HAL open science

Caractérisation des couches formées sur le lithium dans les électrolytes organiques à base de sulfolanne : application à l'étude des phénomènes liés au cyclage du lithium

Samia Fouache-Ayoub

▶ **To cite this version:**

Samia Fouache-Ayoub. Caractérisation des couches formées sur le lithium dans les électrolytes organiques à base de sulfolanne : application à l'étude des phénomènes liés au cyclage du lithium. Chimie. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 1988. Français. NNT : 1988PA066238 . tel-04449268

HAL Id: tel-04449268

https://theses.hal.science/tel-04449268

Submitted on 9 Feb 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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité
CINETIQUE CHIMIQUE APPLIQUEE

présentée par

Madame Samia FOUACHE-AYOUB

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

Caractérisation des couches formées sur le lithium dans les électrolytes organiques à base de sulfolanne : application à l'étude des phénomènes liés au cyclage du lithium.

soutenue le 7 octobre 1988

Devant le jury composé de :

M. J. FRAISSARD	Président
M. J.P. GABANO M. R. MESSINA	Rapporteurs
M. A. TALLEC M. M. GARREAU M. J. THEVENIN	Examinateurs

A Jacques,

A nos familles,

A nos Amis,

En témoignage d'affection

et de reconnaissance

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

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur M. FROMENT, Directeur du Laboratoire Propre du C.N.R.S., pour m'avoir accueillie et pour la bienveillance avec laquelle il a suivi mon travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur J. FRAISSARD, Professeur à l'Université Paris VI, pour avoir bien voulu assurer la présidence du jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur J.P. GABANO, Directeur Scientifique à la société S.A.F.T., pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et pour avoir accepté de faire partie de ce jury en qualité de rapporteur.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur A. TALLEC, Professeur à l'Université de Rennes I, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur R. MESSINA, Maître de conférences à l'Université Paris XII, d'avoir accepté de faire partie de ce jury en qualité de rapporteur.

Je remercie vivement Monsieur M. GARREAU, Professeur à l'Université Paris X, et Monsieur J. THEVENIN, Maître de conférences à l'Université Paris VII, auprès desquels j'ai pu bénéficier d'une initiation solide aux méthodes d'études des systèmes électrochimiques en milieu aprotique. C'est avec une grande efficacité que cette recherche a été effectuée sous leur direction, dans un climat de confiance et de bienveillance que je ne saurais oublier.

Je tiens tout particulièrement à remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire, techniciens et chercheurs, dont l'accueil amical et la disponibilité à mon égard ont contribué à faciliter mon travail. Je remercie vivement Mme J. SAUVINET, MM. A. BULLIER, J.L. PERNIERE, J.P. TOQUE et R. VAESKEN pour leur précieuse collaboration et pour les conseils judicieux qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail. Je suis reconnaissante à Mlle I. LEFEBVRE, Mlle F. PILLIER et M. S. MAURO pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce manuscrit.

RESUME DE THESE

L'objet de cette étude a été la caractérisation des propriétés des couches superficielles qui se forment au contact du lithium, lorsque celui-ci est mis en présence d'un électrolyte organique aprotique. La présence de ces couches due à la réactivité chimique du lithium, le plus électropositif des métaux, constitue en effet l'obstacle technologique majeur à la réalisation d'accumulateurs à forte densité d'énergie utilisant ce métal comme électrode négative.

L'essentiel de l'étude a porté sur les électrolytes à base de sulfolanne, ce solvant ayant été retenu pour sa grande stabilité chimique en présence du lithium et pour son grand domaine d'électroactivité permettant l'utilisation de cathodes présentant un potentiel élevé par rapport à l'anode de lithium.

L'étude des propriétés morphologiques et cinétiques des couches superficielles a été menée essentiellement à l'aide des techniques de microscopie électronique à balayage et de spectroscopie d'impédance d'électrode.

Le développement d'un modèle dit de l'électrolyte binaire a permis de déterminer des paramètres caractéristiques des couches superficielles comme la conductivité, le coefficient de diffusion et la concentration en soluté. La détermination de ces paramètres a été utilisée pour suivre leur évolution au cours des différentes opérations auxquelles est soumis un accumulateur : stockage, dissolution anodique et dépôt cathodique. Le comportement électrochimique de l'interface lithium/couche a pu ainsi être rattaché à la concentration en soluté et plus particulièrement à la densité de courant limite dans la couche qui se sont révélées être les paramètres déterminants.

L'ensemble des résultats acquis a conduit à proposer une méthode de sélection des électrolytes d'après les propriétés de conduction ionique des couches formées, ainsi qu'une méthode de prévision des possibilités de cyclage du lithium dans ces électrolytes. Ces prévisions sont généralement en accord avec les résultats obtenus par des mesures de rendements ou efficacités de cyclage, et par une analyse des courbes d'évolution de la surtension au cours du cyclage en mode galvanostatique. La méthode proposée permet d'étudier d'une façon rationnelle l'influence de différents constituants de l'électrolyte tels que le solvant, le soluté, le cosolvant, les impuretés et les additifs ainsi que l'influence de la structure de l'électrode et de la présence d'un séparateur.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 6

CHAPITRE I : EXAMEN DE LA LITTERATURE ET POSITION DE L'ETUDE 8

1. INTERET DU LITHIUM POUR LA REALISATION DE GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES 8
2. PRINCIPAUX PROBLEMES LIES AUX PROPRIETES SPECIFIQUES DU LITHIUM 11
3. POURQUOI UN ELECTROLYTE A BASE DE SULFOLANNE ? 16
   3.1. Choix d'un solvant 16
   3.2. Choix d'un soluté 17
   3.3. Intérêt du sulfolanne 18
   3.4. Données spécifiques aux électrolytes à base de sulfolanne 18
4. ESSAIS DE CARACTERISATION DES COUCHES SUPERFICIELLES 22
   4.1. Composition des couches 22
   4.2. Modélisation des couches 23
5. POSITION DE L'ETUDE 25

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 27

CHAPITRE II : MODELISATION DES PROPRIETES DES ELECTROLYTES BINAIRES EN PRESENCE D'ELECTRODES NON BLOQUANTES. APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A LA CARACTERISATION DES COUCHES A LA SURFACE D'ELECTRODES 32

1. ANALYSE DU TRANSPORT DE MATIERE ET DU TRANSFERT DE CHARGE 34
   1.1. Etude du processus de transport de matière 34
   1.2. Etude du processus de transfert de charge 40
2. COUPLAGE DU TRANSPORT DE MATIERE ET DU TRANSFERT DE CHARGE 46
   2.1. Couplage simple : transfert / diffusion 46
   2.2. Couplage complexe : conduction / transfert / diffusion 53
3. CARACTERISATION DES COUCHES A LA SURFACE D'ELECTRODES AU POTENTIEL D'EQUILIBRE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE 55
   3.1. Analyse de l'impédance d'électrode 56
   3.2. Détermination de paramètres caractéristiques 60

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 62

Pages

CHAPITRE III : CONDITIONS EXPERIMENTALES 63

1. PREPARATION DES ELECTROLYTES 63

1.1. Le solvant 63

1.2. Les cosolvants 63

1.3. Les solutés 63

1.4. Les conditions d'utilisation 64

2. PRESENTATION DES CELLULES DE MESURE 64

2.1. Cellule symétrique 65

2.2. Cellule dissymétrique 65

2.3. Cellule de mesure de rendement 68

2.4. Cellule de mesure de conductivité 68

3. UTILISATION DES SEPARATEURS 70

4. TECHNIQUES D'OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 70

4.1. Dispositif expérimental 70

4.2. Techniques de préparation et d'observation 72

5. TECHNIQUES D'ANALYSE DES COUCHES SUPERFICIELLES 74

5.1. La spectrométrie Raman 74

5.2. La spectroscopie de rayons X émis par le faisceau électronique (MEB) 74

6. METHODES D'ETUDE DE LA CINETIQUE D'ELECTRODE 74

6.1. Etude des courbes de polarisation 74

6.2. Etude des courbes de cyclage 75

7. METHODES D'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE 77

7.1. Principe de mesure 77

7.2. Dispositif expérimental 77

CHAPITRE IV : METHODES CLASSIQUES D'ANALYSE 81

1. COURBES DE POLARISATION ET DE CYCLAGE 81

1.1. Evaluation de la densité de courant limite 82

1.2. Etude des courbes de polarisation 85

1.3. Etude des courbes de cyclage 88

2. DEFINITIONS ET METHODES DE MESURE DU RENDEMENT FARADIQUE 93

2.1. Détermination du rendement par cycle 93

2.2. Détermination du rendement moyen de cyclage 97

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 106

Pages

CHAPITRE V : CARACTERISATION DES PROPRIETES DES COUCHES SUPERFICIELLES AU COURS DU STOCKAGE DU LITHIUM 107

1. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES 107

1.1. Etude des couches formées dans le solvant seul 108

1.2. Etude des couches formées dans différents électrolytes 110

2. PROPRIETES CINETIQUES 119

2.1. Analyse préliminaire des processus élémentaires 121

2.2. Caractérisation des propriétés des couches superficielles 138

CHAPITRE VI : CARACTERISATION DES PROPRIETES DES COUCHES SUPERFICIELLES AU COURS DU CYCLAGE DU LITHIUM 140

1. PHASE DE DISSOLUTION ANODIQUE (DECHARGE) 141

1.1. Propriétés morphologiques 141

1.2. Propriétés cinétiques 144

2. PHASE DE DEPOT CATHODIQUE (CHARGE) 149

2.1. Propriétés morphologiques 149

2.2. Propriétés cinétiques 151

3. CYCLAGE DU LITHIUM 158

3.1. Propriétés morphologiques 158

3.2. Propriétés cinétiques 165

CHAPITRE VII : DISCUSSION DES RESULTATS 179

1. CONDITIONS DE VALIDITE DU MODELE D'ETUDE 179

2. CONDITIONS DE VALIDITE DU SYSTEME D'ANALYSE 185

3. SUR LA COMPOSITION ET LA STRUCTURE DES COUCHES FORMEES DANS LES ELECTROLYTES A BASE DE SULFOLANNE 196

4. SUR LES METHODES DE SELECTION DES ELECTROLYTES ET DE PREVISION DES POSSIBILITES DE CYCLAGE DU LITHIUM 198

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 201

CONCLUSION 202

ANNEXE 204

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Compte tenu de sa forte électropositivité, de sa faible densité et de sa grande maléabilité, le lithium constitue un élément particulièrement adapté à la réalisation de générateurs électrochimiques à forte densité d'énergie. En contrepartie, son importante réactivité chimique envers tous les électrolytes actuellement connus est à l'origine des nombreuses difficultés rencontrées dans la mise au point de piles et de batteries à anode de lithium.

