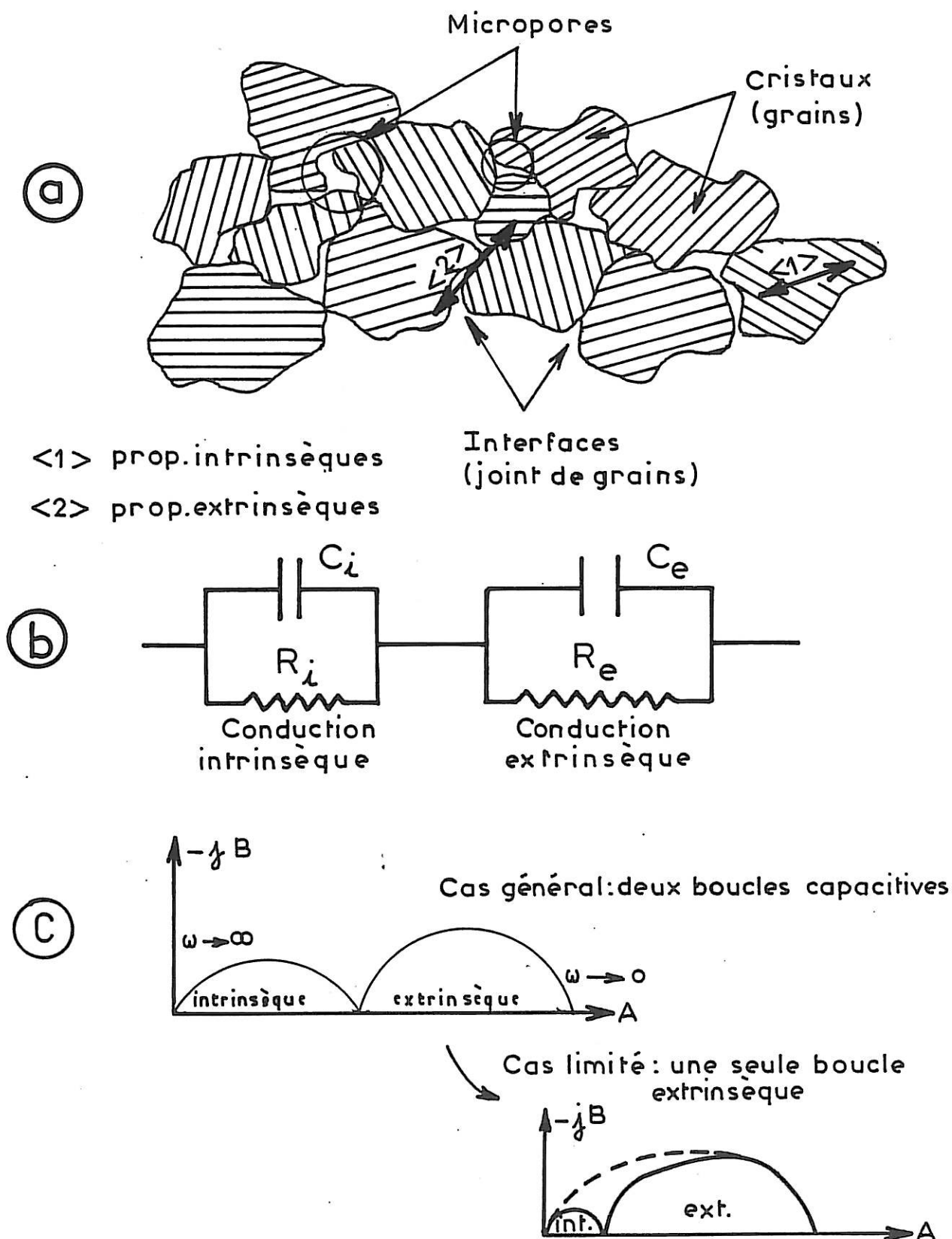


Figure IV.17: Propriétés de conduction

d'un électrolyte solide polycristallin

(a) Schéma de la couche polycristalline

(b) Circuit électrique équivalent

(c) Diagrammes d'impédance correspondant au cas général
et au cas limite

b) Propriétés de transfert de charge dans un
électrolyte solide

L'étude des électrolytes solides de grande conductivité ionique (Archer) a montré que les processus de conduction et de transfert de charge peuvent être séparés par l'analyse des diagrammes d'impédance. La figure IV.18 donne un exemple de la structure d'un électrolyte solide dont l'ion mobile est de même métal que celui disponible à partir de l'électrode. Le transfert de charge intervient au niveau de la première couche cristalline à l'interface métal/électrolyte solide. Ce processus est représenté par un circuit électrique équivalent constitué par une capacité de double couche et une résistance de transfert de charge. Dans le cas d'une différence importante entre les temps de relaxation des deux processus, les diagrammes d'impédance comportent une boucle haute fréquence caractérisant la conduction et une boucle basse fréquence caractérisant le transfert de charge.

Un tel modèle peut être envisagé pour expliquer les diagrammes d'impédance qui comportent deux boucles capacitives dans le plan complexe. La boucle <1> résulterait des processus de conduction intrinsèque et extrinsèque discutés dans le paragraphe précédent. La boucle <2> proviendrait du processus de transfert de charge intervenant dans la première couche cristalline de l'électrolyte solide constitué par la couche passivante.

L'analyse de la deuxième boucle observée dans le cas de l'électrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL" (figure IV.9 b) montre que la capacité C₂ évolue entre 250 et 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Ces valeurs sont en accord avec celles de la capacité de double couche proposées

(Archer) pouvant atteindre $1000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. L'analyse des variations des paramètres de cette boucle en fonction de la température est présentée dans les figures IV.11 et IV.13.

A partir de ce modèle, la présence de la boucle observée au début du stockage dans tous les électrolytes, puis sa disparition relative au cours du stockage dans certains électrolytes (cf figures IV.5 et IV.5 bis) peut s'expliquer par la disproportion des valeurs de résistances de conduction et de transfert lorsque l'épaisseur de la couche passivante devient importante. L'action particulière de l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL" peut alors se résumer de la façon suivante: il favorise une croissance réduite de la couche passivante dont les cristaux sont peu nombreux et présentent un minimum de défauts de structure. Dans ces conditions, les valeurs de résistances de conduction et de transfert restent comparables et les constantes de temps sont suffisamment différentes pour rendre possible l'identification de chacun des processus.

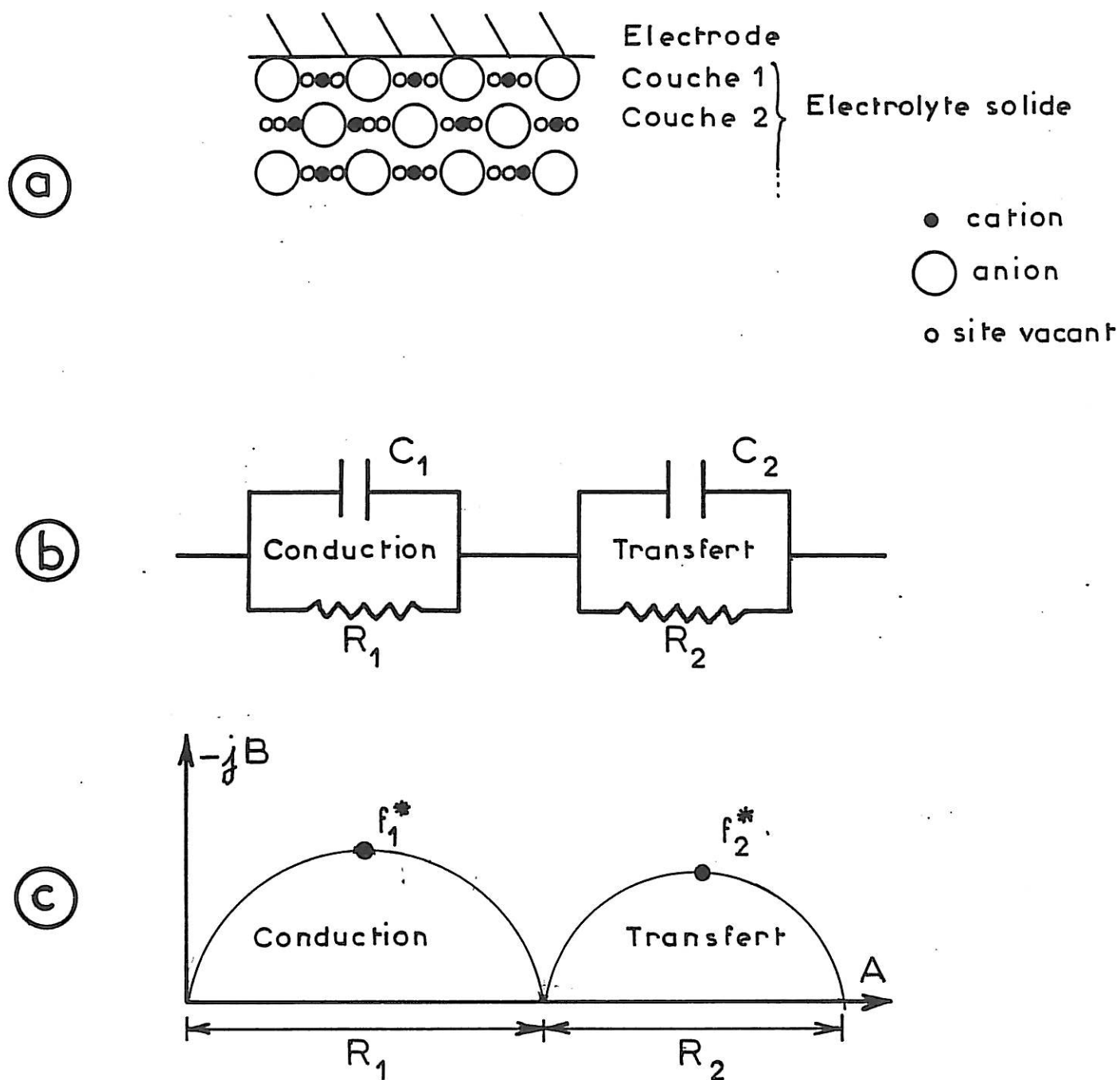


Figure IV.18: Propriétés cinétiques d'un électrolyte solide

a/ Schéma de l'interface métal/couche

b/ Circuit électrique équivalent

c/ Diagramme d'impédance correspondant

IV.4 / CONCLUSIONS DE L'ETUDE

L'étude des propriétés cinétiques et morphologiques de la couche passivante formée sur l'électrode de lithium permet de mieux comprendre le phénomène de passivation du lithium dans les piles à chlorure de thionyle.

Les observations au microscope à balayage ont révélé l'existence de couches passivantes de grande épaisseur, sans porosité apparente, et dont la structure est influencée par la composition de l'électrolyte. Les deux additifs SO_2 et TCSAL possèdent une action synergique qui favorise la croissance de certaines faces cristallines ainsi que la croissance de cristaux de grandes dimensions.

Par spectroscopie d'impédance, l'action synergique de SO_2 et TCSAL se traduit par l'apparition de deux boucles capacitatives dans tout le domaine de fréquence étudié alors qu'une seule boucle est obtenue avec les autres électrolytes. Le modèle de l'interphase stratifié, qui suppose l'existence de deux sous-couches, l'une poreuse, l'autre compacte, ne peut permettre d'expliquer l'ensemble des propriétés du système électrode/couche quel que soit l'électrolyte utilisé. Il semble plus simple d'admettre que la couche est polycristalline et homogène sur toute son épaisseur. Le modèle de l'interphase compacté qui suppose une analogie de la couche avec des poudres compactées ne peut être profitable en l'absence de données sur la conduction extrinsèque de la couche passivante. Nous sommes donc amenés à conclure que la boucle basse fréquence qui se sépare de la boucle haute fréquence de conduction dans l'électrolyte de "référence + SO_2 + TCSAL", doit être attribuée au processus de transfert de charge. L'action synergique de SO_2 et TCSAL conduit

donc simplement à la séparation des constantes de temps des deux processus.

Cette séparation des deux contributions du transfert de charge et de la conduction ainsi que la faible valeur de la résistance de conduction de la couche passivante formée dans l'électrolyte contenant ces deux additifs expliquent probablement l'absence du phénomène de retard de montée en tension.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA CINETIQUE SOUS POLARISATION ANODIQUE

Dans ce chapitre sont rassemblés les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance au cours de la polarisation anodique de l'électrode de lithium recouverte par la couche passivante. Ces résultats sont ensuite discutés sur la base de modèles rendant compte des propriétés cinétiques du système électrode/couche. Cette étude vise à préciser l'origine du phénomène de retard de montée en tension, et sa suppression partielle par l'action de certains additifs.

V.1 / RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1.1 / Etude des courbes de polarisation

Cette étude a été réalisée à partir d'électrodes soumises à un mois de stockage dans les électrolytes pour lesquels l'action synergique de SO_2 et TCSAL peut ou non intervenir. La cinétique intervenant sous régime galvanostatique a été étudiée dans le domaine de densités de courant de 1 à 10 mA/cm^2 , après le passage d'une densité de charge de l'ordre de 300 mC/cm^2 .

Il faut noter les difficultés d'obtenir des points de polarisation stables pendant l'enregistrement des diagrammes d'impédance. Ceci traduit le caractère évolutif du potentiel d'électrode et donc des propriétés de la couche passivante sous polarisation anodique. Dans le cas de l'électrolyte "de référence", les difficultés sont telles qu'il n'est pas possible de tracer de façon reproductible la courbe de polarisation. Sachant que l'additif SO_2 possède en l'absence de TCSAL une action limitée sur les propriétés de la couche passivante, la courbe de polarisation dite de référence sera celle obtenue dans l'électrolyte "de référence + SO_2 ".

La figure V.1 montre les différentes pentes des courbes de polarisation: dans l'électrolyte "de référence + SO_2 ", la courbe (a) met en évidence une évolution asymptotique; dans l'électrolyte dit "de référence + SO_2 + TCSAL", la courbe (b) met en évidence une évolution linéaire. L'action synergique des additifs se traduit principalement pour un même potentiel de 2 V/Li par une augmentation notable de la densité de courant utilisable (jusqu'à 10 mA/cm^2) dans l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL", alors que la densité de courant reste limitée (de l'ordre de 5 mA/cm^2) dans l'électrolyte "de référence + SO_2 ".

V.1.2 / Etude des diagrammes d'impédance

L'analyse des diagrammes d'impédance dans le plan complexe met en évidence l'existence de deux voire trois boucles capacitives dans tout le domaine de fréquence étudié. Afin d'éviter des conclusions trop hâtives quant à la signification de chacune des boucles, nous les définissons différemment de celles observées en cours de stockage (figure V.2). Une boucle <3> dans le domaine des hautes fréquences est caractérisée par une résistance R_3 ; la fréquence f^*_3 ne peut être définie en raison du domaine limité par l'appareillage. Une boucle <4> caractérisée par la résistance R_4 et la fréquence f^*_4 est observée dans le domaine des moyennes fréquences. Cette boucle peut encore être définie par la capacité C_4 déduite de la relation existant entre la résistance et la fréquence. Dans certains cas, les boucles <3> et <4> sont confondues ne permettant pas de distinguer chacun des paramètres. Une boucle <5> dans le domaine des basses fréquences est caractérisée par la résistance R_5 et la fréquence f^*_5 . Dans certains cas, cette dernière boucle assimilable à un demi-cercle est également définie par une capacité C_5 calculée à partir de la relation existant entre la résistance et la capacité. Dans d'autres cas, la boucle présente une partie linéaire inclinée à 45° par rapport au système d'axes du plan complexe; elle est alors définie par le coefficient de Warburg K_5 déduit de l'analyse de la droite représentant les variations de la composante réelle ou imaginaire de l'impédance en fonction de $\omega^{-1/2}$, où ω est la pulsation du signal sinusoïdal.