Cette grande réactivité n'est pas incompatible, dans certaines conditions, avec la réalisation de piles à cathodes solides ou liquides capables de fournir au cours de leur décharge des densités de courant et de charge présentant un grand intérêt pour certaines applications. La réalisation d'un accumulateur se heurte par contre aux difficultés provoquées par la présence inévitable d'une couche sur la surface de l'électrode de lithium qui conduit à la formation de dépôts cathodiques (charges) qui ne peuvent être dissous qu'avec un rendement inférieur à l'unité, au cours des dissolutions anodiques (décharges).

Ces couches superficielles qui se forment sur le lithium sont constituées par les produits de décomposition de l'électrolyte. Leurs propriétés physicochimiques déterminent les aptitudes au cyclage du système électrochimique étudié.

Le but de cette thèse a été de mettre au point une méthode de caractérisation des propriétés morphologiques et cinétiques des couches superficielles de façon à pouvoir accéder à une meilleure compréhension de l'ensemble des processus qui se déroulent au cours des opérations de cyclage et s'appuyer sur ces résultats pour tenter de dégager des méthodes de sélection des électrolytes et de prévision des possibilités de cyclage du lithium. Les travaux présentés ont été réalisés avec des électrolytes à base de sulfolanne, un solvant choisi pour sa réputation de grande stabilité chimique vis-à-vis du lithium et pour son grand domaine d'électroactivité.

Le chapitre I est consacré à un examen de la littérature concernant les problèmes posés par l'utilisation du lithium et de certains électrolytes organiques. Cet examen permettra de présenter notamment les difficultés rencontrées dans les recherches de modélisation des propriétés des couches superficielles.

Le chapitre II est consacré à une présentation détaillée du modèle d'étude développé à partir de la théorie générale des électrolytes binaires, et du système d'analyse utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les conditions expérimentales sont décrites dans le chapitre III. L'étude des propriétés cinétiques de l'interface électrode/couche a été obtenue à partir du tracé des courbes de polarisation et de l'analyse des diagrammes d'impédance électrochimique. L'étude des propriétés morphologiques des couches a été effectuée à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

Le chapitre IV rassemble les résultats obtenus par les méthodes classiques d'étude des courbes de polarisation et de cyclage, et de détermination des rendements ou efficacités de cyclage.

Le chapitre V présente les résultats expérimentaux concernant les caractéristiques morphologiques et cinétiques des couches superficielles formées lors du stockage du lithium dans les électrolytes à base de sulfolanne.

Le chapitre VI décrit les propriétés morphologiques et cinétiques des couches superficielles formées en cours de polarisation anodique et cathodique, ainsi que celles intervenant au cours du cyclage du lithium, en fonction de différentes conditions expérimentales.

Le chapitre VII est consacré d'une part, à une discussion des résultats, en particulier sur les conditions de validité du modèle d'étude et du système d'analyse, d'autre part à la présentation de méthodes de sélection des électrolytes et de prévision des possibilités de cyclage.

CHAPITRE I

EXAMEN DE LA LITTERATURE ET POSITION DE L'ETUDE

CHAPITRE I

EXAMEN DE LA LITTERATURE ET POSITION DE L'ETUDE

I.1. INTERET DU LITHIUM POUR LA REALISATION DE GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

La demande accrue de générateurs de forte densité d'énergie, compacts et légers, impose d'étendre le champ des générateurs électrochimiques existants et motive une recherche appliquée importante particulièrement aux Etats Unis, au Canada, au Japon et en Europe. Les travaux portent essentiellement sur la mise au point de piles et de batteries susceptibles d'utiliser les avantages spécifiques du lithium qui, compte tenu de sa faible masse atomique et de sa place privilégiée dans l'échelle de l'électronégativité, constitue l'anode idéale pour obtenir une énergie massique élevée comme le montre la figure I.1. <1>.

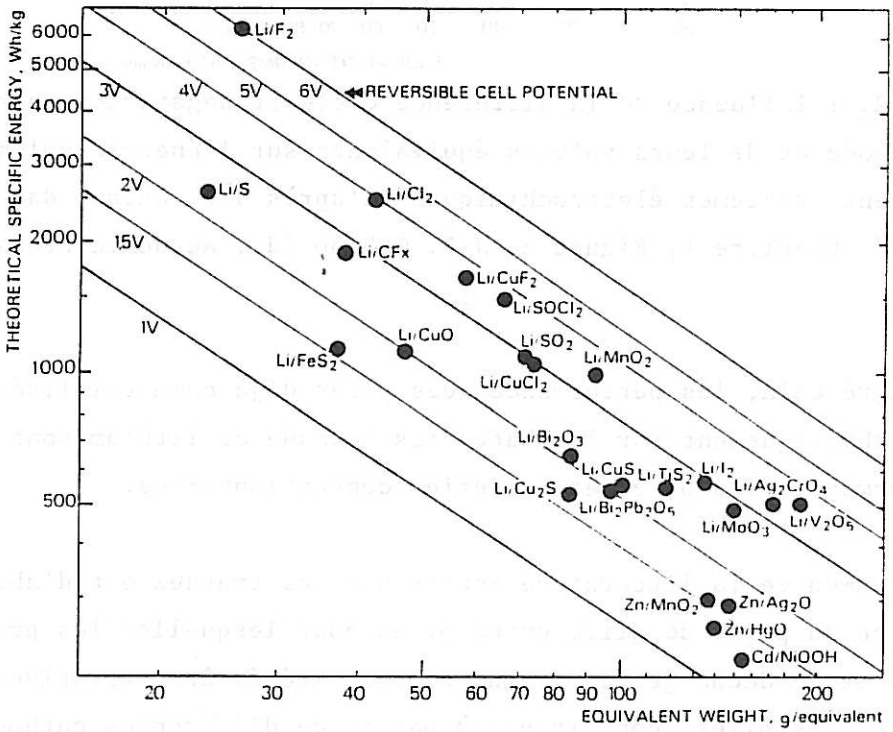


Figure I.1. : Influence de la différence d'électronégativité entre l'anode et la cathode et de leurs poids équivalents sur l'énergie massique théorique de différents systèmes électrochimiques (d'après J.P. Gabano dans "Lithium Batteries", Chapitre I, Figure 1, J.P. Gabano éd., Academic Press, 1983).

Ses propriétés mécaniques favorables à une mise en forme facile renforcent l'intérêt de son choix comme matériau anodique. Par contre, le volume équivalent du lithium est plus grand que celui de certains métaux tels que le zinc utilisés dans les générateurs actuels <2>, si bien que seule une faible énergie volumique peut être obtenue comme le montre la figure I.2. <1>.

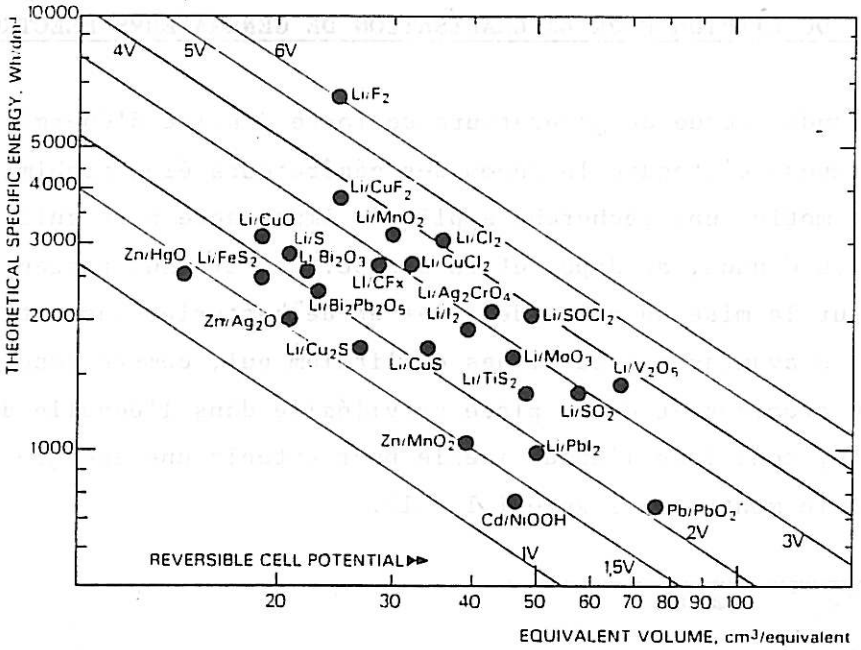


Figure I.2. : Influence de la différence d'électronégativité entre l'anode et la cathode et de leurs volumes équivalents sur l'énergie volumique théorique de différents systèmes électrochimiques (d'après J.P. Gabano dans "Lithium Batteries", Chapitre I, Figure 2, J.P. Gabano éd., Academic Press, 1983).

Malgré cela, les performances des piles déjà commercialisées et celles offertes théoriquement par les batteries à anode de lithium sont supérieures aux performances des piles et batteries conventionnelles.

L'examen de la littérature montre que les travaux ont d'abord porté sur la mise au point de différentes piles pour lesquelles les problèmes de stabilité et de décharge du lithium se sont avérés être relativement faciles à résoudre. Les piles, constituées à partir de différentes cathodes solides telles que Li/I_2, $Li/(CFx)n$, Li/MnO_2 et Li/V_2O_5, sont utilisées pour des applications très diverses qui ne demandent que de faibles courants, notamment pour les stimulateurs cardiaques, les calculatrices, les montres et les mémoires de circuits imprimés. D'autres piles dites à cathodes liquides, telles que Li/SO_2 et $Li/SOCl_2$, qui ont l'avantage de pouvoir fournir des courants élevés, sont utilisées dans certains domaines militaire et spatial <3,5>.

En ce qui concerne la mise au point de batteries à anode de lithium, les recherches menées depuis une vingtaine d'années dans ce domaine n'ont pas encore conduit à des réalisations satisfaisantes. Les problèmes liés à la charge qui s'ajoutent à ceux de la stabilité et de la décharge du lithium sont particulièrement difficiles à résoudre. Les électrolytes aprotiques compatibles avec une certaine rechargeabilité de l'anode de lithium sont peu nombreux et conduisent à un comportement encore peu satisfaisant. Ainsi, l'obtention de fortes densités d'énergie est surbordonnée à l'utilisation de cathodes présentant un potentiel élevé par rapport à l'anode de lithium <1>. Quelques cathodes telles que le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) ou le bioxyde de manganèse (MnO_2) sont capables de maintenir ces tensions élevées (figure I.3.) <5,6>, mais leur utilisation exige l'emploi d'électrolytes possédant un très grand domaine d'électroactivité. Dans ces conditions, la recherche d'électrolytes stables au-delà de 3 voire 4 volts devient indispensable si l'on veut pouvoir utiliser les cathodes les plus intéressantes.

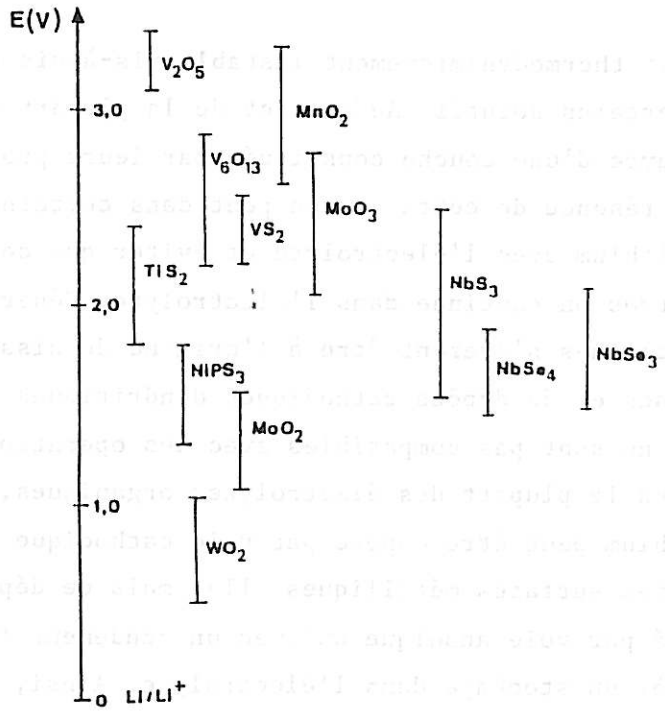


Figure I.3. : Zones de potentiels approximatives pour le fonctionnement réversible de divers matériaux d'électrodes positifs (d'après F.A. Trumbore, Pure Applied Chemistry, 52, 119, 1979).

Bien que la plupart des problèmes soient loin d'être résolus, les batteries à anode de lithium accèdent maintenant au stade du développement et de la commercialisation. La société Exxon (USA) a mis au point une batterie Li-Al/TiS_2 qu'elle a toutefois dû retirer du marché en 1979. E.I.C. (USA) a expérimenté sans grand succès des batteries du type Li/TiS_2, Li/V_6O_{13} et Li/MoS_3 <7>. Moli Energy Ltd. (Canada) a déjà proposé une batterie de la forme Li/CE:CP-$LiAsF_6$/MoS_2 <8>. Enfin, Hitachi Maxell Co. Ltd. (Japon) annonce une batterie du type : Li-Al/Me-4DX:DME-$LiPF_6$/TiS_2 <9>.

A l'heure actuelle, la mise au point de nouvelles batteries à anode de lithium est toujours considérée comme un enjeu économique et technologique très important. Toutefois, les batteries classiques existantes (Ag/Zn, Ni/Cd, PbO/Pb_2O) ne pourront être réellement concurrencées qu'après que des progrès importants aient été réalisés en ce qui concerne le cyclage de l'anode de lithium.

I.2. PRINCIPAUX PROBLEMES LIES AUX PROPRIETES SPECIFIQUES DU LITHIUM

Le lithium est thermodynamiquement instable vis-à-vis des solvants organiques et de certains solutés. Au contact de la plupart des électrolytes étudiés il se recouvre d'une couche constituée par leurs produits de décomposition <10>. La présence de cette couche peut dans certains cas limiter la réactivité du lithium avec l'électrolyte et éviter que celui-ci soit éliminé par une corrosion continue dans l'électrolyte. Généralement, les propriétés de ces couches s'avèrent être à l'origine de dissolutions anodiques hétérogènes et de dépôts cathodiques dendritiques du lithium. De tels phénomènes ne sont pas compatibles avec des opérations de cyclage satisfaisantes. Dans la plupart des électrolytes organiques, il a été vérifié que le lithium peut être déposé par voie cathodique avec un rendement unité sur différentes surfaces métalliques <11>, mais ce dépôt de lithium ne peut être réutilisé par voie anodique qu'avec un rendement inférieur à l'unité, en particulier après un stockage dans l'électrolyte. Ainsi, dans le cas des électrolytes à base de carbonate de propylène (solution molaire CP/$LiClO_4$) <11>, l'analyse chimique du dépôt formé sur laiton effectuée juste après la polarisation cathodique, met en évidence une masse de lithium égale à celle prévue par la loi de Faraday, mais dont 60% seulement sont réutilisables pour la dissolution anodique ultérieure. L'analyse chimique du dépôt effectuée après un stockage de 40 heures, ne met plus en évidence qu'une masse égale à 85% de celle prévue par la loi de Faraday, tandis que le rendement de dissolution anodique devient inférieur à 10%.

Différentes hypothèses ont alors été proposées pour rendre compte de ce problème majeur lié à l'utilisation du lithium dans les électrolytes organiques aprotiques. La première hypothèse consiste à mettre en cause le manque d'adhérence sur le substrat du dépôt qui se présente sous forme de dendrites réagissant plus vivement avec l'électrolyte que le lithium massif ; par ailleurs, celles-ci peuvent se détacher ou n'avoir pas de contact électrique suffisant <12>. La seconde hypothèse suggère la formation de court-circuits à travers la couche. La dernière hypothèse consiste à supposer que les produits de décomposition de l'électrolyte qui constituent les couches à la surface des électrodes de lithium, sont de mauvais conducteurs ioniques ou électroniques <10>.

De l'ensemble des travaux décrits dans la littérature, il ressort que ce sont les propriétés physicochimiques des couches formées par décomposition des électrolytes organiques qui déterminent les aptitudes au cyclage du lithium. Afin de mieux situer la complexité des problèmes spécifiques liés à la présence de ces couches, les paragraphes suivants résument les résultats les plus significatifs concernant l'influence de quelques paramètres essentiels.

a) Influence du substrat

Dans le cas d'un substrat de lithium, la couche se forme dès l'immersion de celui-ci dans l'électrolyte, si bien que le dépôt de lithium doit se développer soit à travers une couche poreuse soit sous une couche compacte <13>. Par ailleurs, il apparaît que la croissance du dépôt se fait généralement à partir des joints de grains du substrat polycristallin de lithium, mais ne peut conduire à la formation d'un dépôt compact. Au cours des opérations de cyclage à partir d'un substrat de lithium, un pourcentage de ce substrat est utilisé pour compenser le rendement inférieur à l'unité du cycle.

L'utilisation d'alliages de lithium a été envisagée pour éviter les problèmes dus à la formation d'un dépôt dendritique. L'inconvénient d'utiliser de tels alliages est la réduction du potentiel de la cellule et de la densité d'énergie disponibles. Ces inconvénients peuvent cependant être compensés par une amélioration de la durée de vie du cyclage.

Celle-ci a été obtenue par l'utilisation de substrats conduisant à la formation d'alliages tels que le lithium-aluminium, permettant de réduire l'importance des effets de l'attaque chimique en évitant le contact direct du métal alcalin avec l'électrolyte. Cette technique présente cependant l'inconvénient majeur de ralentir la cinétique globale de la réaction par un phénomène de diffusion au sein de l'électrode et de conduire à une dégradation du substrat au cours du cyclage <14,15,16,17>. L'emploi d'autres alliages tels que Li-Sn, Li-Sb et Li-Bi a également été envisagé, ceux-ci présentant des propriétés de conduction et de réversibilité intéressantes <18>.

Dans le cas d'un substrat inerte, la croissance du lithium mène à la formation d'un dépôt fortement dendritique conduisant à des rendements de cyclage inférieurs à ceux observés sur le substrat de lithium <13>.

b) Influence des conditions de cyclage

Pour un substrat et un électrolyte donnés, l'efficacité de cyclage dépend des conditions d'utilisation de l'électrode, en particulier des densités de courant et de charge utilisées. L'influence de ces paramètres sur le cyclage du lithium a été étudiée dans divers électrolytes <19,20,21,22>. Elle montre que lorsque la densité de courant augmente, l'efficacité de cyclage passe par un maximum. Cette variation a été reliée à la polarisation de l'électrode et à la réaction chimique de l'électrolyte avec le lithium déposé. La faible valeur de l'efficacité aux faibles densités de courant a été attribuée aux faibles quantités de lithium déposé, la perte de lithium actif par réaction chimique devenant alors le processus prédominant intervenant au cours du cyclage <21>.

Par ailleurs, des études similaires de l'influence de la densité de charge cyclée sur l'efficacité de cyclage ont montré que l'efficacité tend à diminuer assez rapidement lorsque la densité de charge augmente <20,22>.

c) Influence de la pureté de l'électrolyte

L'influence de la purification du solvant sur le rendement de cyclage a été longuement étudiée et s'est révélée être un paramètre déterminant en ce qui concerne le nombre de cycles effectués <23,24,25,26,27,28>. Dans le cas du dioxolanne, le nombre de cycles peut être porté à 500 cycles dans des conditions où un manque de purification ne permet pas d'effectuer la première décharge <27>. Dans le cas du sulfolanne, le rendement passe de 42% à 58% lorsque l'on passe d'une purification mettant en jeu une distillation sous vide suivie d'une distillation sous pression atmosphérique suivie d'un traitement à l'alumine, à une purification où la distillation sous vide est uniquement accompagnée d'un traitement au charbon actif <23>. Cependant, les améliorations obtenues ne présentent guère un intérêt pratique car elles ne permettent pas d'atteindre une valeur de rendement proche de l'unité pendant un nombre élevé de cycles.