L'étude des diagrammes d'impédance en différents points de polarisation dans l'électrolyte "de référence + SO_2 " montre que la résistance de polarisation essentiellement déterminée par la somme des résistances R_4 et R_5 augmente avec la densité de courant (figure V.3). Les résistances R_3 et R_4 sont séparées lorsque le système électrode/couche est soumis à une faible densité de courant; la résistance R_5 reste du même ordre de grandeur que la résistance R_4 à forte densité de courant. Lorsque la densité de courant est augmentée de 1 à 5 mA/cm^2 , la résistance R_4 augmente alors que la capacité C_4 diminue. Cette diminution de la capacité peut s'interpréter comme résultant de l'augmentation en épaisseur d'un matériau en contact avec l'électrode. Les variations de R_4 et C_4 avec la densité de courant rendent compte d'un blocage de l'électrode lorsque la polarisation augmente. Par ailleurs, l'analyse du domaine basse fréquence du diagramme obtenu avec une densité de courant de 5 mA/cm^2 conduit à déterminer une capacité C_5 de l'ordre de 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. L'étude de la figure V.4 ne permet pas de prouver l'existence d'un processus de diffusion dans un milieu isolant poreux, mais n'écarte pas celle d'une diffusion dans un milieu conducteur poreux (Cachet) (Keddam).

Une même étude des diagrammes d'impédance en différents points de polarisation dans le cas de l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL" montre que la résistance de polarisation reste pratiquement constante pour toutes valeurs de la densité de courant comprise entre 1 et 10 mA/cm^2 (figure V.5).

Il est difficile de déterminer les deux résistances R_s et R_d à partir de la résistance R définie dans le domaine des hautes et moyennes fréquences. On remarque cependant que cette résistance R diminue légèrement lorsque la densité de courant est augmentée. De plus, quelle que soit la densité de courant, la résistance R_s est largement prépondérante par rapport à cette résistance R . L'analyse du domaine basse fréquence des diagrammes obtenus met en évidence l'existence d'un processus de diffusion probablement dans un milieu isolant poreux. Par exemple, pour une densité de courant de 10 mA/cm^2 , la figure V.6 donne une constante de Warburg K_s de l'ordre de $250 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ valable dans une bande de fréquence suffisante (de 1000 à 10 Hz).

L'action synergique de SO_2 et TCSAL se traduit donc par l'apparition d'un processus de diffusion prédominant par rapport aux processus de conduction et de transfert de charge pouvant intervenir dans le système électrode/couche soumis à une polarisation anodique. Ce processus reste observable et limitatif même après retour au potentiel d'équilibre : durant les premiers instants de stockage comme le montre le diagramme (D) de la figure V.5.

L'étude des diagrammes d'impédance quelques minutes après retour au potentiel d'équilibre en fonction de la densité de charge (densité de courant constante de 5 mA/cm^2) montre que les paramètres des boucles <3>, <4> et <5> prennent des valeurs stationnaires dès que la densité de charge atteint 50 mC/cm^2 . Ceci est observé dans les deux électrolytes étudiés (figures V.7, V.8 et V.9).

Dans ces conditions, on constate que la couche passivante possède des propriétés cinétiques très différentes de celles étudiées au cours du stockage avant sa polarisation. Compte tenu des difficultés déjà rencontrées au cours du chapitre précédent pour analyser les diagrammes au cours du stockage de l'électrode, nous n'avons pas étudié les propriétés des couches au cours de leur restauration lors d'un stockage à plus long terme.

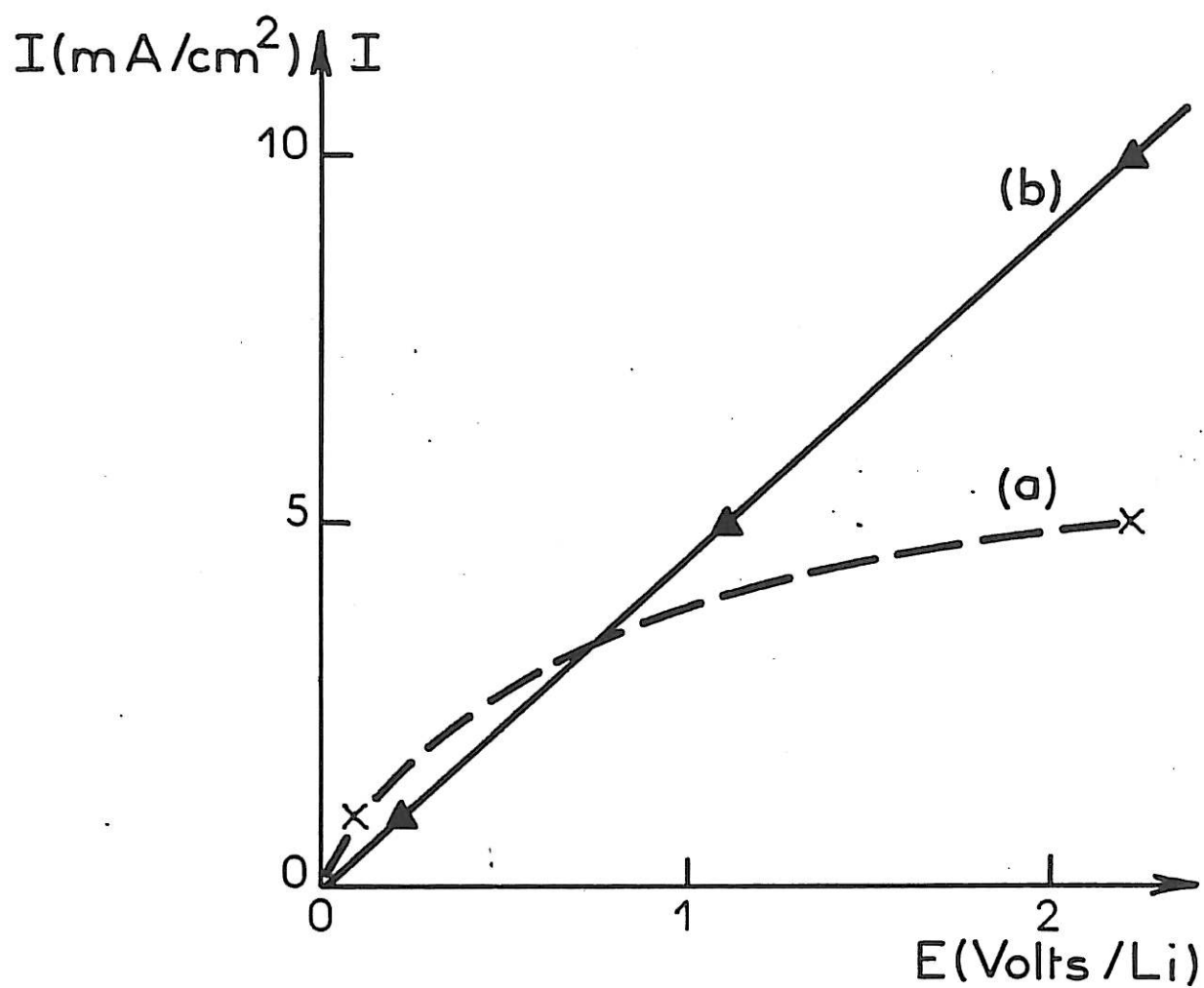


Figure V.1: Courbes de polarisation anodique

dans différents électrolytes

() Electrolyte "de référence + SO_2 "

() Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

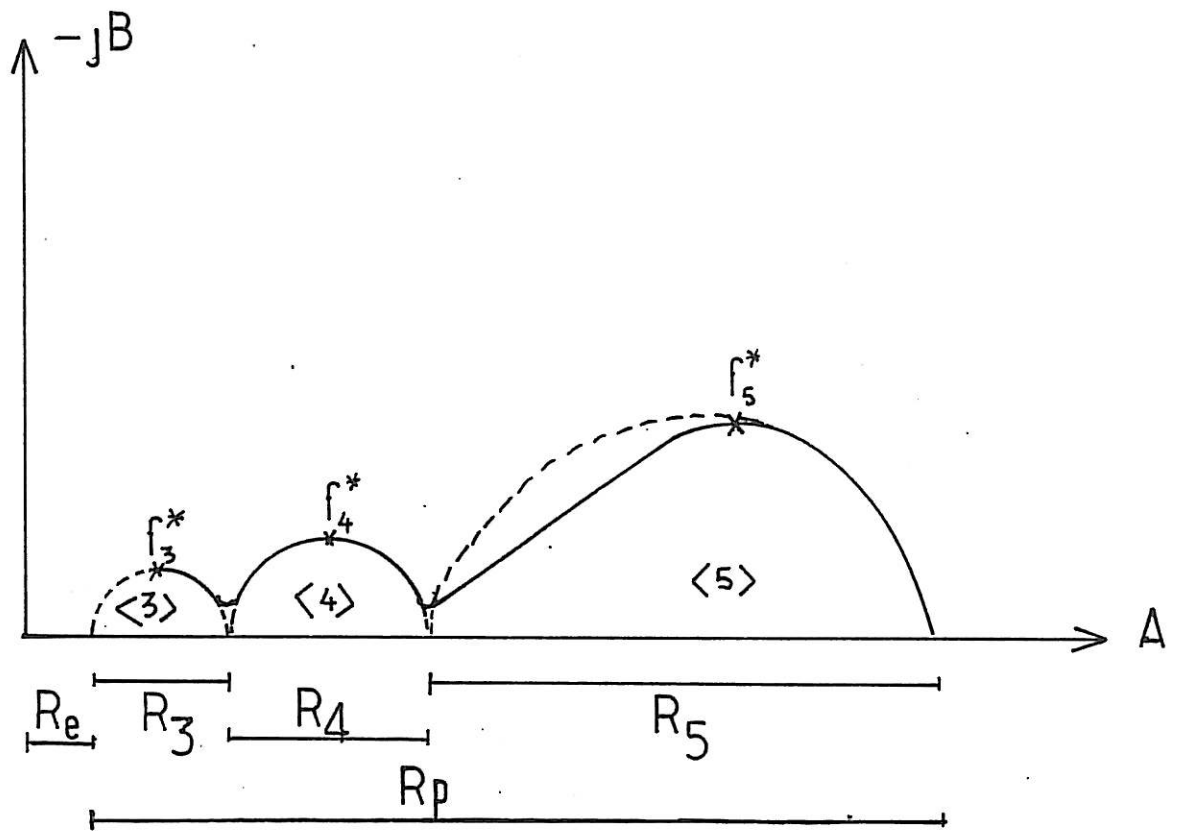


Figure V.2: Identification des boucles capacitatives
(Cas de la polarisation anodique)

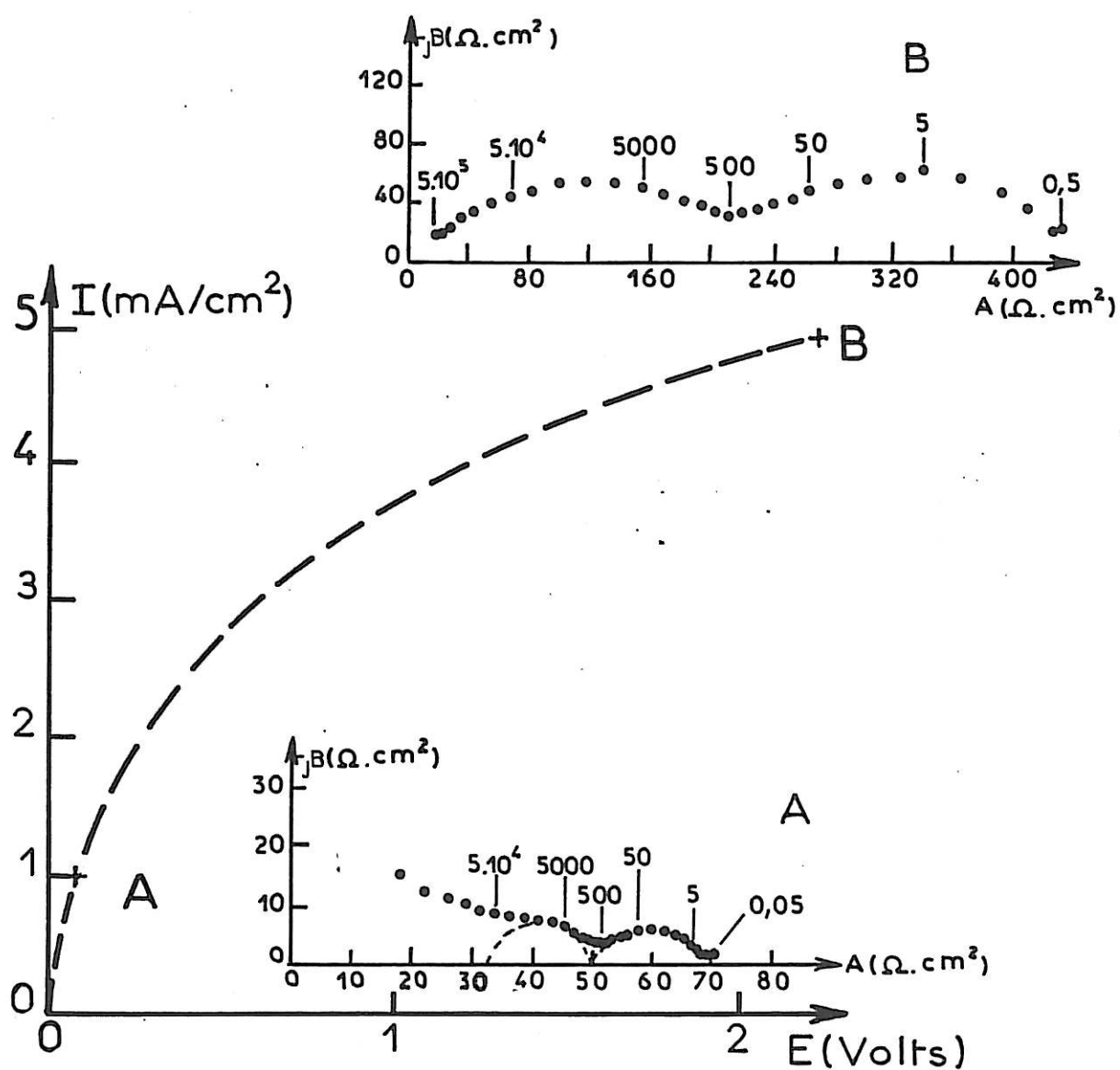


Figure V.3: Courbe courant/tension et diagrammes

d'impédance en différents points de polarisation

Electrolyte "de référence + SO₂"