L'influence de la teneur en eau a souvent été étudiée dans les électrolytes à base de carbonate de propylène. Des traces d'eau dans ces électrolytes ont permis d'améliorer les performances de cyclage du lithium. Ce phénomène a été attribué à la formation en présence de cette impureté, d'oxydes de lithium protégeant la surface et réduisant sensiblement le taux de corrosion du métal par l'électrolyte <12,25,28,29>. Dans le cas du sulfolanne, des résultats analogues ont été observés. L'augmentation de la teneur en eau de 10 à 500 ppm conduit à une amélioration du rendement ; celui-ci passe de 79 à 82% avec 500 ppm d'eau. Il a été suggéré qu'à un grand degré de pureté, la réactivité de l'électrolyte peut augmenter, la présence de certaines impuretés favorisant la formation de couches protectrices <29>. Par contre, après purification du solvant, une réintroduction sélective de certaines des impuretés présentes initialement dans le solvant, autres que l'eau, peut conduire à une légère diminution du rendement de cyclage <23>.

d) Influence de la température

L'influence de la température sur le rendement de cyclage a été étudiée dans différents électrolytes <23,30,31>. Dans le cas du cyclage du lithium dans le sulfolanne <23>, plus la température est élevée, plus le rendement est élevé (il passe par exemple de 78% pour une température de 30°C à 88% pour une température de 90°C en présence de perchlorate de lithium). Cela signifie que les faibles valeurs de rendements obtenues à température ambiante ne sont pas uniquement dues à la réactivité du sulfolanne en présence de lithium. Si cette réactivité seule avait affecté le cyclage, son action aurait dû s'accentuer avec la température et le rendement aurait dû diminuer.

Dans d'autres cas, la variation de température peut avoir des effets différents. Par exemple, le cyclage à température ambiante du lithium dans l'électrolyte Me-2THF-$LiAsF_6$ porté à 50°C pendant 33 jours, n'est pas différent de celui d'une électrode neuve n'ayant pas subi d'échauffement préalable. Dans les mêmes conditions, celui d'une électrode maintenue 30 jours à 50°C dans l'électrolyte DEE:THF (90:10)-$LiAsF_6$, s'est révélé catastrophique <30>. Ces résultats mettent en cause les caractéristiques à 50°C de la couche formée sur le lithium, et la stabilité thermique des solutions. Dans le premier cas elles sont excellentes, dans le second, la couche devient soluble dans le milieu électrolytique, lui-même thermiquement instable. Un des critères longtemps utilisé pour trouver des solutions électrolytiques compatibles avec un cyclage du lithium à de fortes densités de charge et de bonnes performances de stockage pour l'accumulateur qui consistait à découvrir des solutions qui soient thermiquement stables vis-à-vis du lithium n'est donc pas un critère toujours valable. Par exemple, des surfaces ne présentant aucun des signes d'une réaction intervenant entre l'électrolyte et le métal ne permettent pas nécessairement d'effectuer des cyclages ; ainsi, la surface de lithium après 14 jours de stockage à 70°C dans l'électrolyte TMM/$LiAsF_6$ 1,5M ne permet pas de cycler avec cette solution <31>.

Les différents travaux qui ont été menés pour tenter de réduire l'importance des problèmes liés à la présence des couches superficielles en agissant sur ces différents paramètres n'ont pas permis d'apporter des solutions intéressantes aux problèmes posés <7>. Ils ont confirmé en fait que la présence de ces couches ne pouvait être évitée et qu'il paraissait par suite indispensable d'accéder à une meilleure connaissance de leurs propriétés si l'on voulait mener, dans les meilleures conditions, la poursuite des recherches de l'amélioration des performances de cyclage du lithium à partir des électrolytes organiques.

I.3. POURQUOI UN ELECTROLYTE A BASE DE SULFOLANNE ?

I.3.1. Choix d'un solvant

Un électrolyte utilisable dans une batterie à anode de lithium doit posséder une conductivité élevée, si possible un domaine d'électroactivité supérieur à 3 volts, ainsi qu'une bonne stabilité chimique en présence du lithium dans le domaine de température compris entre -40 et 70°C. Il doit permettre un cyclage du lithium avec un rendement proche de l'unité. Pour satisfaire à ces conditions, le solvant utilisé est généralement constitué à partir d'une molécule cyclique plus ou moins substituée et possédant un hétéroatome de forte électronégativité tel que l'oxygène, le soufre et l'azote. Les solvants organiques aprotiques les plus couramment utilisés sont le dioxolanne (DX), le carbonate de propylène (CP), le tétrahydrofuranne (THF), le diméthoxyéthane (DME), le sulfolanne (SL), le carbonate d'éthylène (CE) et leurs dérivés. Le tableau I.1. permet de comparer leurs propriétés physicochimiques <32,33>.

Le carbonate de propylène a été le premier solvant étudié d'une façon intensive pour la mise en oeuvre de batteries à anode de lithium <12,32,34, 35,36,37,38>. Différents laboratoires industriels ont tenté ensuite de mettre en oeuvre d'autres solvants, notamment le méthyl-2-tétrahydrofuranne <30,34,39,40,41,42>, le dioxolanne <27,43,44,45,46> et le sulfolanne <23,47,48,49> ; l'intérêt porté à ces solvants est lié à des avantages tels que leur domaine d'électroactivité s'étendant au-delà de 4V par rapport à l'électrode de lithium et leur stabilité chimique vis-à-vis de ce métal.

Solvent	Molecular weight	m.p. (°C, 1 atm)	b.p. (°C, 1 atm)	Density (g cm^{-3}, 25 °C)	Relative dielectric constant	Viscosity (cP)	Dipole moment (Debye)	D.N.	A.N.
Acetonitrile (AN)	41.1	−45.72	81.77	0.783	38	0.345	3.94	14.1	18.9
γ-Butyrolactone (BL)	86.1	−42	206	1.125	39.1	1.751	4.12	—	—
1,2-Dimethoxyethane (DME)	90.1	−58	84.7	0.86	7.20	0.455	1.07	20	—
Dimethylsulfoxide (DMSO)	78.1	18.42	189	1.0955	46.45	1.991	3.96	29.8	19.3
Dioxolane (DOL)	74.1	−95	78	1.0600 (20 °C)	6.79 (30 °C)	0.58	—	—	—
2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF)	86.1	—	78 - 80	0.848	6.24	0.457	—	—	—
Propylene carbonate (PC)	102.1	−49.2	241.7	1.198	64.4	2.530	5.21	15.1	18.3
Sulfolane (S)	120.2	28.86	287.3	1.2619 (30 °C)	42.5 (30 °C)	9.87 (30 °C)	4.7	14.8	19.3
Tetrahydrofuran (THF)	72.1	−108.5	66	0.888	7.25 (30 °C)	0.46 (30 °C)	1.71	20.0	8.0

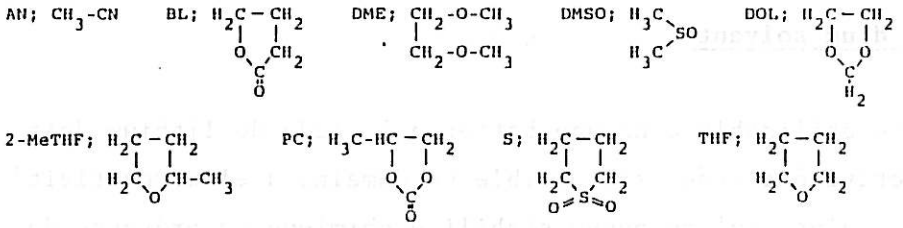


Tableau I.1. : Propriétés physiques des solvants organiques (25°C) (d'après Y. Matsuda, Journal of Power Sources, 20, 19, 1987).

I.3.2. Choix d'un soluté

Le choix du soluté est déterminé en tenant compte de différents critères : la stabilité vis-à-vis de l'oxydation par la cathode, la stabilité vis-à-vis de la réduction par le lithium, et la solubilité dans un solvant donné <32>. Ce dernier critère est lié à la taille de l'anion qui doit être importante pour faciliter la dissociation ionique du soluté <50>. Les solutés les plus couramment utilisés sont le perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et l'hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$). Sachant que le premier est potentiellement explosif <43> et que le second est classé parmi les produits toxiques par ingestion orale <51>, d'autres solutés ont été proposés tels que l'hexafluorophosphate ($LiPF_6$), le tétrafluoroborate ($LiBF_4$), et le trifluorométhanesulfonate ($LiCF_3SO_3$) de lithium <21,38,47,52,53,54,55>.

I.3.3. Intérêt du sulfolanne

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à partir d'électrolytes à base de sulfolanne utilisé seul ou avec des cosolvants tels que le dioxolanne et le diméthoxyéthane, et des solutés comme l'hexafluoroarséniate et le trifluorométhanesulfonate de lithium.

Le sulfolanne a été retenu dans cette étude pour sa réputation de stabilité exceptionnelle vis-à-vis du lithium, son excellente résistance à la réduction et surtout à l'oxydation électrochimique <49>. La limite d'oxydation anodique du sulfolanne dépasse en effet celle des éthers d'environ 1V <56,57>. Son large domaine d'électroactivité d'environ 5V est par ailleurs particulièrement élevé <48>. Le sulfolanne est un solvant dipolaire aprotique ayant d'autre part une constante diélectrique relativement élevée favorable à la dissolution des solutés. Sa faible pression de vapeur ainsi que sa faible toxicité rendent son utilisation industrielle relativement facile. Son principal inconvénient est son point de fusion élevé (28,9°C) et son importante viscosité à température ambiante <58>.

I.3.4. Données spécifiques aux électrolytes à base de sulfolanne

a) Purification du sulfolanne

Les impuretés pouvant modifier les propriétés du sulfolanne d'une façon significative <59> sont principalement l'eau, le sulfolène-2, le sulfolène-3 et le dioxyde de soufre. Il se peut également que dans certains produits commerciaux d'autres impuretés telles que la pyridine, le thiophène et des sulfoxides puissent être présents <60>. La purification du sulfolanne a fait l'objet de nombreuses recherches notamment dans le but d'éliminer les impuretés facilement oxydables <23,61,62,63>. Il semble que pour la plupart des applications du sulfolanne, deux distillations sous vide soient suffisantes <60>. Différentes méthodes de purification ont été établies pour réduire au minimum la quantité de dioxyde de soufre et autres impuretés acides ou basiques <62>. Deux méthodes de purification proposées conduisant à un sulfolanne d'une pureté équivalente peuvent être données à titre d'exemple. La première méthode consiste en une distillation sous vide suivie d'une distillation sous pression atmosphérique, puis d'un traitement à l'alumine. La seconde méthode fait intervenir, en plus d'une distillation sous vide, un traitement au charbon actif et à l'alumine <23>.

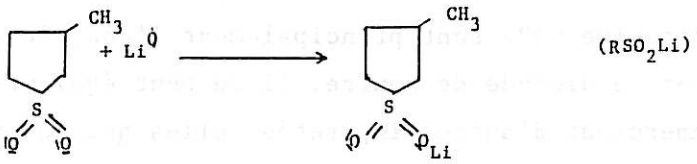
b) Critère de stabilité du sulfolanne vis-à-vis du lithium

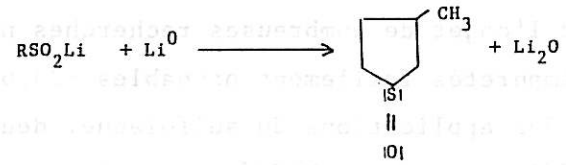
La stabilité du sulfolanne vis-à-vis du lithium, liée à ces traitements de purification, a été étudiée en examinant la surface du lithium et l'aspect de l'électrolyte avec lequel le lithium a été mis en contact pendant des périodes de stockage <23>. L'électrode de lithium observée après 4 jours de stockage à 70°C dans le sulfolanne seul est recouverte d'un film noir sur la moitié de sa surface, mais le liquide n'a pas changé. Cet aspect de la surface n'évolue presque pas au cours des semaines qui suivent. Par contre, lorsque l'électrode est mise en contact avec les solutions molaires de $LiAsF_6$ ou de $LiClO_4$ l'aspect de l'électrode reste pratiquement inchangé après deux mois de stockage et les solutions sont claires et incolores. Sur la base de ce critère, ces solutions sont considérées comme stables bien que quelques changements apparaissent ensuite après 7 mois de stockage <64>.

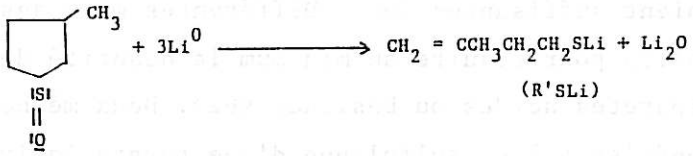
c) Décomposition du sulfolanne

La formation de couches superficielles à la surface d'électrodes de lithium résulte nécessairement d'une réaction chimique entre le lithium et le solvant ou une de ses impuretés. Un mécanisme de décomposition de l'électrolyte en présence de lithium proche de celui qui a été proposé par Yen pour le 3-Me sulfolanne en présence de $LiAsF_6$ après cyclage, présenté ci-dessous, pourrait être envisagé pour rendre compte des processus intervenant en présence de sulfolanne <49>.

$$2Li^0 + LiAsF_6 \xrightarrow{60°C} AsF_3 + 3LiF$$



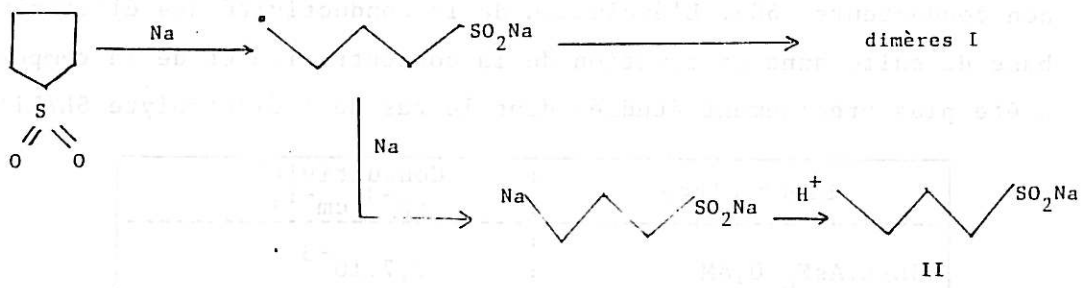




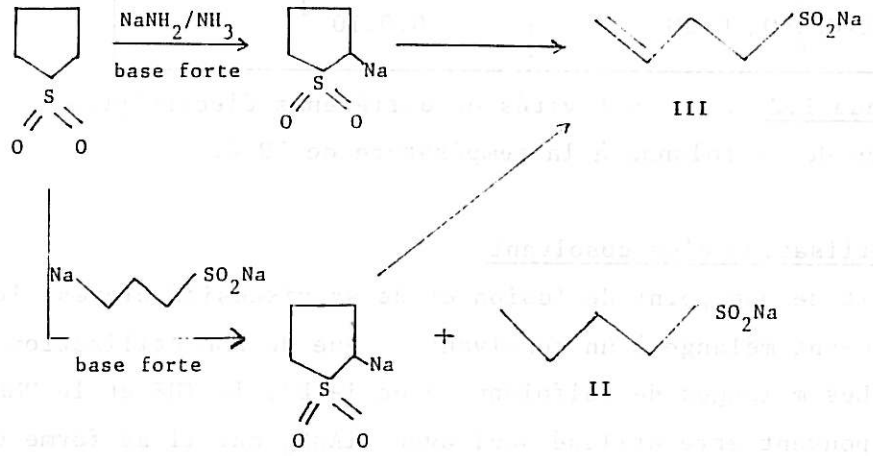
$$R'SLi + AsF_3 \longrightarrow As^{3+}(SR')_x F_{3-x} + LiF$$

$$4nAs^{3+}(SR')_x F_{3-x} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} -As-S-As- \\ | \quad\quad | \\ S \quad\quad S \\ | \quad\quad | \\ -As-S-As- \end{array}\right]_n + 4nR'F$$

La stabilité du sulfolanne à la réduction a par ailleurs été comparée à celle des éthers en l'exposant à l'alliage Na/K, sachant que de nombreux éthers sont stables en présence de cet alliage <23>. Le sulfolanne réagit rapidement et les produits de décomposition ont été identifiés :



Le composé II est également celui qui est obtenu par l'action d'une base forte sur le sulfolanne :



Les produits I, II et III, sont ceux qui étaient attendus de la réduction du sulfolanne <23>.

Il a été précisé d'autre part, que les produits de réaction de la solution SL/$LiAsF_6$ en présence de lithium ne sont pas gazeux contrairement à ce qu'il a été observé dans le cas du carbonate de propylène <65>. Enfin, les réactions de polymérisation similaires à celles considérées dans le cas des autres solvants usuels <27> ne semblent guère devoir, a priori, intervenir avec le sulfolanne. Certains auteurs ont en effet montré que le sulfolanne résistait à l'action de certains initiateurs habituels de polymérisation cationique (BF_3, OEt_2, $HClO_4$, $TiCl_4$) ou anionique (BuLi,Na^+) <66>.

d) Conductivité des électrolytes à base de sulfolanne

La conductivité du sulfolanne pur est de $10^{-8}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ <67>. Le tableau I.2. présente les valeurs de conductivité de différents électrolytes à base de sulfolanne <23>. La conductivité de l'électrolyte SL/$LiAsF_6$ 1M est par ailleurs semblable à celle de la solution molaire $LiAsF_6$ dans le Me-2-THF ($0,003\Omega^{-1}.cm^{-1}$, 25°C). Les solutés en présence de sulfolanne ont tendance à former des paires d'ions et des aggrégats non conducteurs <68>. L'évolution de la conductivité des électrolytes à base de sulfolanne en fonction de la concentration et de la température a été plus précisément étudiée dans le cas de l'électrolyte SL/$LiAsF_6$ <23>.

Electrolyte	Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
SL/$LiAsF_6$ 0,8M	$2,7.10^{-3}$
SL/$LiClO_4$ 0,8M	$2,5.10^{-3}$
SL/$LiPF_6$ 0,8M	$2,8.10^{-3}$
SL/$LiBF_4$ 0,8M	$1,5.10^{-3}$
SL/$LiCF_3SO_3$ 0,8M	$0,9.10^{-3}$

Tableau I.2. : Conductivités de différents électrolytes à base de sulfolanne à la température de 30°C.

e) Utilisation d'un cosolvant

Du fait de son point de fusion et de sa viscosité élevés, le sulfolanne est généralement mélangé à un cosolvant en vue de son utilisation dans des batteries. Les mélanges de sulfolanne avec le DX, le THF et le DME (ce dernier ne pouvant être utilisé seul avec $LiAsF_6$ car il se forme un solvate insoluble <69>) ont été étudiés dans différentes proportions <23,47,54>. La viscosité du mélange peut être divisée par un facteur 20 selon la proportion de cosolvant introduite. La constante diélectrique peut diminuer par contre jusqu'à atteindre une valeur proche du quart de celle du solvant pur. La figure I.4. montre la variation de la conductivité de différents mélanges en solution molaire dans $LiBF_4$, en fonction de la quantité de cosolvant introduite. Cette valeur passe généralement par un maximum correspondant environ à une teneur en cosolvant de 60%. La conductivité en présence de cosolvant est dans le meilleur des cas 2,5 fois supérieure à celle de l'électrolyte contenant le solvant seul <47>. Cette figure montre également que le DME donne les meilleurs résultats en ce qui concerne la conductivité de l'électrolyte. Dans le cas du mélange SL-DME, la variation de la conductivité en fonction de la nature du soluté est semblable à celle que l'on observe en présence du solvant seul (tableau I.2.).

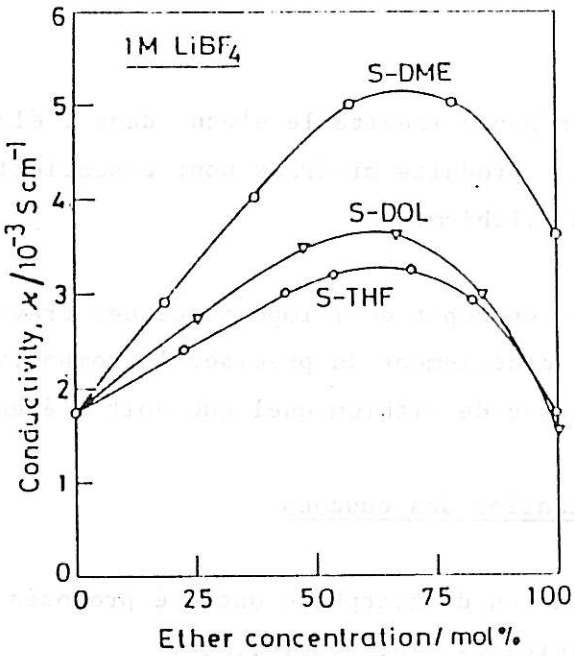


Figure I.4. : Variation de la conductivité avec la concentration en éther dans les mélanges SL-éther en solution molaire de $LiBF_4$ (d'après Y. Matsuda et al, J. Electrochem. Soc., 132, 2538, 1985).

I.4. ESSAIS DE CARACTERISATION DES COUCHES SUPERFICIELLES

I.4.1. Composition des couches

Des études effectuées avec différents solvants et solutés de grande pureté ont montré que des couches se forment inévitablement sur le lithium qui paraît ainsi jouer le rôle d'un initiateur de décomposition chimique et/ou électrochimique des électrolytes organiques aprotiques.