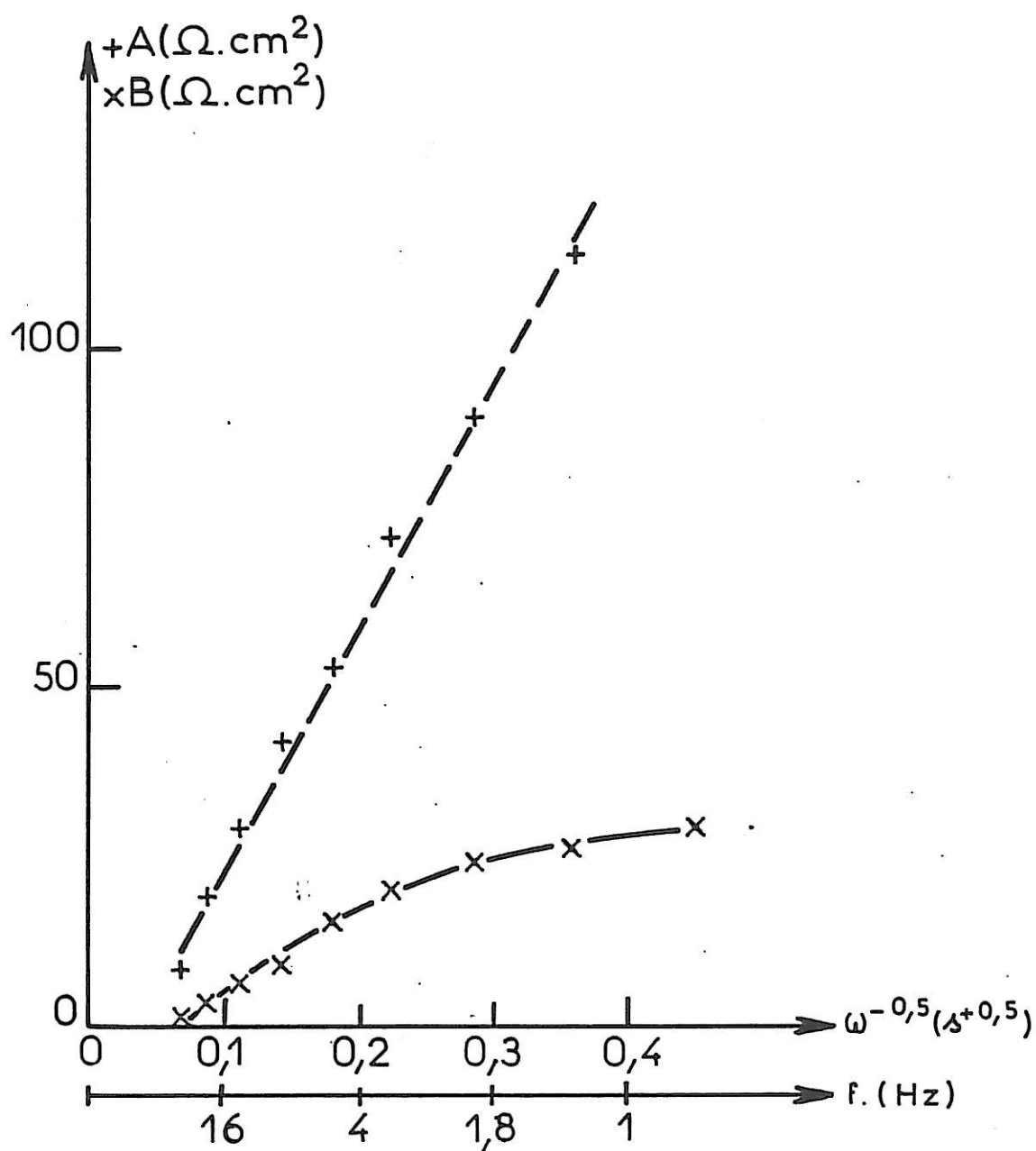


Figure V.4: Variations des parties réelles (+) et imaginaires ($\times$)
de l'impédance en fonction de $\omega^{-1/2}$
Electrolyte "de référence + SO_2 "
Analyse du domaine basse fréquence du diagramme (B)
de la figure V.3

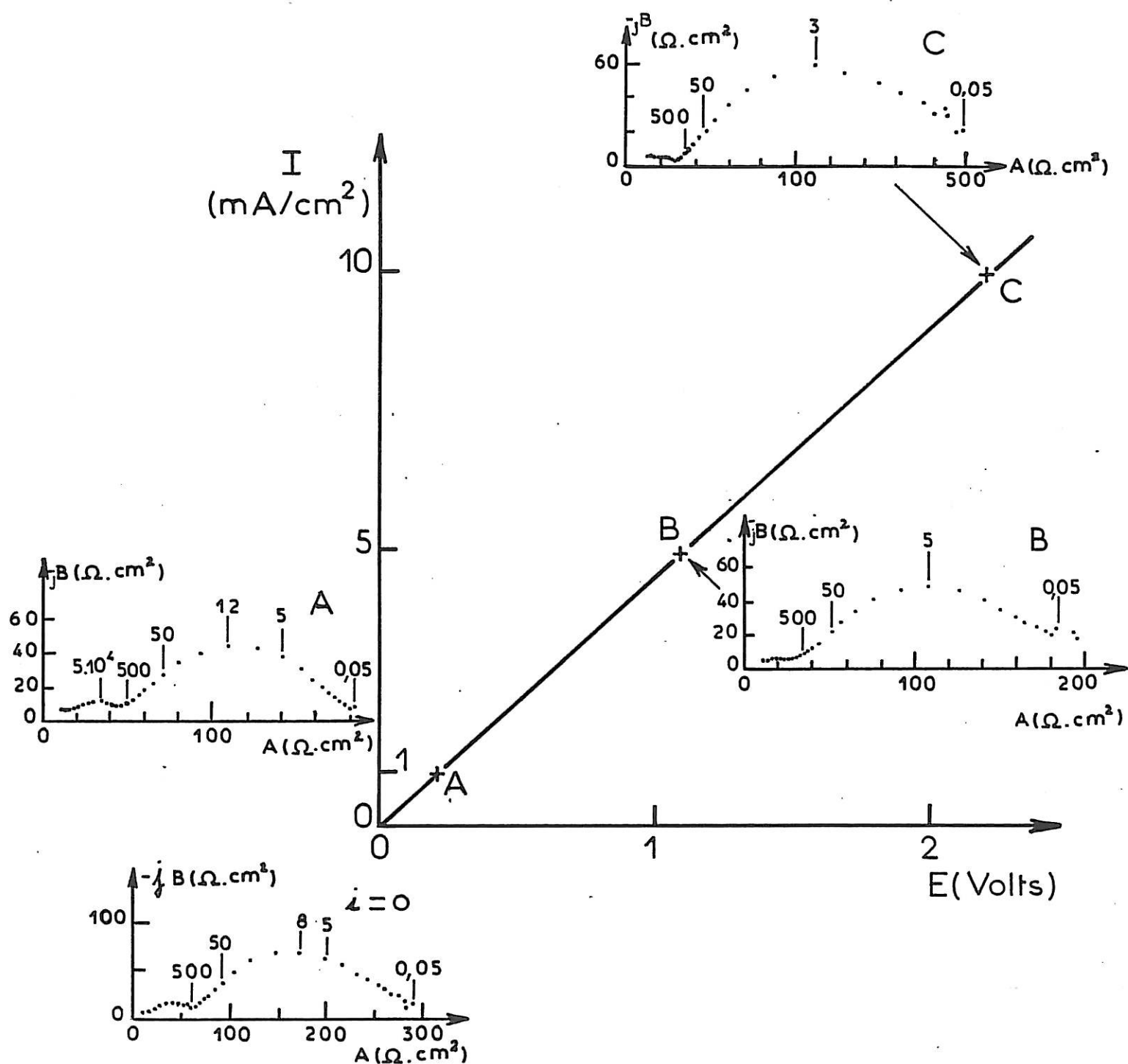


Figure V.5: Courbe courant/tension et diagrammes d'impédance
en différents points de polarisation
Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

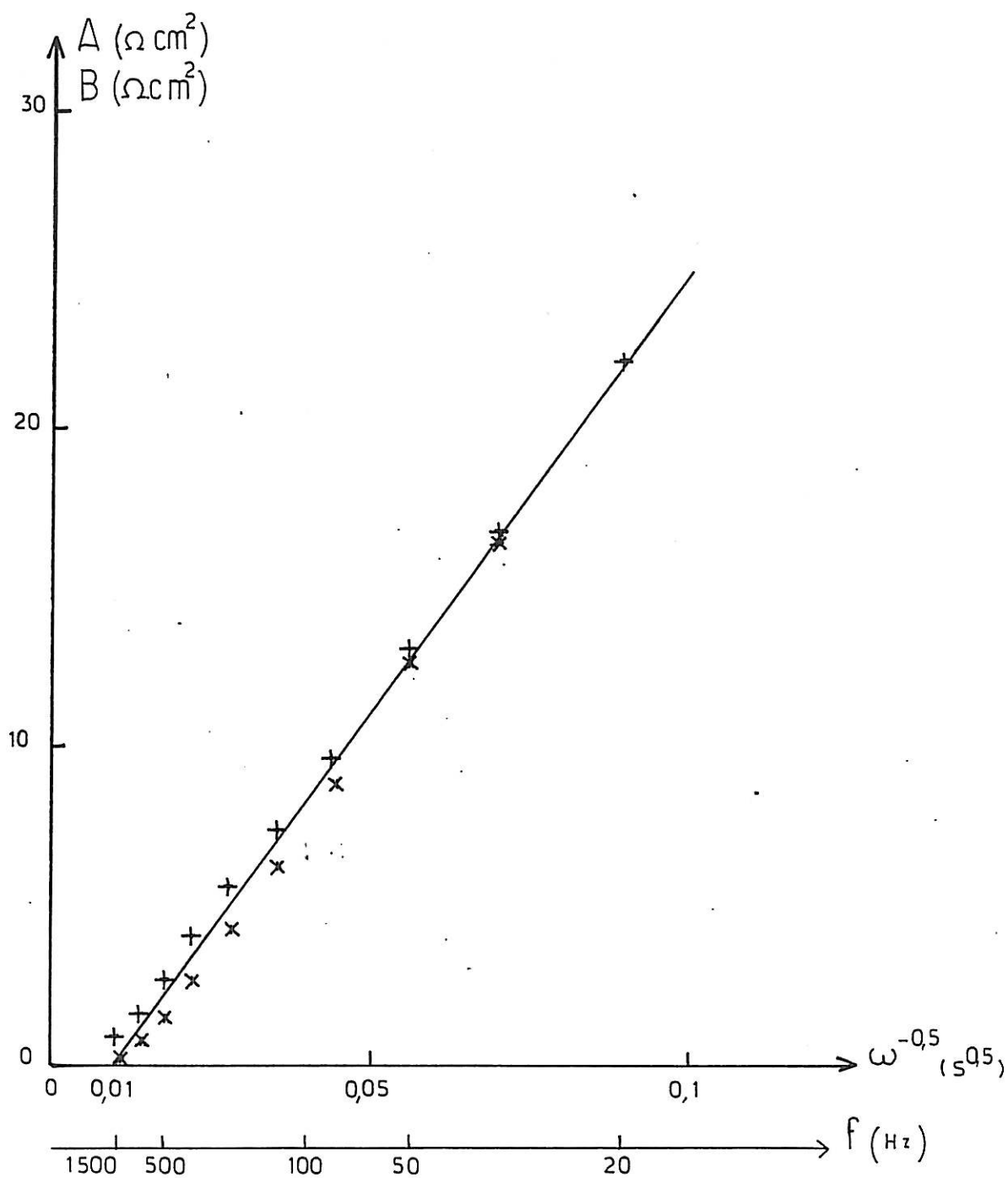


Figure V.6: Variations des parties réelles (+) et imaginaires (x)
de l'impédance en fonction de $\omega^{-1/2}$
Electrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"
Analyse du domaine basse fréquence du diagramme (C)
de la figure V.5

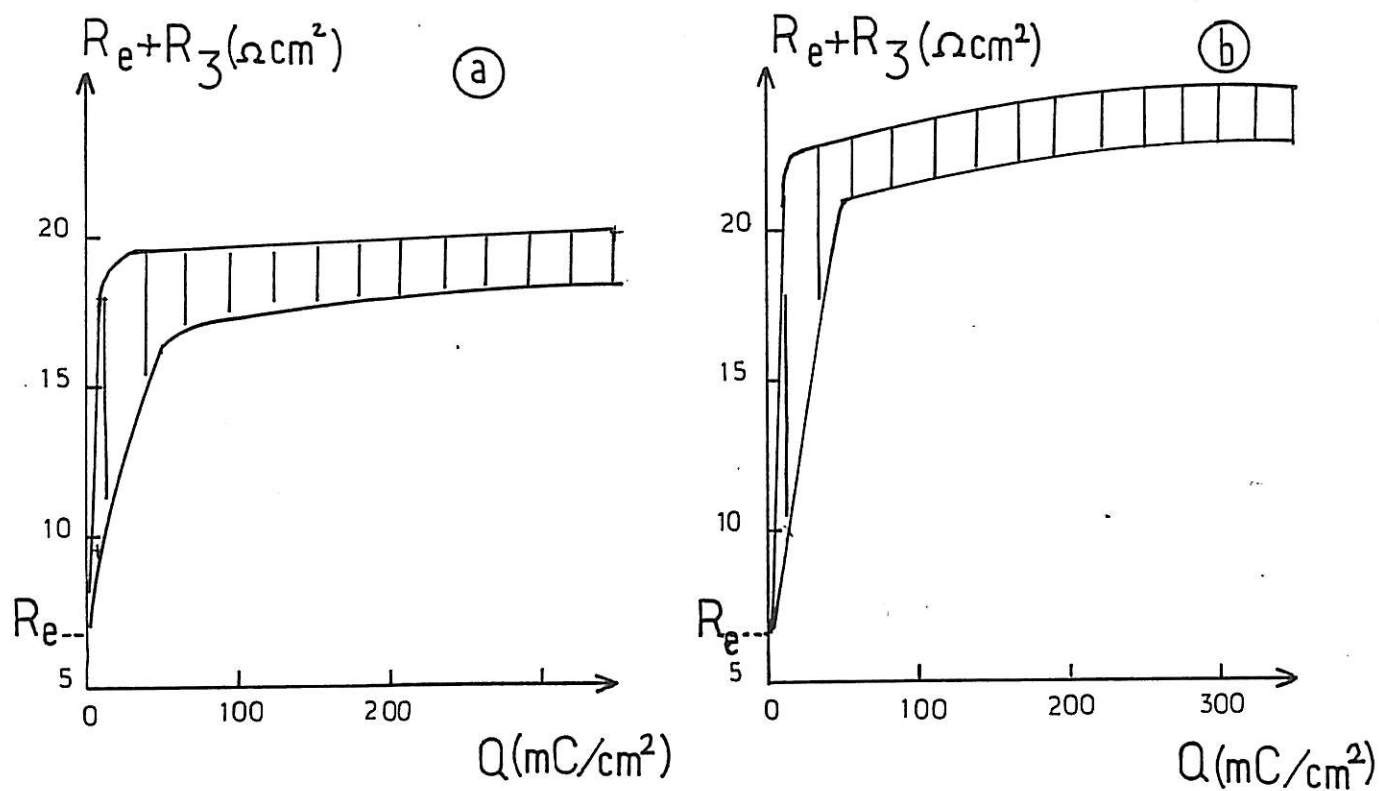


Figure V.7: Variations de la résistance R_a

en fonction de la densité de charge

(potentiel d'équilibre)

(a) Electrolyte "de référence + SO_2 "