De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre le mécanisme de formation de ces couches et déterminer leurs propriétés morphologiques et cinétiques <70,71,72>. Du fait de leur nature très fragile et de leur faible épaisseur, celles-ci ne pouvant être prélevées de la surface de lithium pour une analyse ex-situ doivent être caractérisées in-situ. La décomposition de certains solvants sous forme d'un polymère organique est souvent admise en présence d'eau, d'acides, de glycols et de certaines impuretés de distillation <73,74>. Le soluté peut également jouer un rôle prépondérant sur l'ouverture de la molécule cyclique et sur le type de mécanisme de polymérisation <28>. La décomposition du soluté avec formation de microcristaux insolubles dans le solvant est également proposée <29,70,75,76,77>.

Compte tenu de la présence inévitable d'eau dans l'électrolyte, il est souvent admis que les produits minéraux sont essentiellement des oxydes ou des hydroxydes de lithium.

En conclusion, en dépit de l'importance des travaux réalisés, il n'est pas possible actuellement de préciser la composition des couches formées sur l'électrode de lithium quel que soit l'électrolyte utilisé.

I.4.2. Modélisation des couches

Différents modèles d'interphase ont été proposés pour caractériser les couches superficielles <78,79,80,81,82>.

a) Interphase Electrolyte Solide

Ce modèle suppose que les couches sont constituées d'électrolytes solides <10,37,82,83> conducteurs cationiques. Ce modèle a été introduit pour l'étude des propriétés des couches formées dans les électrolytes à base de carbonate de propylène <37,82>. La couche serait formée à partir de carbonate de lithium, un produit de réaction insoluble du lithium avec le carbonate de propylène. Le second produit de réaction, le propylène, est supposé ne pas réagir avec l'électrode de lithium. En admettant que le processus de conduction intervient dans un électrolyte solide compact, l'épaisseur de la couche déduite des mesures cinétiques (de l'ordre de 10^{-5}cm) se révèle généralement très faible par rapport à celle directement observée par des mesures optiques (de l'ordre de 10^{-3}cm).

Un modèle d'interphase stratifié a été proposé pour tenter d'expliquer la différence entre les épaisseurs de couche observée et calculée <10>. La couche comporterait deux sous-couches : une couche primaire mince et compacte déterminant les propriétés cinétiques de la couche, une couche secondaire épaisse mais poreuse qui serait pratiquement sans effet sur ces propriétés cinétiques.

L'étude de ce modèle montre qu'il est basé sur une analyse trop schématisée des processus de conduction impliqués dans les électrolytes solides polycristallins. En particulier, deux processus, l'un de conduction intergranulaire et l'autre de conduction intragranulaire interviennent, si bien que l'épaisseur ne peut être déduite des mesures cinétiques sans une connaissance préalable de l'importance respective de chacun des processus de conduction.

b) Interphase Membrane Poreuse

Dans ce modèle, on admet que la couche est essentiellement constituée par une membrane de nature polymère inerte et poreuse, qui se trouve infiltrée par l'électrolyte liquide. Dans ces conditions, la couche se comporte comme un conducteur cationique et anionique limitant la surface active de l'électrode à une surface réduite en contact avec l'électrolyte liquide par l'intermédiaire d'une multitude de pores.

Ce modèle a également été introduit pour l'étude des propriétés des couches formées dans les électrolytes à base de carbonate de propylène <73,79>. La couche serait formée essentiellement par les produits de polymérisation du propylène, dus à la réaction de décomposition du carbonate de propylène en présence de lithium. En admettant que la concentration ionique dans les pores est celle de l'électrolyte utilisé, l'analyse du processus de conduction conduit à la détermination de l'épaisseur de la couche et du coefficient de diffusion des cations dans cette couche, la surface active étant évaluée à partir de l'étude du processus de transfert de charge. Si l'épaisseur de la couche déduite de ces mesures est en bon accord avec celle observée par des mesures optiques, par contre, le coefficient de diffusion (de l'ordre de $10^{-9} cm^2/s$) est généralement trop faible pour correspondre à celui des cations dans un électrolyte liquide (de l'ordre de $10^{-6} cm^2/s$). L'analyse de ce modèle d'interphase membrane poreuse montre qu'il est, comme le précédent, basé sur une représentation encore trop schématique des processus de transfert de charge et de diffusion ionique intervenant à l'interface électrode/couche.

c) Interphase Electrolyte Binaire

Ce modèle suppose que les couches se comportent comme un milieu homogène possédant les propriétés d'un électrolyte binaire, proche de certains électrolytes liquides et électrolytes polymères. Dans ces conditions, la couche se comporterait comme un conducteur cationique et anionique en contact avec toute la surface géométrique de l'électrode.

Ce modèle a été introduit pour l'étude des couches superficielles formées au cours du stockage du lithium dans les électrolytes à base de dioxolanne et de Me-2-tétrahydrofuranne <27>. Ces couches seraient essentiellement formées par les polymères tels que le polydioxolanne et le polytétrahydrofuranne, respectivement. A partir d'une mesure directe de l'épaisseur de la couche par microscopie électronique à balayage, l'analyse des processus de conduction et de diffusion ioniques par spectroscopie d'impédance au potentiel d'équilibre a permis d'évaluer des paramètres caractéristiques de la couche tels que la conductivité, les nombres de transport, le coefficient de diffusion et la concentration ionique. L'obtention de valeurs raisonnables pour ces paramètres -proches de celles attendues dans des électrolytes organiques de faible concentration ionique- ont permis de supposer que ce modèle de l'interphase électrolyte binaire constituait une première approche intéressante des phénomènes liés à la présence des couches sur les électrodes de lithium.

I.5. POSITION DE L'ETUDE

L'examen de la littérature a montré que les tentatives de caractérisation des propriétés des couches superficielles n'ont pas encore donné des résultats conduisant à une compréhension satisfaisante des phénomènes observés en cours de stockage et de cyclage du lithium. En particulier, les phénomènes intervenant au cours des différentes phases de polarisation ne peuvent être interprétés en s'appuyant uniquement sur des résultats acquis sur la caractérisation des couches de stockage effectuée au potentiel d'équilibre <27>. De même, les observations en microscopie électronique à balayage effectuées jusqu'à présent n'ont pas permis de suivre l'évolution de la structure des couches au cours du cyclage.

La contribution à la recherche d'une meilleure connaissance des phénomènes intervenant tant au cours du cyclage que du stockage, entreprise par le laboratoire depuis plusieurs années, a donc été poursuivie dans le cadre de cette thèse en s'efforçant, d'une part de compléter certains résultats obtenus au cours du stockage par des informations concernant les processus de cyclage, d'autre part, en poursuivant les efforts de modélisation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

<1> J.P. GABANO
Lithium Batteries, chapitre 1, J.P. Gabano ed., Academic Press, London (1983).

<2> E. YEAGER
Proceedings of the Workshop on Non-Aqueous Lithium Batteries, 80-7, 1, Cleveland, The Electrochemical Society Inc. (1980).

<3> H.V. VENKATASETTY
Proceedings of the Workshop on Non-Aqueous Lithium Batteries, 80-7, 46, Cleveland, The Electrochemical Society Inc. (1980).

<4> C.C. LIANG et C.F. HOLMES
Proceedings of the Symposia on Power Sources for Biomedical Implantable Applications and Ambient Temperature Lithium Batteries, 80-4, 27, The Electrochemical Society Inc. (1980).

<5> D.W. MURPHY et P.A. CHRISTIAN
Science, 205, 651 (1979).

<6> F.A. TRUMBORE
Pure Applied Chemistry, 52, 119 (1979).

<7> K.M. ABRAHAM et S.B. BRUMMER
Lithium Batteries, chapitre 14, J.P. Gabano ed., Academic Press, London (1983).

<8> J.A.R. STILES
New Materials and New Processes, 3, 89 (1985), Nagayama et Yeager, JEC Press (Inc.).

<9> Y. MATSUDA
Prog. Batteries Sol. Cells, 6, 17 (1987).

<10> E. PELED
Lithium Batteries, chapitre 3, J.P. Gabano ed., Academic Press, London (1983).

<11> R. SELIM et P. BRO
J. Electrochem. Soc., 121, 1457 (1974).

<12> R.D. RAUH et S.B. BRUMMER
Electrochim. Acta, 22, 75 (1977).

<13> S.B. BRUMMER, F.W. DAMPIER, V.R. KOCH, R.D. RAUH, T.F. REISE et J.H. YOUNG
Semiannual report for period April 1 to September 30 (1976), EIC Corporation, Massachussetts, February (1977).

<14> D. WARIN
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paris VI (1980).

<15> B.M.L. RAO, R.W. FRANCIS et H.A. CRISTOPHER
J. Electrochem. Soc., 124, 1490 (1977).

<16> R.D. RAUH, F.S. SHUKER, J.M. MARSTON et S.B. BRUMMER
J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1791 (1977).

<17> M. GARREAU, J. THEVENIN et M. FEKIR
J. Power Sources, 9, 235 (1983).

<18> J. WANG, I.D. RAISTRICK et R.A. HUGGINS
J. Electrochem. Soc., 133, 457 (1986).

<19> F. BONINO, M. LAZZARI, L. PERALDO BICELLI, B. DI PIETRO et B. SCROSATI
Proceedings of the Symposium on Lithium Batteries,
81-4, 255, The Electrochemical Soc., Inc. (1981).

<20> M. GARREAU, J. THEVENIN, M. FEKIR et C. SOUTEYRAND
J. of the Lithium Institute, 3, 105 (1981).

<21> K. TAKATA, M. MORITA et Y. MATSUDA
J. Electrochem. Soc., 132, 126 (1985).

<22> F.W. DAMPIER et S.B. BRUMMER
Electrochimica Acta, 22, 1339 (1977).

<23> J.S. FOOS, L.S. REMBETSY et S.B. BRUMMER
Final report, EIC Laboratories, Inc., Massachussetts (1984).

<24> Chris J. JOHNSON
Proceedings of the Symposium on Lithium Batteries,
81-4, 283, The Electrochemical Soc., Inc. (1981).

<25> V.R. KOCH et S.B. BRUMMER
Electrochimica Acta, 23, 55 (1978).

<26> S.B. BRUMMER, F.W. DAMPIER, V.R. KOCH, R.D. RAUH, J.F. REISE et J.H. YOUNG
Annual report, EIC Corporation, Massachussetts (1976).

<27> C. DUBOIS
Thèse de l'Université de Paris VI (1987).

<28> V.R. KOCH
J. Electrochem. Soc., 126, 181 (1979).

<29> G. NAZRI et R.H. MULLER
J. Electrochem. Soc., 132, 2054 (1985).