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

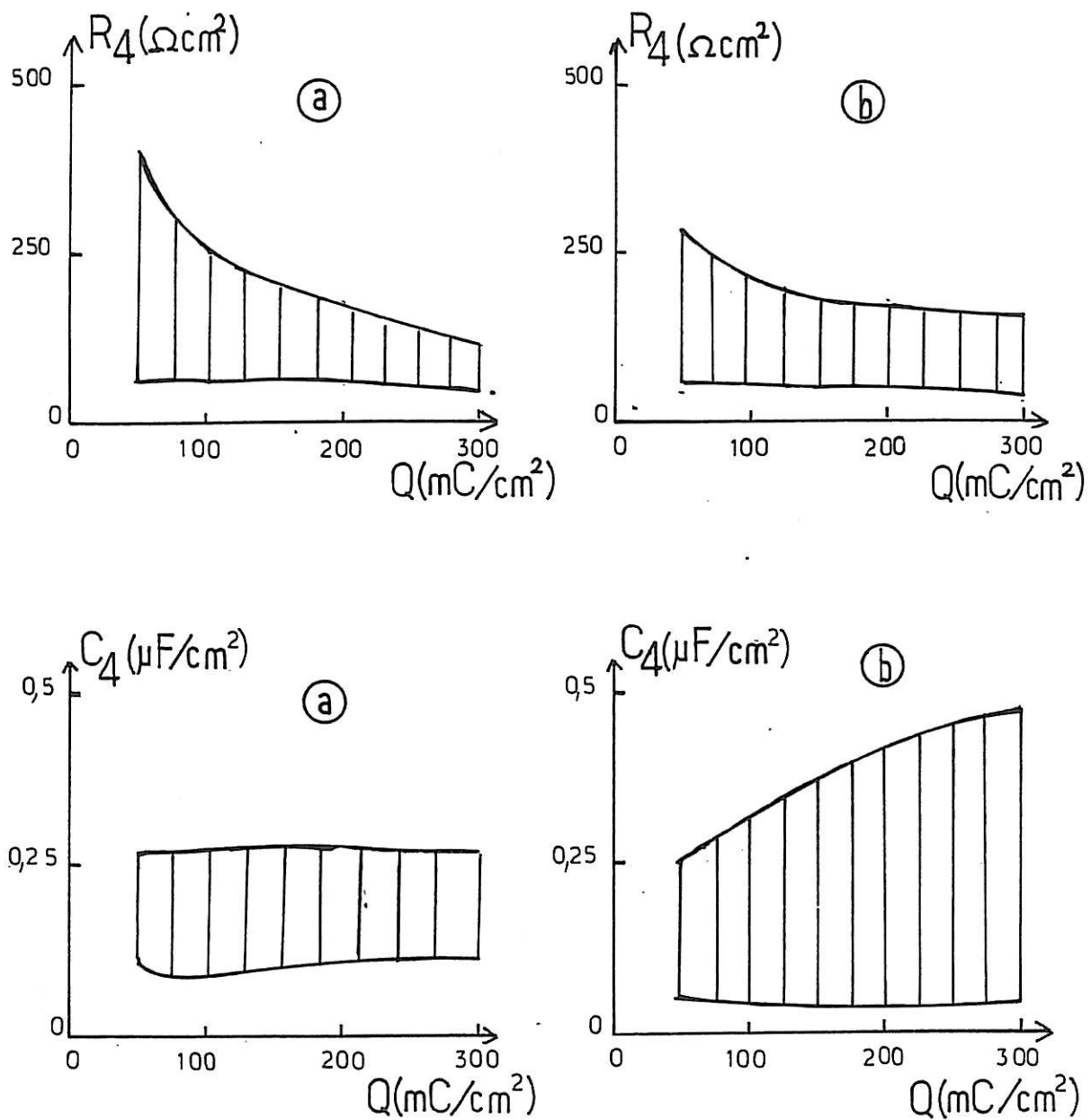


Figure V.8: Variations de la résistance R_4

et de la capacité C_4 en fonction

de la densité de charge (potentiel d'équilibre)

(a) Electrolyte "de référence + SO_2 "

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

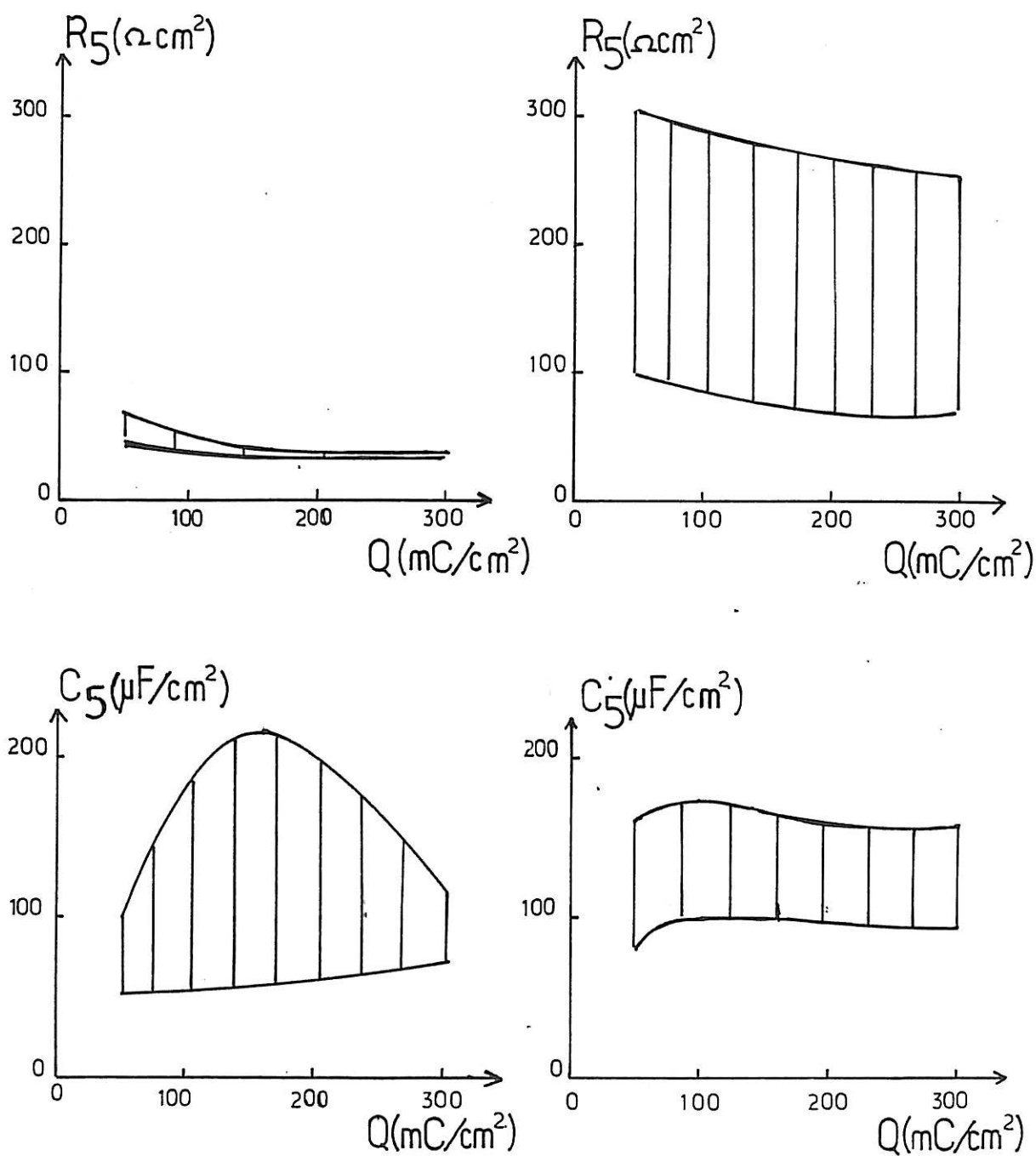


Figure V.9: Variations de la résistance R_5

et de la capacité C_5 en fonction

de la densité de charge (potentiel d'équilibre)

(a) Electrolyte "de référence + SO_2 "

(b) Electrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL"

V.2 / DISCUSSION DES RESULTATS

Les propriétés du système électrode/couche soumis à une polarisation anodique sont déterminées par des propriétés morphologiques mal connues de la couche passivante. Afin de parvenir à une discussion détaillée des phénomènes observés, nous nous proposons de présenter les hypothèses de différents modèles d'interphase avant de discuter de leur application à la détermination des paramètres de la couche passivante.

V.2.1 / Modèle de l'interphase stratifié

Ainsi que nous l'avons présenté dans le précédent chapitre, la couche passivante est considérée comme un interphase électrolyte solide (SEI) constitué par deux sous-couches: la couche primaire compacte et la couche secondaire poreuse. Sous polarisation anodique, la cinétique du système électrode/couche serait régie par les processus caractéristiques intervenant dans chacune des sous-couches. En particulier, les processus de conduction et de transfert de charge interviendrait dans la couche primaire compacte, tandis que dans la couche secondaire poreuse interviendraient le processus de diffusion ionique dû à un gradient de concentration dans l'électrolyte contenu dans les pores. En conséquence, d'après la figure V.10, les boucles <3> et <4> seraient représentatives des processus de conduction et de transfert, et la boucle <5> serait associée au processus de diffusion ionique.

L'application du modèle tendrait à montrer d'après l'évolution des dimensions de la boucle <3> que l'épaisseur et la conductivité de la couche primaire compacte augmentent lorsque la densité de courant augmente, quel que soit l'électrolyte étudié (figures V.3 et V.5). L'analyse des dimensions des boucles <4> et <5> permettrait de déterminer les paramètres de la couche passivante soumise à l'action synergique de SO_2 et TCSAL.

Si la résistance de polarisation reste pratiquement constante, le rapport R_4/R_5 , qui traduit l'importance relative de chacun des processus de transfert de charge et de diffusion, diminue lorsque la densité de courant augmente (figure V.5). En conséquence, la prépondérance du processus de diffusion se manifeste par rapport aux processus de conduction et de transfert quelle que soit la densité de courant. La boucle <5>, associée au processus de diffusion ionique, est caractérisée par le coefficient de Warburg K_5 de l'ordre de $250 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$. Un tel paramètre est défini par l'équation suivante

$$K = \frac{RT}{F^2 C \sqrt{2} \sqrt{D}}$$

dans laquelle R, T et F sont des constantes classiques en électrochimie, C est la concentration de l'ion et D son coefficient de diffusion. A partir de cette équation, on peut en déduire, si l'on admet la diffusion d'un ion en concentration molaire, que le coefficient de diffusion apparent est de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette faible valeur de D est incompatible avec la diffusion d'un ion dans un électrolyte liquide (coefficient de diffusion de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Par ailleurs, la boucle <5> est caractérisée par une fréquence de l'ordre de 5 Hz.

Ce paramètre est défini par l'équation suivante:

$$2\pi\tau_5^* = \frac{2,53}{d^2/D}$$

où d est l'épaisseur de la couche de diffusion. À partir de cette dernière équation, si l'on admet un coefficient de diffusion D de 10^{-12} cm²/s, l'épaisseur de diffusion apparente serait de $3 \cdot 10^{-7}$ cm. Cette faible valeur de d ne permet pas également de prévoir la diffusion d'un ion dans l'épaisseur totale de la couche secondaire poreuse (épaisseur supérieure à 10^{-4} cm). En conséquence, le modèle de l'interphase stratifié dans lequel on suppose une couche secondaire poreuse homogène (surface active égale à la surface géométrique du système électrode/couche) ne permet donc pas de définir les paramètres des processus intervenant dans cette couche passivante.

V.2.2 / Modèle de l'interphase troué

La couche passivante, qui pouvait avoir une structure de poudres compactées en cours de stockage (modèle de l'interphase compacté), se détériore sous le passage du courant lors de la polarisation anodique. Cette détérioration, pouvant être due à divers phénomènes (claquage, érosion, etc...), se manifeste généralement par l'apparition de trous de longueur indéterminée et répartis de façon non uniforme sur la surface de la couche passivante (Dey <1>). Dans ces conditions, il est possible d'admettre que la présence de trous remplis d'électrolyte est responsable des phénomènes observés.

Suivant ce modèle dit de l'interphase troué, si l'on admet que les trous sont des pores de longueur égale à l'épaisseur de la couche passivante, la surface active de l'électrode est considérablement réduite par rapport à la surface géométrique du système électrode/couche. Si θ représente la fraction de surface passive (recouverte par la couche), $(1 - \theta)$ représente donc la fraction de surface active sur laquelle interviennent les processus de transfert de charge et de diffusion ionique.

a) Modèle général

L'étude des propriétés cinétiques d'une électrode métallique recouverte par un matériau conducteur poreux en présence d'un électrolyte a été proposée récemment (Park). Les pores sont généralement considérés comme des tubes parallèles de même diamètre sur toute l'épaisseur du milieu poreux. L'impédance totale fait intervenir, à partir d'un modèle de ligne de transmission (De Levie), différentes impédances telles que la résistance du liquide dans les pores (R_l), la résistance du solide (R_s), l'impédance à la base des pores sur l'électrode (Z_b), l'impédance sur les parois des pores (Z_p) (figure V.11). En tenant compte de la longueur (L) et du nombre de pores (n) sur la surface active $(1 - \theta)$ de l'électrode, l'impédance totale est déterminée par sept à dix paramètres si chaque impédance élémentaire est définie au moins par une résistance et une capacité. L'analyse du diagramme d'impédance expérimental ne peut évidemment pas conduire à une détermination de chacun des paramètres, et en particulier de l'épaisseur réelle du matériau conducteur poreux.

De plus, l'intervention des processus de transfert et de diffusion rend bien entendu inutilisable un tel modèle car l'impédance Z_p sur les parois des pores devient alors fonction de la profondeur dans les pores.

b) Modèle simplifié

Dans ce modèle, on suppose que l'impédance sur la paroi des pores est infinie, ce qui rend l'effet négligeable. En conséquence, l'impédance totale est pratiquement déterminée par l'impédance à la base des pores sur une surface active $(1-\theta)$ réduite par rapport à la surface géométrique de l'électrode (figure V.12). Le circuit électrique équivalent, développé sous une forme relativement simple, permet d'expliquer l'origine des trois boucles capacitatives observées dans le plan complexe lors de la polarisation anodique.

La boucle <3> peut être attribuée à un effet particulier de la porosité de la couche passivante dans l'électrolyte. Ce milieu biphasé est constitué d'une part d'un liquide caractérisé par une résistance R_L et d'autre part d'un solide caractérisé par une capacité C_s .

Les paramètres R_L et C_s sont calculés à partir des équations de la résistance d'un conducteur cylindrique et de la capacité d'un condensateur plan en tenant compte de leurs surfaces respectives.

$$R_L = \frac{\rho_L L}{(1-\theta)}$$

$$C_s = \frac{\epsilon_s \theta}{L}$$

où ρ_L représente la résistivité du liquide et ϵ_s la constante diélectrique du solide.

Si l'on admet l'invariance de ces paramètres en fonction du diamètre et de la longueur des pores, la fréquence caractéristique du circuit équivalent est définie par

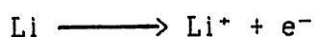
$$f_3^* = [2\pi R_L C_s]^{-1} = \left[\frac{2\pi \rho_L \epsilon_s \theta}{(1-\theta)} \right]^{-1}$$

En prenant $\rho_L = 10^2 \Omega \text{cm}^2$ et $\epsilon_s = 10,6 \epsilon_0$, c'est à dire pour du chlorure de lithium dans l'électrolyte (SOCl_2 , LiAlCl_4), cette fréquence se situe dans le domaine des très hautes fréquences ($> 10^6 \text{ Hz}$) dès que $(1-\theta)$ est inférieure à 10^{-3} .

La boucle <4> moyenne fréquence doit être attribuée aux processus de transfert de charge et/ou de conduction et la boucle <5> basse fréquence à un processus de diffusion ionique intervenant sur la surface active de l'électrode. Une modélisation possible de l'impédance du système électrode/couche peut être développée en supposant que le passage du courant détermine la fraction de surface $(1-\theta)$ disponible. En effet, la polarisation anodique du système électrode/couche conduit à une surconcentration ionique au voisinage de l'électrode au fond des pores de la couche. La valeur maximale de surconcentration avant précipitation du soluté est déterminée par la

concentration de saturation (c_s) du soluté (LiAlCl_4) dans le solvant (SOCl_2) et la concentration ionique (c_*) de l'électrolyte (SOCl_2 , LiAlCl_4 1,35 M/l). Dans le cas où la couche passivante est microporeuse, le passage d'une faible densité de courant anodique peut donc provoquer la précipitation du soluté dans les micropores si la concentration à l'interface électrode/couche atteint la concentration de saturation. Lors du passage d'une forte densité de courant, l'ouverture des pores par différents mécanismes (claquage, érosion, etc...) peut rester insuffisante pour éviter un gradient de concentration ionique entre la surface de l'électrode et la surface externe de la couche poreuse. En conséquence, les processus de transfert de charge et de diffusion ionique qui interviennent dans un tel système électrode/couche peuvent être étudiés à partir des deux hypothèses suivantes:

- Au fond des pores, la réaction de transfert monoélectronique s'effectue suivant l'équation chimique



ce processus pouvant se dérouler éventuellement à travers une couche d'électrolyte solide résiduelle.

La densité de courant est alors définie par:

$$i = F \mathcal{K} (1 - \theta) \quad (1)$$

où $\mathcal{K}$ est la vitesse de réaction qui est une fonction du potentiel d'électrode E et F est la constante de Faraday.

- La concentration ionique à l'interface électrode/couche est définie par:

$$c = c_s \theta + (1 - \theta) c_* \quad (2)$$

qui représente une situation figée à un instant donné t .

Dans ces conditions, l'impédance du système électrode/couche $z = \Delta E / \Delta i$ est une fonction du potentiel E et du taux de recouvrement θ . Elle est déterminée par la relation suivante

$$\frac{1}{z} = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right) \frac{\Delta \theta}{\Delta E} \quad (3)$$

Le premier terme est relié à la résistance de transfert R_T par:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E} \right) = \frac{1}{R_T} \quad (4)$$

Le deuxième terme est inversement proportionnel à l'impédance de diffusion.

Le gradient de concentration est donné par la deuxième loi de Fick:

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

En considérant une longueur de diffusion d, cette équation (5) vérifie les conditions aux limites suivantes:

si $x = d$, $c = c_*$

et en $x = 0$, $c = c_0$

$$\text{avec } \mathcal{K} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_0 \quad (6)$$

Compte tenu de ces conditions, l'équation (1) devient

$$i = -FD \frac{\partial C}{\partial X} (1 - \theta) \quad (7)$$

Dans le cas d'un profil linéaire de concentration,

$$\frac{\partial C}{\partial X} = \frac{C - C_{*}}{d} \quad (8)$$

dans les conditions stationnaires et la concentration au fond des pores est alors définie par

$$C = C_{*} + \frac{J d}{D} \quad (9)$$

La détermination de l'impédance de diffusion/précipitation Z_D fait intervenir deux dérivées dont l'une est évidente

$$\frac{\partial i}{\partial \theta} = \frac{-i}{1 - \theta} \quad (10)$$

D'autre part, nous pouvons écrire:

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta E} = \frac{\Delta \theta}{\Delta C} \frac{\Delta C}{\Delta E} \quad (11)$$

L'intégration de la deuxième loi de Fick est:

$$\frac{\Delta C}{\left(\frac{\partial \Delta C}{\partial X}\right)_0} = \frac{-d \operatorname{th} \sqrt{J \omega d^2 / D}}{\sqrt{J \omega d^2 / D}} \quad (12) \text{ (Cole)}$$

La dérivée de l'équation (6) est

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \Delta E = - \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial X} \right) D \quad (13)$$

qui permet d'écrire:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \Delta E = \frac{D \Delta C}{d} \frac{\sqrt{J \omega d^2 / D}}{\text{th} \sqrt{J \omega d^2 / D}} \quad (14)$$

Cette équation conduit à:

$$\frac{\Delta C}{\Delta E} = \frac{d}{D} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} \right) \frac{\text{th} \sqrt{J \omega d^2 / D}}{\sqrt{J \omega d^2 / D}} \quad (15)$$

avec $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial E} = \frac{\mathcal{H}}{R_{Ti}}$ (16)

D'où l'expression de $\frac{\Delta C}{\Delta E}$ est:

$$\frac{\Delta C}{\Delta E} = \frac{d \mathcal{H}}{R_{Ti} D} \frac{\text{th} \sqrt{J \omega d^2 / D}}{\sqrt{J \omega d^2 / D}} \quad (17)$$

En différenciant l'équation (2), on obtient:

$$\Delta C = \Delta \theta (C_S - C_*) \quad (18)$$

et $\frac{\Delta \theta}{\Delta C} = \frac{1}{C_S - C_*}$ (19)

D'après les équations (11), (17) et (19), on a

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta E} = \frac{d\mathcal{H}}{DR_T i} \left(\frac{1}{C_S - C_*} \right) \frac{\text{th} \sqrt{J\omega d^2/D}}{\sqrt{J\omega d^2/D}} \quad (20)$$

L'équation de $1/Z_0$ est donc:

$$\frac{1}{Z_D} = \frac{1}{R_T D} \left(\frac{d\mathcal{H}}{(1-\theta)(C_S - C_*)} \frac{\text{th} \sqrt{J\omega d^2/D}}{\sqrt{J\omega d^2/D}} \right) \quad (21)$$

On peut alors écrire l'expression de l'impédance d'électrode:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_T} \left(1 - \frac{d\mathcal{H}}{D(1-\theta)(C_S - C_*)} \frac{\text{th} \sqrt{J\omega d^2/D}}{\sqrt{J\omega d^2/D}} \right) \quad (22)$$

En tenant compte de l'équation (1), l'expression de l'impédance s'écrit

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_T} \left(1 - \frac{di}{FD(1-\theta)^2(C_S - C_*)} \frac{\text{th} \sqrt{J\omega d^2/D}}{\sqrt{J\omega d^2/D}} \right) \quad (23)$$

On peut remarquer que le second terme de cette équation n'a pas la forme classique d'une impédance de diffusion.

Il est possible, à partir de cette équation (23), de déterminer l'expression du coefficient de Warburg K_5 :

$$K_5 = \frac{R_T i}{(C_S - C_*) F (1-\theta)^2 \sqrt{D}} \quad (24)$$

En prenant une concentration de saturation c_s de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M/cm}^3$, on obtient, à partir de la valeur de K_5 déterminée sous un courant de 10 mA/cm^2 , un coefficient de diffusion D d'environ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour une fraction $(1-\theta)$ de

$3 \cdot 10^{-2}$ et l'épaisseur d déduite de la fréquence caractéristique est de $2 \cdot 10^{-4}$ cm. De telles valeurs de d et de D sont compatibles avec celles attendues de la diffusion ionique dans l'électrolyte le long des trous dans la couche passivante.

Quand ω tend vers 0, l'équation (23) permet de déterminer le rapport R_D/R_p :

$$\frac{R_D}{R_p} = \frac{d i}{(1-\theta)^2 (C_s - C_*) F D} \quad (25)$$

Le rapport d^2/D est défini par:

$$\frac{d^2}{D} = \frac{2,53}{2\pi f_s^*} \quad (26)$$

où f_s^* est la fréquence caractéristique de la boucle de diffusion. Les équations (25) et (26) permettent le calcul des quantités

$(1-\theta)^2 d$ et $(1-\theta)^4 D$

$$(1-\theta)^2 d = \frac{R_p i}{R_D F} \left(\frac{2,53}{(C_s - C_*)^2 2\pi f_s^*} \right) \quad (27)$$

$$(1-\theta)^4 D = \frac{R_p^2 i^2}{R_D^2 F^2} \left(\frac{2,53}{(C_s - C_*)^2 2\pi f_s^*} \right) \quad (28)$$

Les variations de $(1-\theta)^2d$ et $(1-\theta)^4D$ en fonction de la densité de courant sont rapportées sur les figures V.13 et V.14. Elles mettent en évidence une augmentation de ces deux valeurs quand la densité de courant augmente. A partir de ces résultats et pour de faibles variations de θ (par exemple de 0,96 à 0,97) quand la densité de courant augmente (de 1 à 10 mA/cm²), l'épaisseur de diffusion s'accroît de 0,7 à 47 μm et le coefficient de diffusion D augmente de $1,6 \cdot 10^{-7}$ à $1,6 \cdot 10^{-4}$ cm²/s. Ceci suggère une importance croissante de la migration quand le courant augmente.

La densité de courant rapportée à la surface active de l'électrode, qui est définie par

$$i' = i/(1-\theta)$$

où i est la densité déterminée par rapport à la surface géométrique, présente une valeur de 10^3 mA/cm² pour i égale à 10 mA/cm² et $(1-\theta)$ égale à 10^{-2} . Dans ces conditions, il est évident que des conclusions définitives à partir des hypothèses utilisées dans cette modélisation ne peuvent être établies. De plus, il paraît évident que la diffusion de l'anion AlCl_4^- , non prise en compte dans le modèle, intervient dans le processus cinétique global de dissolution anodique. Par ailleurs, la valeur de $5 \cdot 10^{-3}$ M/cm³ utilisée pour c_s correspond globalement à la concentration de saturation dans le liquide. Lorsque la précipitation intervient dans des pores, on ne connaît pas cette valeur de c_s . Enfin, chacun des processus de convection, de migration et de diffusion du cation (Li^+) comme de l'anion (AlCl_4^-) peuvent intervenir sous ces densités de courant élevées, ainsi que des phénomènes de claquage et d'érosion.

En l'absence de toutes données concernant le processus de migration dans le champ électrique, une modélisation plus détaillée du processus de diffusion, ou plus généralement des propriétés cinétiques du système électrode/couche devient délicate.

Il est néanmoins possible d'expliquer les processus déterminant la différence de comportement cinétique intervenant dans les couches passivantes formées dans les différents électrolytes. En particulier, il paraît évident que l'électrolyte "de référence + SO_2 + TCSAL" favorise la formation d'une couche passivante qui s'adapte quand le courant augmente pour permettre l'évacuation des ions par diffusion. Lorsque SO_2 est utilisé comme seul additif, la couche passivante, plus épaisse et plus résistive, limite les processus de conduction et de transfert. Dans ce cas, la structure de la couche passivante induit un blocage de l'électrode par précipitation à l'interface électrode couche.

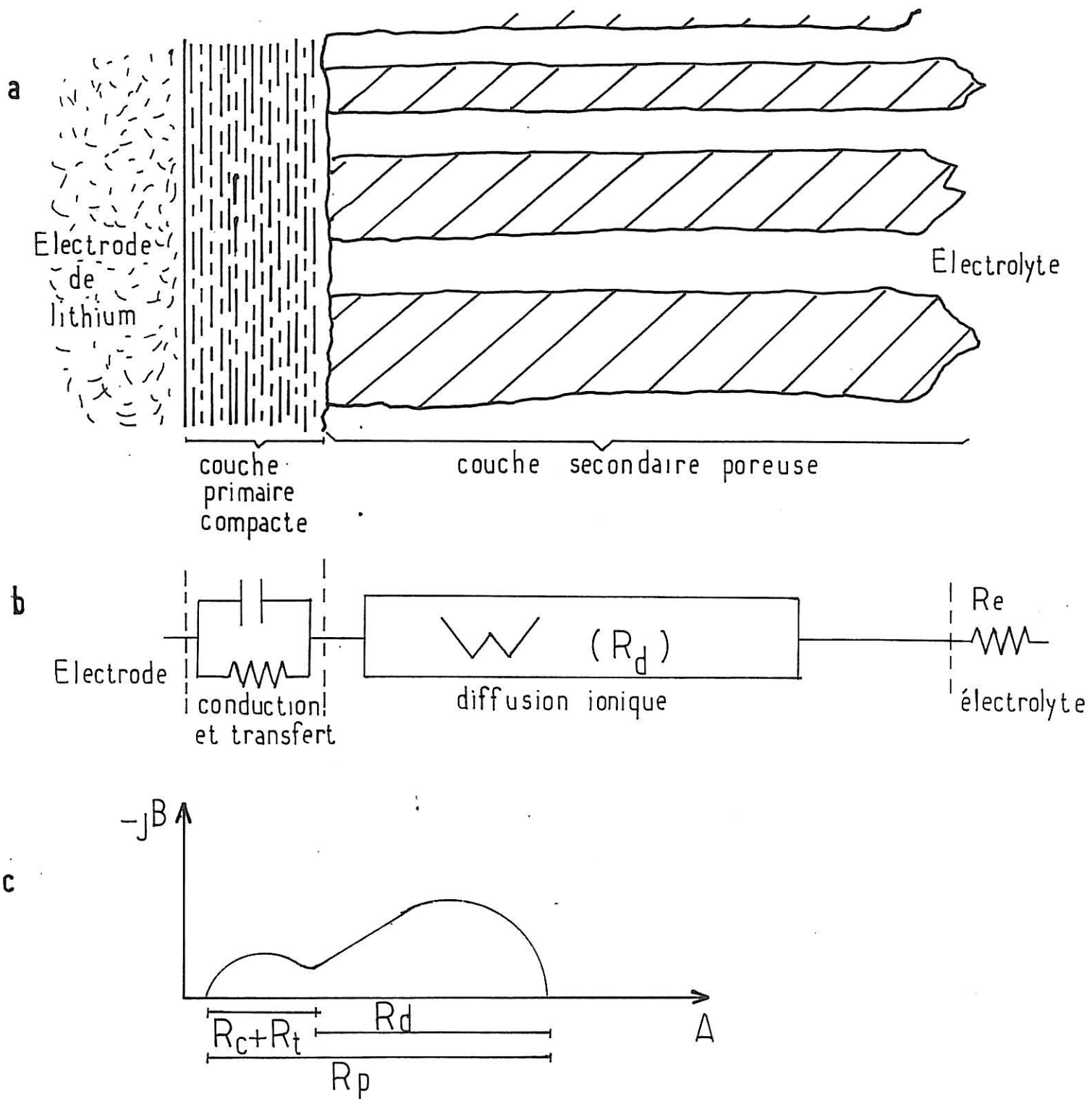


Figure V.10: Modèle de l'interphase stratifié (SEI)

(Etude sous polarisation anodique)