<30> K.M. ABRAHAM, J.L. GOLDMAN et D.L. NATWIG
J. Electrochem. Soc., 129, 2404 (1982).

<31> J.S. FOOS et J. MCVEIGH
J. Electrochem. Soc., 130, 628 (1983).

<32> G.E. BLOMGREN
Lithium Batteries, chapitre 2, J.P. Gabano ed.,
Academic Press, London (1983).

<33> Y. MATSUDA
J. of Power Sources, 20, 19 (1987).

<34> V.R. KOCH et J.H. YOUNG
Science, 204, 499 (1979).

<35> R.D. RAUH, T.F. REISE et S.B. BRUMMER
J. Electrochem. Soc., 125, 186 (1978).

<36> I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN et D. WARIN
J. Electrochem. Soc., 127, 2100 (1980).

<37> A.N. DEY
Thin Solid Films, 43, 131 (1977).

<38> D. AURBACH, M.L. DAROUX, P.W. FAGUY et E. YEAGER
J. Electrochem. Soc., 134, 1611 (1987).

<39> G.L. HOLLECK, K.M. ABRAHAM et S.B. BRUMMER
Proceedings of the Symposia on Power Sources for Biomedical
Implantable Applications and Ambient Temperature Lithium Batteries,
80-4, 384, The Electrochemical Soc., Inc. (1980).

<40> K.M. ABRAHAM, J.S. FOOS et J.L. GOLDMAN
J. Electrochem. Soc., 130, 2197 (1984).

<41> K.M. ABRAHAM, P.B. HARRIS et D.L. NATWIG
J. Electrochem. Soc., 130, 2309 (1983).

<42> K.M. ABRAHAM et J.L. GOLDMAN
J. of Power Sources, 9, 239 (1983).

<43> G.H. NEWMANN, R.W. FRANCIS, L.H. GAINES et B.M.L. RAO
J. Electrochem. Soc., 127, 2025 (1980).

<44> G.H. NEWMANN et L.P. KLEMANN
Proceedings of the Symposium on Lithium Batteries,
81-4, 200, The Electrochemical Soc., Inc. (1981).

<45> H.H. HOROWITZ et K. STROHMAIER
29th Power Sources Conference, 205 (1980).

<46> L.P. KLEMANN et G.H. NEWMANN
J. Electrochem. Soc., 128, 13 (1981).

<47> Y. MATSUDA, M. MORITA, K. YAMADA et K. HIRAI
J. Electrochem. Soc., 132, 2538 (1985).

<48> J.S. FOOS et L.M. REMBETSY
International Society of Electrochemistry, 35th Meeting, Berkeley,
Extended Abstract A4-15 (1984).

<49> S.P.S. YEN, D.H. SHEN, R.P. VASQUEZ, B. CARTER et R.B. SOMOANO
Fall Meeting, The Electrochemical Society, Abstract n° 74 (1983).

<50> S. TOBISHIMA et T. OKADA
Electrochimica Acta, 30, 1715 (1985).

<51> R.C. CANNON, C.C. STOME et R.A. WIESBOECK
Fall Meeting, Electrochem. Soc., Abstract n° 15 (1979).

<52> M. MORITA, H. MIYAZAKI et Y. MATSUDA
Electrochimica Acta, 31, 573 (1986).

<53> F. BONINO, B. SCROSATI, A. SELVAGGI et J. EVANS
J. of Power Sources, 18, 75 (1986).

<54> S.G. MEIBUHR
J. Electrochem. Soc., 118, 1320 (1971).

<55> J. DESBARRES, P. PICHET et R.L. BENOIT
Electrochimica Acta, 13, 1899 (1968).

<56> B. GOSSE
Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., 55, 119 (1974).

<57> J.P. PEREIRA-RAMOS, R. MESSINA et J. PERICHON
J. of Power Sources, 16, 193 (1985).

<58> J.J. LAGOWSKI
The chemistry of non aqueous solvants,
Academic Press, New York, IV, 247 (1976).

<59> J.F. COETZEE
Pure Appl. Chem., 49, 213 (1979).

<60> S. TOBISHIMA et A. YAMAJI
Electrochimica Acta, 28, 1067 (1983).

<61> J.F. COETZEE, J.M. SIMON et R.J. BERTOZZI
Anal. Chem., 41, 766 (1969).

<62> G.J. JANZ et R.P.T. TOMKINS
Non aqueous Electrolytes Handbook,
Academic Press, New York, I (1972).

<63> EIC LABORATORIES
J. of Power Sources, 11, 212 (1984).

<64> R. FONG, M.C. REID, R.S. MC MILLAN et J.R. DAHN
J. Electrochem. Soc., 134, 516 (1987).

<65> S.B. KINGSTON et P.H. PLESCH
Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 749 (1980).

<66> M. CASTAGNOLO et G. PETRELLA
Electrochimica Acta, 19, 855 (1974).

<67> L.A. DOMINEY et V.R. KOCH
Fall Meeting, The Electrochemical Society,
86-2, Abstract n° 22 (1986).

<68> J.S. FOOS et L.M. REMBETSY
Fall Meeting, The Electrochemical Society,
86-2, Abstract n° 21 (1986).

<69> G. NAZRI et R.H. MULLER
J. Electrochem. Soc., 132, 1385 (1985).

<70> F. SCHWAGER, Y. GERONOV et R.H. MULLER
J. Electrochem. Soc., 132, 285 (1985).

<71> J. BROADHEAD et F.A. TRUMBORE
Power Symposium Brighton, 42, 661 (1974).

<72> B. MILANDOU
Thèse de l'Université Paris VI (1985).

<73> P.G. GLUGLA
Proceedings of the Symposia on Power Sources for Biomedical Implantable Applications and Ambient Temperature Lithium Batteries, 80-4, 407, The Electrochemical Soc., Inc. (1980).

<74> V.R. KOCH
J. Power Sources, 9, 247 (1983).

<75> M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN et D. WARIN
J. Microsc. Spectrosc. Electron., 4, 111 (1979).

<76> S.P.S. YEN, D. SHEN, R.P. VASQUEZ, F.J. GRUNTHANER et R.B. SOMOANO
J. Electrochem. Soc., 128, 1434 (1981).

<77> M. GARREAU
J. of Power Sources, 20, 9 (1987).

<78> J. THEVENIN
C.R. Acad. Sc., Paris, 295, 971 (1982).

<79> J. THEVENIN
J. of Power Sources, 14, 45 (1985).

<80> J.G. THEVENIN et R.H. MULLER
J. Electrochem. Soc., 134, 273 (1987).

<81> E. PELED
J. Electrochem. Soc., 126, 357 (1981).

<82> K. SHAHI, J.B. WAGNER et B.B. OWENS
Lithium Batteries, chapitre 15, J.P. Gabano ed.,
Academic Press, London (1983).

CHAPITRE II

MODELISATION DES PROPRIETES DES ELECTROLYTES BINAIRES EN PRESENCE D'ELECTRODES NON BLOQUANTES.

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A LA CARACTERISATION DES COUCHES A LA SURFACE D'ELECTRODES

CHAPITRE II

MODELISATION DES PROPRIETES DES ELECTROLYTES BINAIRES EN PRESENCE D'ELECTRODES NON BLOQUANTES

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A LA CARACTERISATION DE COUCHES A LA SURFACE D'ELECTRODES

Définitions préalables

Un électrolyte binaire est constitué à partir d'un seul soluté de la forme $(A^{z-})_{z+}.(M^{z+})_{z-}$ plus ou moins dissocié dans un solvant. A^{z-} et M^{z+} représentent respectivement l'anion et le cation sachant que z_- et z_+ désignent leurs électrovalences respectives.

Une électrode non bloquante est une électrode de même métal M que le cation M^{z+} présent dans l'électrolyte binaire ; dans ces conditions, le dépôt et la dissolution de ce métal entraînent seulement des variations de concentration des cations au voisinage de l'électrode.

Le passage du courant entre deux électrodes non bloquantes séparées par un électrolyte binaire résulte d'un couplage plus ou moins complexe entre les processus élémentaires du transport de matière et du transfert de charge. Ce couplage rend compte de l'importance des phénomènes physiques et électrochimiques impliqués dans l'électrolyte et à la surface des électrodes.

Le transport de matière est assuré par trois processus distincts. La conduction résulte d'un gradient de potentiel dans l'électrolyte. La diffusion résulte des gradients de concentration ionique localisés au voisinage des électrodes. La convection forcée ou naturelle de l'électrolyte est déterminée par les conditions hydrodynamiques.

Le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte est un processus assuré par deux réactions, l'une anodique qui correspond à l'oxydation du métal constituant l'électrode, l'autre cathodique qui correspond à la réduction du cation métallique correspondant.

L'importance relative de chacun des processus élémentaires est déterminée par les propriétés physicochimiques des électrolytes binaires (avec ou sans électrolyte indifférent) et les conditions de polarisation des électrodes non bloquantes (potentiel d'équilibre ou polarisation) <1,2,3,4>. Par exemple, dans le cas d'une solution utilisant un électrolyte indifférent, le processus de conduction peut devenir négligeable par rapport aux autres processus ; dans ces conditions, le passage du courant entraîne un couplage entre les processus de transfert de charge et de diffusion ionique qui est représenté généralement par les équations cinétiques de Butler-Volmer et de Tafel. Par contre, dans le cas d'un électrolyte binaire sans électrolyte indifférent, le couplage entre les processus de conduction, de transfert de charge et de diffusion qui intervient sous polarisation ne peut être représenté que par des équations cinétiques complexes ne permettant pas une analyse facile de chacun des processus élémentaires.

La méthode de spectroscopie d'impédance permet, à partir d'une théorie simplifiée, de séparer et d'analyser au potentiel d'équilibre les différents processus élémentaires impliqués dans un électrolyte binaire sans électrolyte support. Cette méthode dite non stationnaire est basée sur l'emploi d'une perturbation sinusoïdale dans un large domaine de fréquences de façon à ce que les processus soient déplacés de leur état stationnaire. Comme les divers processus évoluent avec des fréquences de relaxation différentes, la réponse du système électrochimique à la perturbation permet de déterminer les paramètres spécifiques de chacun des processus élémentaires.

Ce chapitre a pour but essentiel de rappeler les équations décrivant les processus élémentaires impliqués dans le cas d'un électrolyte binaire placé entre deux électrodes non bloquantes. Un modèle dit de l'électrolyte binaire sera ensuite développé pour une application à l'étude de la caractérisation de tout électrolyte binaire sans électrolyte support par spectroscopie d'impédance d'électrode au potentiel d'équilibre. Ce modèle permettra en particulier de déterminer les propriétés de conduction ionique des couches de décomposition d'électrolytes organiques qui se forment sur l'électrode de lithium au cours du stockage et du cyclage de ce métal.