(a) Schématisation de la couche passivante

(b) Circuit électrique équivalent

(c) Diagrammes d'impédance correspondant

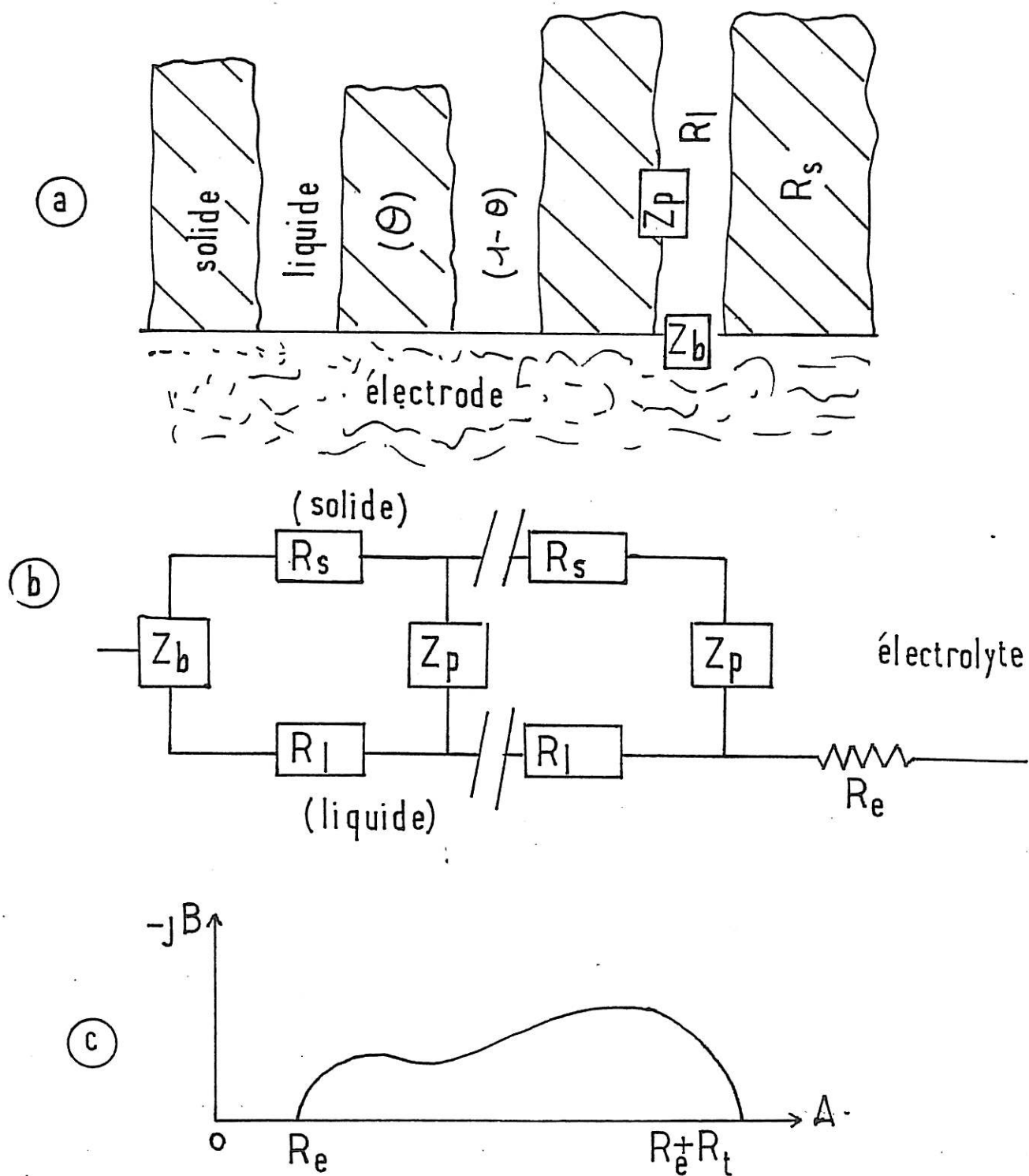


Figure V.11: Modèle d'un matériau conducteur poreux

(a) Schématisation de la couche

(b) Circuit électrique équivalent à un pore

(c) Diagramme d'impédance correspondant

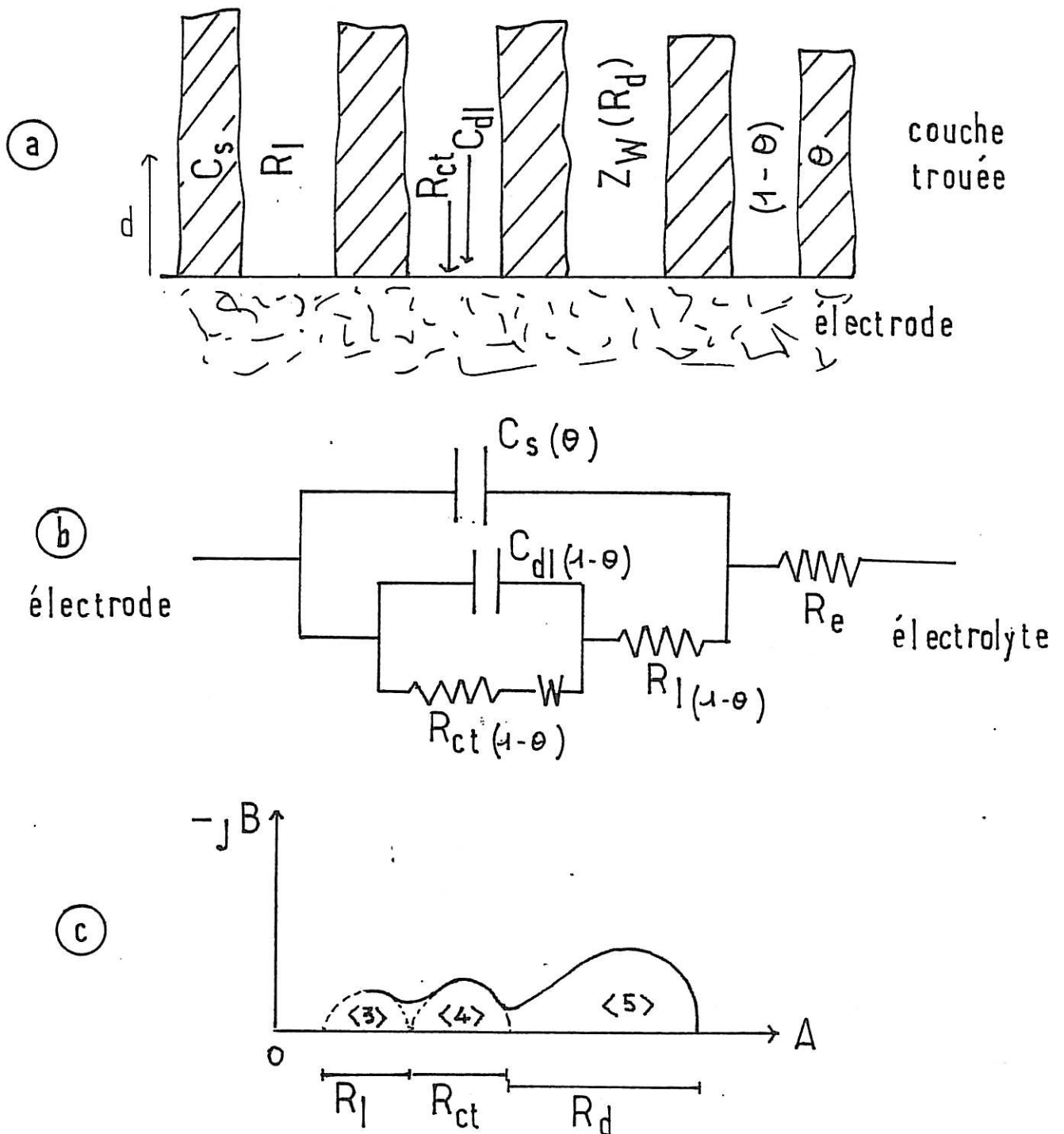


Figure V.12: Modèle de l'interphase trouée

(modélisation du système électrode/couche
sous polarisation anodique)

(a) Schématisation de la couche

(b) Circuit électrique équivalent

(c) Diagramme d'impédance

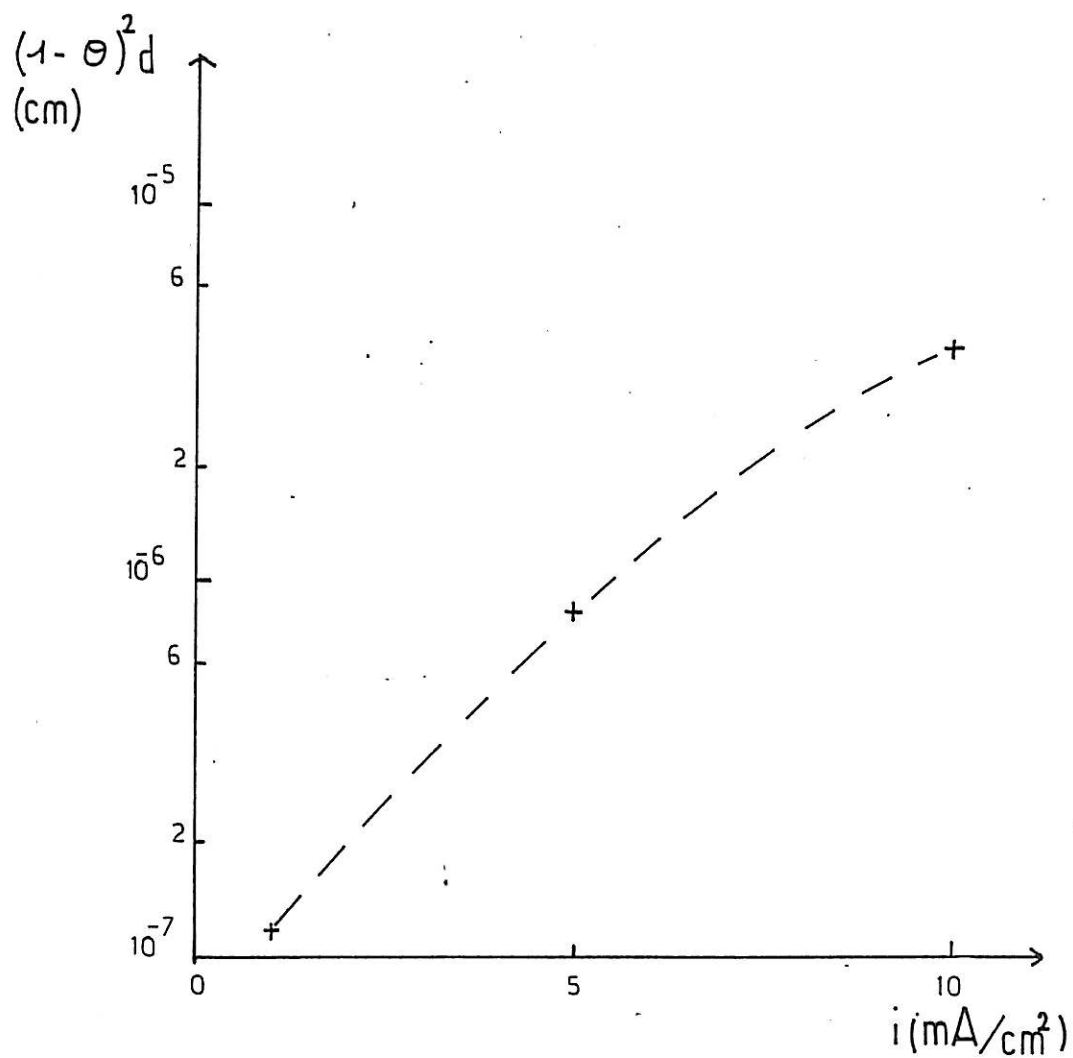


Figure V.13: Variations de $(1-\theta)^2 d$

en fonction de la densité de courant

Cas de l'électrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

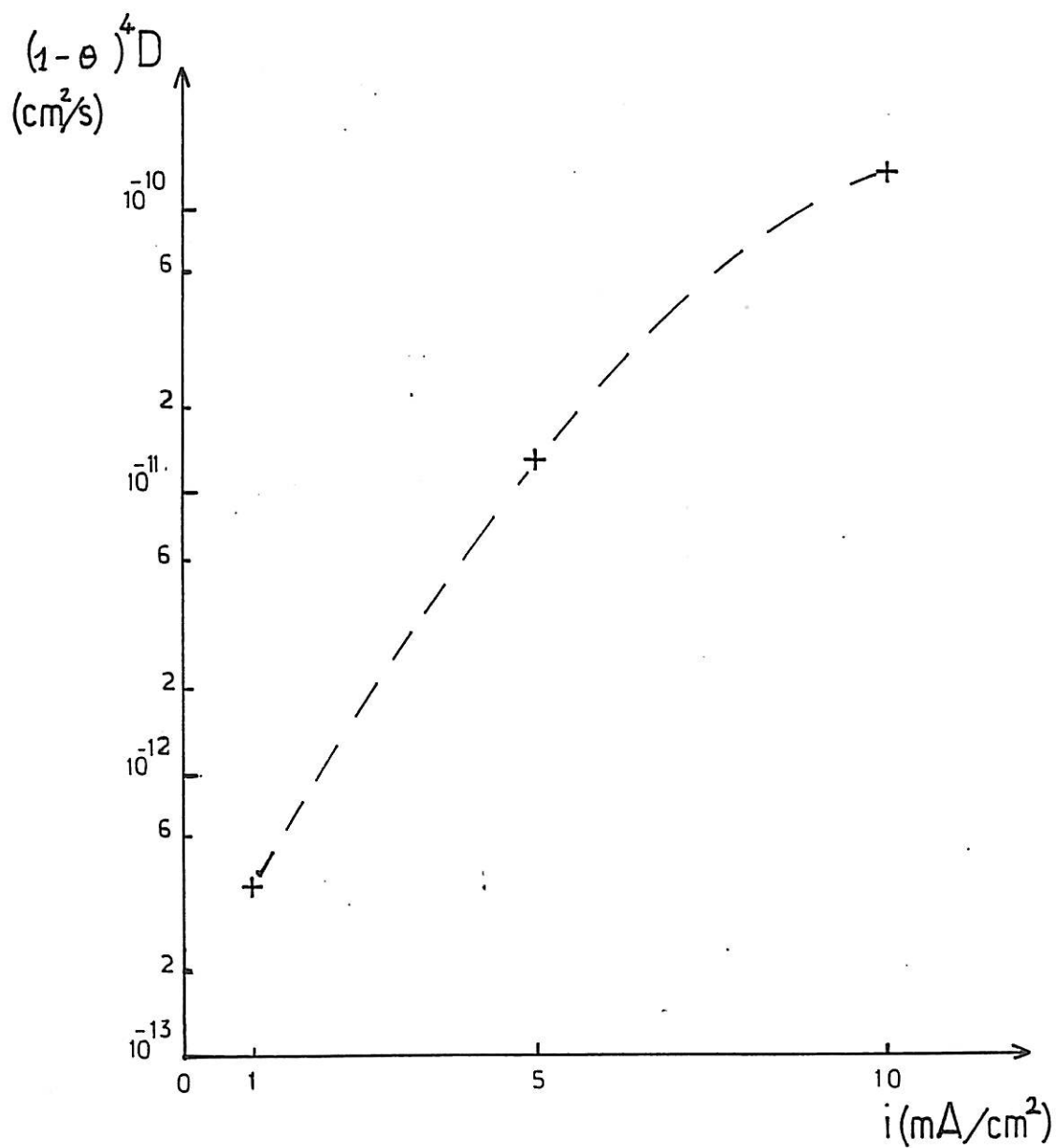


Figure V.14: Variations de $(1-\theta)^4 D$

en fonction de la densité de courant

Cas de l'électrolyte "de référence + SO₂ + TCSAL"

V.3 / CONCLUSIONS DE L'ETUDE

L'étude des propriétés cinétiques du système électrode/couche dans l'électrolyte sous polarisation anodique a permis de mieux comprendre les processus déterminant le fonctionnement des piles à cathode liquide du type Li/SOCl_2 .

Les analyses par spectroscopie d'impédance ont mis en évidence les processus de conduction, de transfert de charge, et de diffusion ionique. L'action synergique de SO_2 et TCSAL ($\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$), précédemment mise en évidence sur les propriétés de la couche passivante en cours de stockage, se traduit sous polarisation anodique par la prépondérance du processus de diffusion ionique sur les autres processus.

Ces résultats expérimentaux ont permis de discuter de différents modèles de couche poreuse. Le modèle de l'interphase stratifié ne permet pas de définir des ordres de grandeurs valables pour les paramètres (coefficient de diffusion et épaisseur de diffusion) dans la couche secondaire poreuse. Bien que simpliste, le modèle de l'interphase troué permet de décrire de manière plus quantitative l'évacuation des ions Li^+ par diffusion à travers des obstacles créés par la formation de précipité dans une partie de la couche. Malgré l'adaptation des propriétés de cette zone de diffusion avec le courant, la diffusion reste limitative quand le courant augmente. Toutefois, le modèle ne peut être validé sans une détermination de la surface active du système électrode/couche et sans une prise en compte des processus de convection, de migration et d'érosion susceptibles d'intervenir dans la couche passivante à forte densité de courant.

L'origine du retard de montée en tension semble devoir être attribuée à une activation lente du processus de conduction dans l'électrolyte solide. Le fait que ce phénomène disparaît lorsque le processus de diffusion est évident lors de la polarisation anodique laisse supposer qu'il ne peut guère être associé à un gradient de concentration ionique, comme il est souvent admis dans la littérature.

CONCLUSIONS DE LA THESE

Ce travail a été consacré à l'étude de la couche passivante se formant sur le lithium en contact avec les électrolytes à base de chlorure de thionyle. Cette couche formée par du chlorure de lithium est à l'origine du phénomène de retard de montée en tension dans ces générateurs à cathode liquide.

Nous avons montré que l'utilisation des additifs SO_2 et TCSAL ($\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$) dans l'électrolyte $\text{SOCl}_2/\text{LiAlCl}_4$ permet de réduire de façon significative le retard de montée en tension. Ce phénomène semble devoir être attribué à une activation lente du processus de conduction dans l'électrolyte solide.

L'action synergique de ces additifs se manifeste par des modifications importantes des propriétés morphologiques et cinétiques de la couche passivante. Par des observations en microscopie électronique, nous avons mis en évidence que les additifs favorisent un changement de faciès et de taille des microcristaux, conduisant à une couche sans porosité apparente, et de faible épaisseur. Par des analyses de diagrammes en spectroscopie d'impédance, nous avons montré l'existence des processus de conduction et de transfert de charge intervenant dans la couche passivante en cours de stockage. Par l'étude de cette même couche sous polarisation anodique, nous avons mis en évidence l'importance entre autre d'un processus de diffusion ionique.

Par la discussion de différents modèles de couche passivante, nous avons exposé les limitations de certaines hypothèses concernant la structure de la couche en cours de stockage et sous polarisation anodique. Le modèle de l'interphase stratifié ne conduit généralement qu'à une étude qualitative du système électrode/couche. Le modèle de l'interphase compacté permet de rendre compte des processus observés en cours de stockage. Le modèle de l'interphase troué permet seulement de définir les ordres de grandeur d'un processus de diffusion ionique au cours de la polarisation anodique.

ANNEXE I

Caractéristiques physico-chimiques du LITHIUM

Formule	Li	
Masse moléculaire (g)	6,94	<1>
Température de fusion (°C)	180,54	<1>
Température d'ébullition (°C)	1347	<1>
Masse volumique (g/cm ³)	0,534	<1>
Résistivité (Ω cm) à la température de 20°C	8,55 10 ⁻⁹	<1>
Structure cristalline	cubique centré	
Paramètre de la maille (Å)	3,5	<2>

<1> Handbook

<2> Pascal

ANNEXE II

Caractéristiques physico-chimiques du CHLORURE DE THIONYLE

Formule	SOC12	
Masse molaire (g)	119,1	<3>
Température de fusion (°C)	-104,5	<3>
Température d'ébullition (°C)	75,7	<3>
Tension de vapeur (mm Hg) à la température de 20°C	96,65	<3>
Masse volumique (g/cm³)	1,6378	<3>
Indice de réfraction	1,517	<3>
Constante diélectrique à la température de 20°C	9,25	<3>
Moment dipolaire (D)	1,45	<3>
Capacité calorifique (cal g⁻¹ °K⁻¹)	0,24	<3>
Conductivité spécifique (Ω⁻¹ cm⁻¹) à la température de 20°C	3,5 10⁻⁹	<4>
Conductivité spécifique (Ω⁻¹ cm⁻¹) de l'électrolyte "de référence" solution de LiAlCl₄ 1,35 M à la température de 20°C	15 10⁻³	<5>

<3> Gmelin <4> Spandau <5> Auburn

ANNEXE III

Caractéristiques physico-chimiques du CHLORURE DE LITHIUM

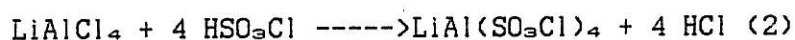
Formule	LiCl	<1>
Masse molaire (g)	42,39	<1>
Point de fusion (°C)	615	<1>
Point d'ébullition (°C)	1325	<1>
Masse volumique (g/cm ³)	2,068	<1>
Indice de réfraction	1,662	<1>
Constante diélectrique	10,6	<2>
Structure cristalline	cubique type NaCl	<3>
paramètre de la maille (Å)	5,13	<3>
Résistivité (Ω.cm)		
à différentes températures:		
20°C	2,7 10 ⁷	<4>
72°C	13 10 ⁷	<5>
182°C	0,58 10 ⁷	<6>
Energie d'activation (kCal mole ⁻¹)		
à différentes températures		
(état polycristallin)		
(130-400°C)	9,46	<4>
(30-350°C)	13,62	<5>
(182-375°C)	9,69	<6>

- <1> Comprehensive inorganic chemistry
- <2> Landolt
- <3> Pascal
- <4> Haven
- <5> Ginnings
- <6> Li-Chuan

ANNEXE IV

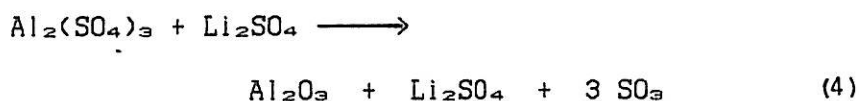
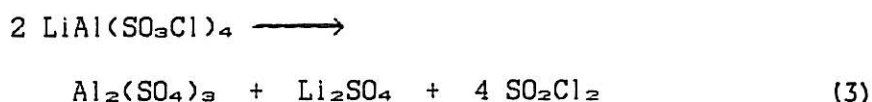
Préparation et analyse du tétrachlorosulfatoaluminate de lithium

Le tétrachlorosulfatoaluminate de lithium (TCSAL) correspond à la formule $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$. Il a été préparé selon un mode opératoire préalablement décrit par M. Drache. En présence de LiAlCl_4 , l'anhydride sulfurique (SO_3) ou l'acide chlorosulfonique (HSO_3Cl) réagissent pour donner le tétrachlorosulfatoaluminate de lithium selon les réactions suivantes (Drache):



Pour des raisons de commodités opératoires, la deuxième voie de synthèse (réaction 2) a été préférée. La réaction est effectuée dans une solution de chlorure de thionyle contenant du LiAlCl_4 en quantité connue à laquelle est ajouté de l'acide chlorosulfonique (Fluka qualité puriss) en quantité stoechiométrique. La réaction a lieu instantanément avec dégagement de gaz chlorhydrique et conduit à la formation d'un gel. Après évaporation de SOCl_2 , on recueille le produit sous forme d'une poudre blanche qui est lavée au chlorure de thionyle plusieurs fois.

Le produit a pu être analysé par thermogravimétrie (thermobalance Adamel TH 59). Le thermogramme obtenu (figure A1) correspond à celui décrit dans la littérature (Drache). Il se caractérise entre autre par une décomposition thermique en deux étapes; sachant que la réaction (3) débute vers 300°C et la seconde (4) vers 600°C.



Le TCSAL est légèrement soluble dans le chlorure de thionyle (jusqu' à 1% en poids). En spectroscopie infra-rouge (Spectrographe Beckman Acculab 10, cellule AgCl 25 µm), la présence du TCSAL se traduit sur le diagramme (figure A2) par l'apparition de deux pics à 1080 cm⁻¹ et à 640 cm⁻¹ attribués aux vibrations du groupement -SO₃Cl (Vandorpe).

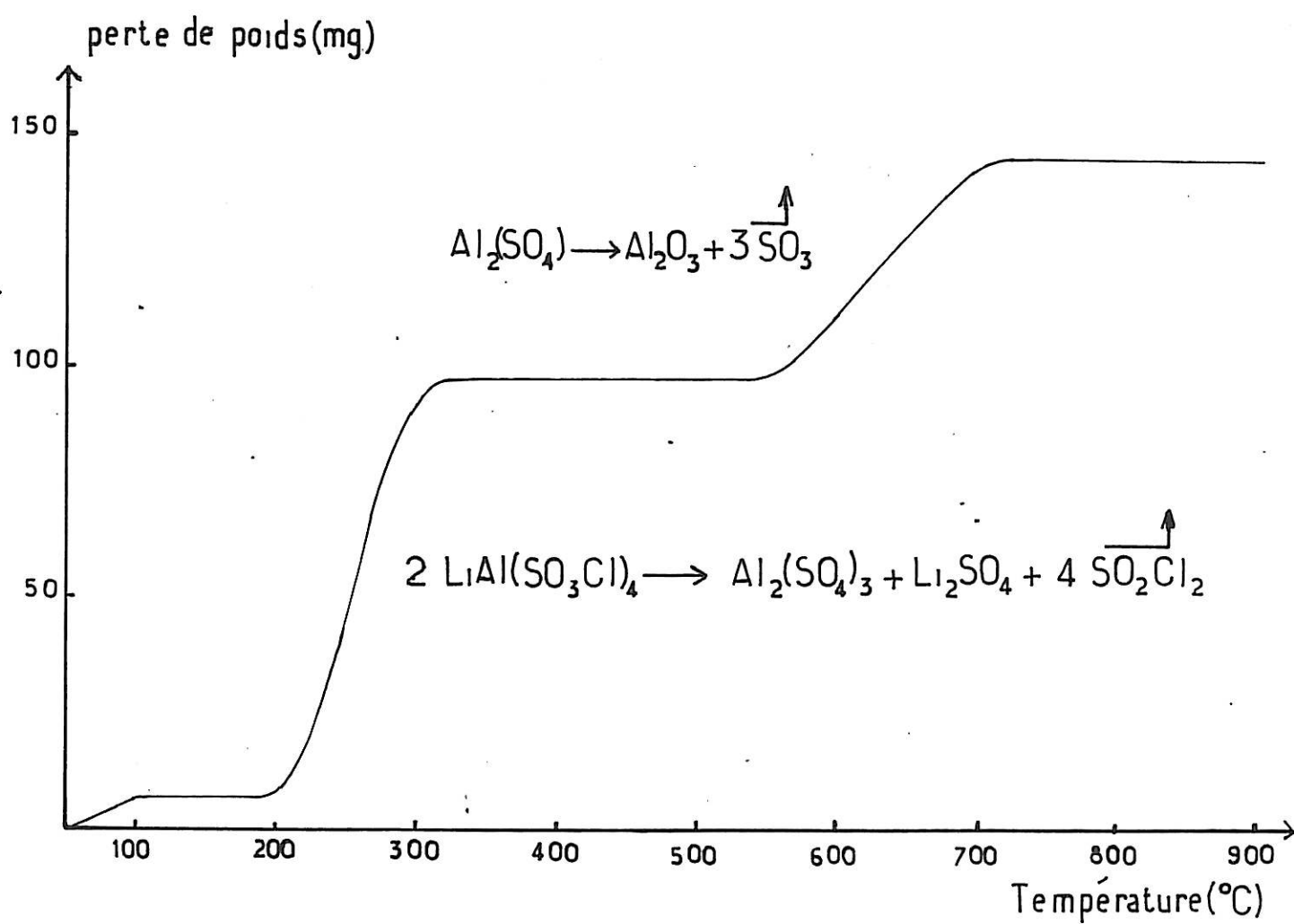


Figure A.1 : Thermogramme du TCSAL

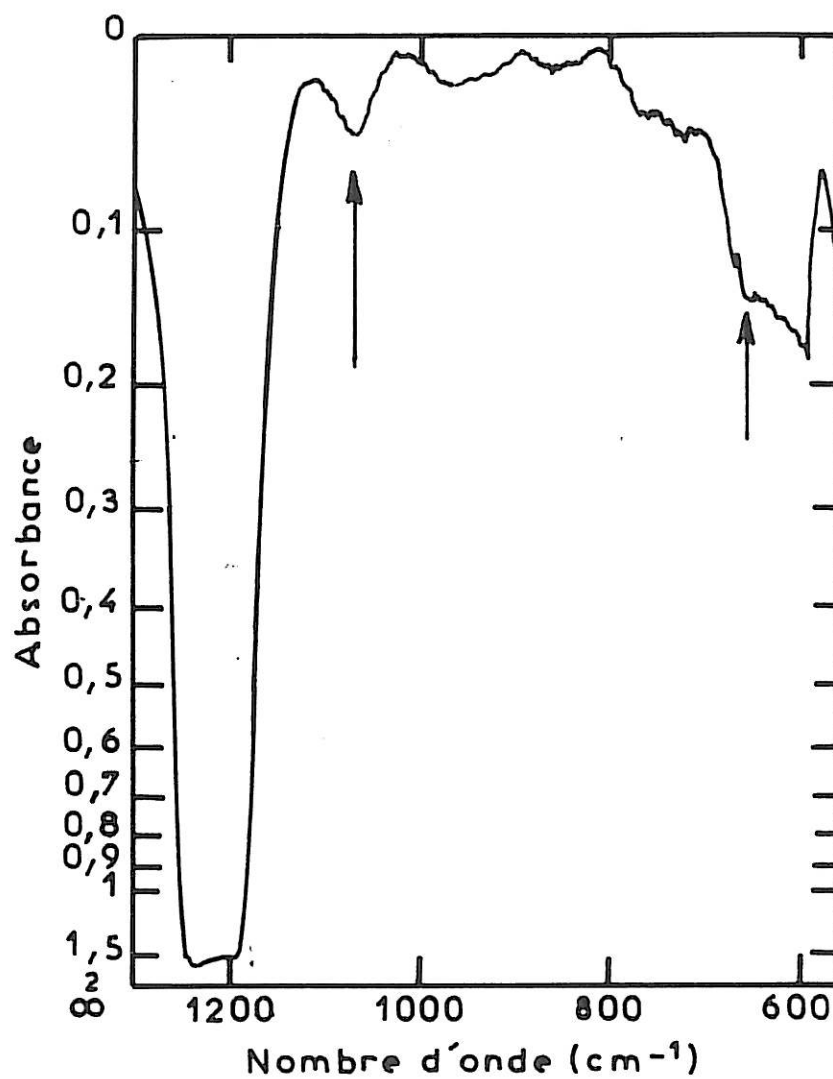


Figure A.2 : Absorptions caractéristiques du TCSAL en solution dans SOCl_2 par infra-rouge.
(Région $1200 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$)
(Cellule en AgCl , trajet optique $25 \mu\text{m}$)

ANNEXE V

Analyse des électrolytes

Les différents électrolytes sont contrôlés par spectroscopie Infra-rouge par l'emploi d'une cellule en quartz (quartz infrasil) de trajet optique de 10 mm. Cette cellule permet de détecter des produits d'hydrolyse tels que HCl (2800 cm^{-1}) et AlCl_2OH (3400 cm^{-1}) qui doivent être éliminés. La figure A.3 montrent que les concentrations de ces impuretés sont maintenues très faibles.

Par l'emploi d'une cellule jetable en AgCl (Beckman) de parcours optique $25\text{ }\mu\text{m}$, les quantités de SO_2 (1330 cm^{-1}) (figure A4) et de TCSAL (1080 cm^{-1}) (figure A5) sont contrôlées.

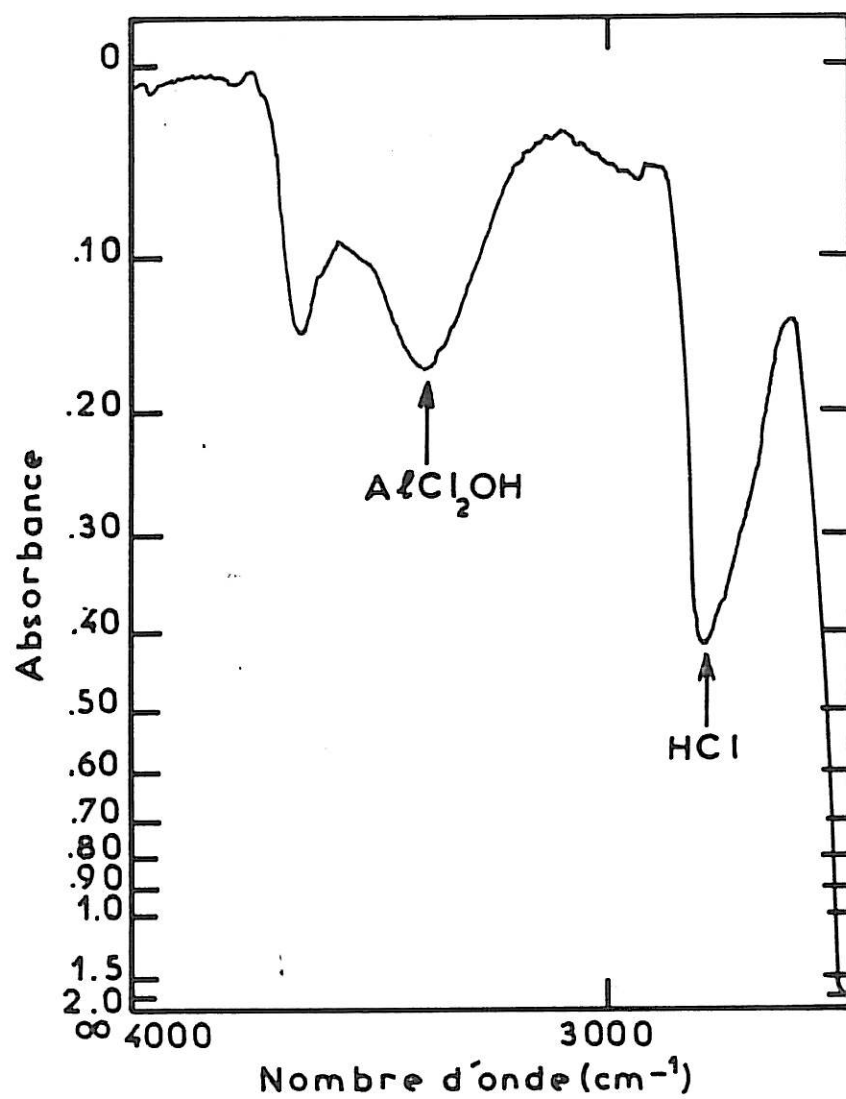


Figure A.3 : Diagramme infra-rouge d'un électrolyte à base
de SOCl_2 (Région $2800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
(Cellule quartz, trajet optique 10 mm)

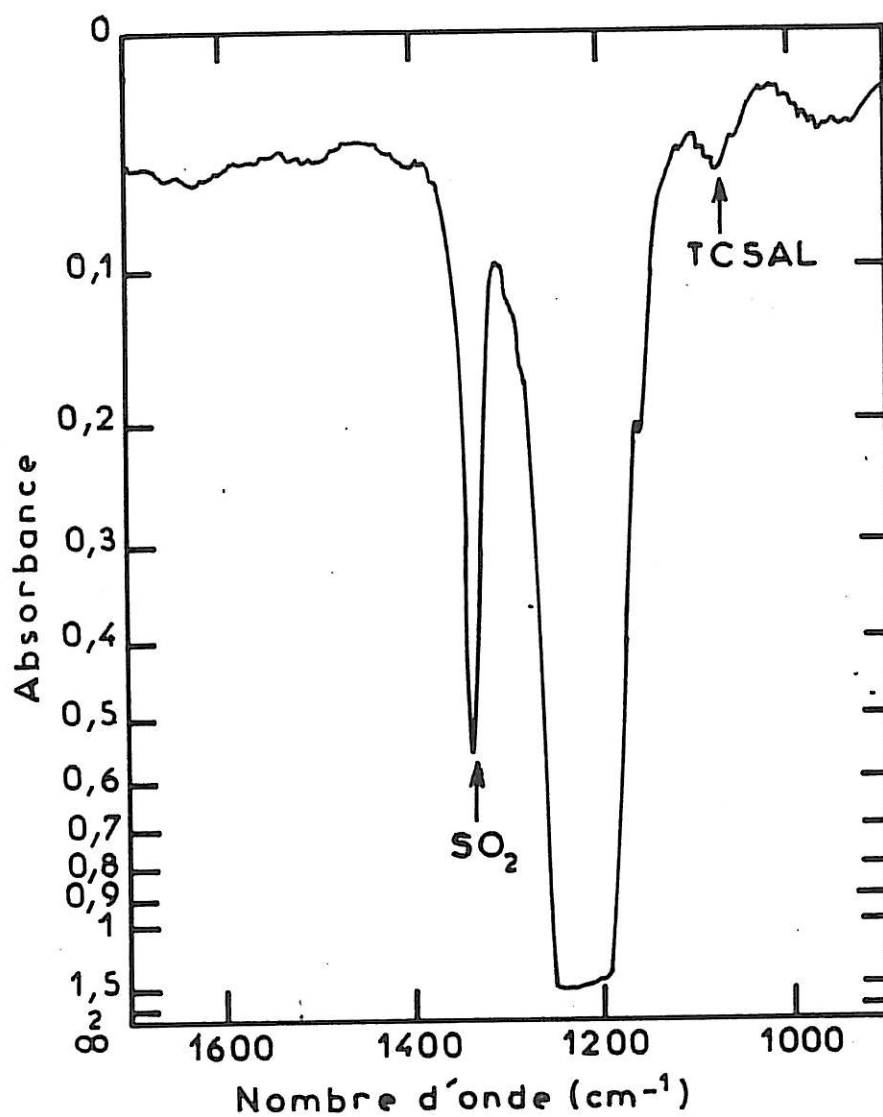


Figure A.4 : Diagramme infra-rouge dans le domaine
1600 à 1000 cm⁻¹
(Cellule Beckman en AgCl, trajet optique 25 μ m)

BIBLIOGRAPHIE

-A-

K.M. ABRAHAM, R.M. MANK, J. Electrochem. Soc. 127, 2091 (1980)

W.I. ARCHER, R.D. ARMSTRONG, Electrochemistry Vol. 7, Specialist Periodical Report, the Chemical Society, (Ed. H.R. THIRSK), Burlington House, London (1978)

J.J. AUBORN, K.W. FRENCH, S.I. LIEBERMAN, V.K. SHAK, A. HELLER, J. Electrochem. Soc. 120, 1613 (1973)

-B-

M. BABAI, J. BINETH, J. Power Sources 9, 295 (1983)

R. BATES, Y. JUMEL, "Lithium batteries" (Ed. J.P. GABANO) Academic Press (1983)

J.C. BAYLEY, J.P. KOHUT, "Power Sources" (Ed. J. Thomson) Vol 8, 17-26 (1981), Proc. of the 12th Power sources Symp., Brighton, England, Academic Press (1980)

Y. BEDFER, J. CORSET, M.C. DHAMELINCOURT, F. WALLART, P. BARBIER, J. Power Sources 9, 267 (1983)

W.K. BEHL <1>, J. Electrochem. Soc. Vol.128, 939 (1981)

W.K. BEHL <2>, J.A. CHRISTOPOULOS, M. RAMIREZ, S. GILMAN,
J. Electrochem. Soc. 120, 1619 (1973)

L.A. BEKETAEVA, Y.M. VOL'FKOVITCH, Y.M. POVAROV, V.S. BAGOTSKII,
Elektrokhimiya, Vol.13, 1812 (1977)

M. BIENFAIT <1>, R. BOISTELLE, R. KERN, Colloques internationaux du
C.N.R.S. n°152, 515, Adsorption et croissance cristalline, Nancy, 6-12
Juin 1965 (Ed. du C.N.R.S.)

M. BIENFAIT <2>, R. BOISTELLE, R. KERN, Colloques internationaux du
C.N.R.S. n°152, 577, Adsorption et croissance cristalline, Nancy, 6-12
Juin 1965 (Ed. du C.N.R.S.)

W. BOWDEN <1>, A.N. DEY, J. Electrochem. Soc. 126, 2035 (1979)

W. BOWDEN <2>, J.S. MILLER, D. CUBBISON, A.N. DEY, J. Electrochem.
Soc. 131, 1768 (1984)

J.BRESSAN <1>, (Thèse) Paris (1983)

J. BRESSAN <2>, A. de GUIBERT, G. FEUILLADE, I.S.E., 31th Meeting,
Venise (Italie) (1980)

-C-

C. CACHET, R. WIART, *Electrochim. Acta*, 29, 145 (1984)

V.O. CATANZARITE, U.S. Patent 4,170,693, (9 Oct 1979)

J.M. CHEN, D.R. DAMIAN, R.M. STEPNOWSKI, C.A. YOUNG, *J. Electrochem. Soc.* 131, 614 (1984)

D.L. CHUA, W.C. MERZ, W.S. BISHOP, 27th Power Sources Symp. Atlantic City (1976) p.48

W. CLARK, F. DAMPIER, A. LOMBARDI, T. COLE, GTE Lab Int. Rep. AFWAL TR-83-2083

K.S. COLE, "Membranes, Ions and Impulses", University of California (1968)

-D-

S. DALLECK, S.D. JAMES, W.P. KILROY, *J. Electrochem. Soc.* 128, 508 (1981)

F.W. DAMPIER, R.C. MACDONALD, *Proc. of the Symp. on lithium batteries* (1984) (Ed. A.N. DEY) the Electrochem. Soc. Inc., Pennington, New Jersey

R. DE LEVIE, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 6 (Ed. P. Delahay)

A.N. DEY <1>, Electrochim. Acta 21, 377 (1976)

A.N. DEY <2>, Thin Solid Films 43, 131 (1977)

A.N. DEY <3>, 1978 Proc. of the 28th Power Sources Symp. Atlantic City, New Jersey, the Electrochem. Soc. Inc., Pennington, New Jersey

A.N. DEY <4>, J. Electrochem. Soc. 126, 2052 (1979)

A.N. DEY <5>, J. MILLER, J. Electrochem. Soc. 126, 1445 (1979)

A.N. DEY <6>, C.R. SCHLAIKJER, Proc. 26ème Powers Sources Symposium 47 (1974)

G.J. DIMASI, M. BRUNDAGE, L. JARVIS, Proc. of the Symp. on lithium batteries (Ed. A.N.DEY) (1984) The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, New Jersey

N. DODDAPANENI <1>, Abstract 83, The Electrochem. Soc. Spring meeting May 1981

N. DODDAPANENI <2>, D.L. CHUA, W.J. EPPLEY, Proc. of the Symp. on lithium batteries (Ed. A.N.DEY) (1984) The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, New Jersey

M. DRACHE, Thèse, Lille (1979)

-F-

N.A. FLEISCHER <1>, R.J. EKERN, J. Power Sources 10, 179 (1983)

N.A. FLEISCHER <2>, S.M. MANSKE, R.J. EKERN, J. Electrochem. Soc. 131, 1733 (1984)

N.A. FLEISCHER <3>, J.R. THOMAS, R.J. EKERN, Proc. 30th. Power Sources Symp. Atlantic City N.J.(1982)

-G-

J.P. GABANO <1>, Brevet français 7004833 (1970)

J.P. GABANO <2>, "Lithium batteries" (Ed. J.P.GABANO) Academic press (1983)

J.P. GABANO <3>, J.Y. GRASSIEN, U.S.Patent 4228229 (14 OCT 1980)

M. GARREAU, J. THEVENIN, J. Microscopie Spect. Elec., 3, 27 (1978)

D.C. GINNINGS, T.E. PHIPPS, J. Am. Chem. Soc. 52, 1340 (1930)

GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE D. Hannsgen, E. Odenhausen
(Schwefel-Thionylhalogenide) (Ed. H. BITTERER) Verlag Chemie (1978)

N.A. GODSHALL, J.R. DRISCOLL, J. Electrochem. Soc. 131, 2221 (1984)

-H-

J. HAJEK, Brevet français (10 OCT 1951)

Y. HAVEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 69, 1471 (1950)

A.M. HERMANN, Proc. Symp. on lithium batteries (Ed. V.H. VENKATASETY)
Vol 81-4

G.L. HOLLECK, K.D. BRADY, Proc. Symp. on lithium batteries
(Ed. A.N.DEY) 1984

M. HUGHES, S.A.G.R. KARUNATHILAKA, N.A. HAMPSON, J. Applied
Electrochem. 14, 47 (1984)

-I-

W.K. ISTONE, R.J. BRODD, J. Electrochem. Soc. 129, 1853 (1982)

INORGANIC COMPREHENSIVE CHEMISTRY, Vol. 1 (Ed. J.C. BAILAR, H.J.
EMELEUS, R. NYHOLM, A.F. TROTMAN-DICKENSON) Pergamon Press

-K-

T. KALNOKI-KIS, U.S. Patent 4278741 (14 juillet 1981)

M. KEDDAM, C. RAKOTOMAVO, H. TAKENOUTI, J. Appl. Electrochem., 14, 437
(1984)

K.A. KLINEDINST <1>, J. Electrochem. Soc. 128, 2507 (1981)

K.A. KLINEDINST <2>, J. Electrochem. Soc. 132, 2044 (1985)

-L-

LANDOLT-BORNSTEIN TABELLEN, II Band, 6 Telle

C. LI-CHUAN, T. DI-SHENG, C. GUANG-CAN, X. RONG-JIAN, L. ZI-RONG,
Third Int. Meeting on Solid Electrolytes (Sept.1980) Tokio, Japan

-M-

M.F. MAZIERES, Thèse, Paris (1972)

A. MEITAV, E. PELED, J. Electroanal. Chem. 134, 49 (1982)

M. MOGENSEN, J. Power Sources 14, 123 (1985)

R.V. MOSHTEV, Y. GERONOV, B. PURESHEVA, J. Electrochem. Soc. 128, 1851 (1981)

-O-

Y. OKAMURA, Brevet Japonais A 59-87769

-P-

J.R. PARK, D.D. MACDONALD, Corrosion Sciences, 24, n°4, 295 (1983)

P. PASCAL, "Nouveau traité de chimie minérale" Tome II, 1er. fascicule (Ed. Masson et Cie, Paris) (1965)

E. PELED <1>, J. Electrochem. Soc. 126, 2047 (1979)

E. PELED <2> in "Lithium batteries" (éd. J.P. GABANO) Academic Press (1983)

E. PELED <3>, J. Powers Sources 9, 253 (1983)

E. PELED <4>, H. STRAZE, J. Electrochem. Soc. 124, 1030 (1977)

E. PELED <5>, H. YAMIN, Proc. of the 28th. Power Sources Symp. Atlantic City, N.J. 237, (1979)

E. PELED <6>, H. YAMIN, Israel J. of Chem. 18, 131 (1979)

A. PETIT, Thèse, Paris (1983)

J. PHILIPS, H.F. GIBBARD, Proc. of the Symp. on lithium batteries (Ed. V.H. VENKATASETTY) The Electrochem. Soc. Inc., Pennington (N.J) (1981)

-S-

D.J. SALMON, M.E. ADANCZYK, L.L. HENRICKS, L.L. ABELS, J.C. HALL,
Proc. of the Symp. on lithium batteries (Ed. V.H. VENKATASETTY)(1981)
The Electrochem. Soc. Inc.

P.W. SHENK, R. STEUDEL, "Inorganic Sulfur Chemistry" (Ed. G. NICKLESS)
Elsevier (1968)

C. SCHLAIKJER, C.A. YOUNG, M. DOBRUSIN, Rapport DELET-TR-78-0558.1F
ERADCOM, Fort Monmouth, New Jersey(1978)

E.J. SCHOULER, N. MESBAHI, G. VITTER, Solid States Ionics 9/10, 673
(1983)

K. SHAHI, J.B. WAGNER, B.B. OWENS, "Lithium batteries"
(Ed. J.P.GABANO) Academic press (1983)

H. SPANDAU, E. BRUNNECK, Z. Anorg. Allgem. Chem. 270, 201 (1952)

S. SZPAK, R.J. DRISCOLL, J. Power Sources 10, 343 (1983)

-V-

D. VALLIN, P. CHENEBAULT, J. Power Sources 17, 353 (1986)

B. VANDORPE, M. DRACHE, Bull. Soc. Chim. France 8, 2878 (1971)

H.V. VENKATASSETY, J. Electrochem. Soc. 127, 2531 (1980)

-W-

W. WEPPNER, R.A. HUGGINS, J. Electrochem. Soc. 124, 35 (1977)

R. WILLIAMS, F. TSAY, S. KIM, M. EVANS, Q. KIM, A. RODRIGUEZ, J.
CARTER, H. FRANK, Proc. of the Symp. on lithium batteries (Ed. A.N.
DEY) The Electrochem. Soc. Inc., New Jersey