II.1. ANALYSE DU TRANSPORT DE MATIERE ET DU TRANSFERT DE CHARGE

II.1.1. Etude des processus de transport de matière

a) Cas général

Dans le cas des solutions idéales, le transport de matière est décrit par l'équation du flux spécifique N_i de chacun des ions (i) à la distance x de la surface de l'électrode dans le cadre d'un système unidimensionnel <5,6> :

$$(2.1) \qquad \vec{N_i} = \underbrace{-z_i.F.u_i.C_i.\vec{grad}V}_{\text{conduction}} \underbrace{- D_i.\vec{grad}C_i}_{\text{diffusion}} + \underbrace{C_i\vec{v}}_{\text{convection}}$$

Ce flux spécifique est représenté par la somme des flux de diffusion, de conduction et de convection. Dans cette équation, $\vec{grad}C_i$ est le gradient de concentration, et $\vec{grad}V$ est le gradient de potentiel électrostatique. Les paramètres z_i, u_i, C_i et D_i sont respectivement l'électrovalence, la mobilité, la concentration et le coefficient de diffusion de l'ion (i). Le paramètre $\vec{v}$ représente la vitesse de déplacement d'un élément de volume de l'électrolyte.

Le courant total, défini par :

$$(2.2) \qquad \vec{I} = \Sigma_i \; F.z_i.\vec{N_i}.S$$

où S représente la surface géométrique de l'électrode, peut s'exprimer sous la forme développée suivante :

$$(2.3) \qquad \vec{I}/S = -\Sigma_i \; F^2.z_i^2.u_i.C_i.\vec{grad}V - \Sigma_i \; F.z_i.D_i.\vec{grad}C_i + \Sigma_i \; F.z_i.C_i.\vec{v}$$

En raison de l'équation d'électroneutralité définie par :

(2.4) $\Sigma_i z_i.C_i = 0$

le terme de convection de l'équation (2.3) est nul. Le courant total est déterminé par la somme des courants $\vec{I}_c$ de conduction et $\vec{I}_d$ de diffusion (figure II.1.) :

(2.5) $\vec{I}/S = (\vec{I}_c + \vec{I}_d)/S = -\Sigma_i F^2.z_i^2.u_i.C_i.\vec{grad}V - \Sigma_i F.z_i.D_i.\vec{grad}C_i$

Le gradient de potentiel $\vec{grad}V$ peut se calculer sous la forme :

(2.6) $\vec{grad}V = -\vec{I}/K.S - \Sigma_i F.z_i.D_i.\vec{grad}C_i/K$

dans laquelle K représente la conductivité définie par

(2.7) $K = \Sigma_i F^2.z_i^2.u_i.C_i$

Dans le cas où il n'y a pas de gradient de concentration, il est possible de définir le nombre de transport t_i de l'ion (i) à partir de la densité de courant de conduction :

(2.8) $\vec{I}_c.t_i/S = - F^2.z_i^2.u_i.C_i.\vec{grad}V$

tel que

(2.9) $t_i = \dfrac{z_i^2.u_i.C_i}{\Sigma_i z_i^2.u_i.C_i}$

Sachant que la mobilité d'un ion u_i dans une solution infiniment diluée est liée à son coefficient de diffusion D_i par l'équation :

(2.10) $u_i = D_i/R.T$

le nombre de transport t_i peut encore s'écrire sous la forme :

(2.11) $t_i = \dfrac{z_i^2.D_i.C_i}{\Sigma_i z_i^2.D_i.C_i}$

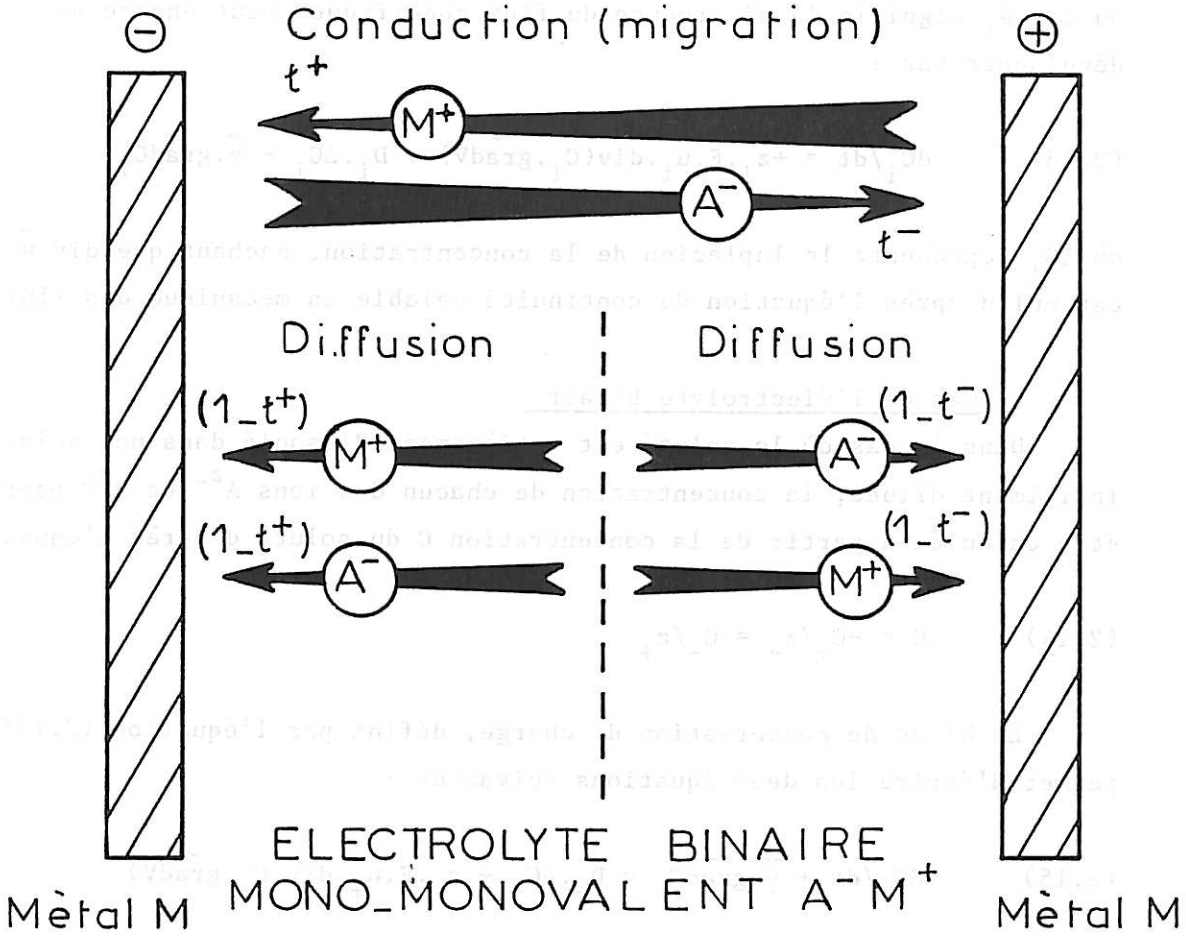


Figure II.1. : Modélisation des processus de transport de matière dans le cas d'un électrolyte binaire sans électrolyte support, en présence de deux électrodes non bloquantes.

Le bilan de conservation de charge de l'ion (i) en l'absence de toute réaction chimique, qui s'exprime par

(2.12) $$\mathrm{div}\,\vec{N}_i + dC_i/dt = 0$$

où div $\vec{N}_i$ signifie la divergence du flux spécifique, peut encore se développer par :

(2.13) $$dC_i/dt = +z_i.F.u_i.\mathrm{div}(C_i.\vec{\mathrm{grad}}V) + D_i.\Delta C_i - \vec{v}.\vec{\mathrm{grad}}C_i$$

où ΔC_i représente le laplacien de la concentration, sachant que div $\vec{v}$ est nul d'après l'équation de continuité valable en mécanique des fluides.

b) <u>Cas de l'électrolyte binaire</u>

Dans le cas où le soluté est entièrement dissocié dans une solution infiniment diluée, la concentration de chacun des ions A^{z-} et M^{z+} peut être calculée à partir de la concentration C du soluté d'après l'équation :

(2.14) $$C = -C_+/z_- = C_-/z_+$$

Le bilan de conservation de charge, défini par l'équation (2.13), permet d'écrire les deux équations suivantes :

(2.15) $$dC_+/dt + \vec{v}.\vec{\mathrm{grad}}C_+ = D_+.\Delta C_+ + z_+.F.u_+.\mathrm{div}(C_+.\vec{\mathrm{grad}}V)$$

(2.16) $$dC_-/dt + \vec{v}.\vec{\mathrm{grad}}C_- = D_-.\Delta C_- + z_-.F.u_-.\mathrm{div}(C_-.\vec{\mathrm{grad}}V)$$

En tenant compte de l'équation (2.14) on obtient par différence :

(2.17) $$(D_+ - D_-).\Delta C + (z_+.u_+ - z_-.u_-).F.\mathrm{div}(C.\vec{\mathrm{grad}}V) = 0$$

L'élimination de $\vec{\mathrm{grad}}V$ entre les équations (2.15), (2.16) et (2.17) conduit à l'équation suivante :

(2.18) $$dC/dt + \vec{v}.\vec{\mathrm{grad}}C = D_*.\Delta C$$

où le coefficient de diffusion du soluté D_* a la forme suivante :

$$(2.19) \qquad D_* = \frac{z_+.u_+.D_- - z_-.u_-.D_+}{z_+.u_+ - z_-.u_-}$$

L'équation (2.10) permet encore d'écrire le coefficient de diffusion du soluté sous la forme :

$$(2.20) \qquad D_* = \frac{(z_+-z_-).D_+.D_-}{z_+.D_+ - z_-.D_-}$$

Une propriété particulière des électrolytes binaires concerne le fait que même en présence de gradients de concentration, les nombres de transport des cations t_+ et des anions t_- conservent des valeurs constantes. En effet, d'après l'équation (2.11), ces nombres peuvent s'écrire :

$$(2.21) \qquad t_+ + t_- = 1$$

avec

$$(2.22) \qquad t_+ = \frac{+z_+.D_+}{z_+.D_+ - z_-.D_-}$$

$$(2.23) \qquad t_- = \frac{-z_-.D_-}{z_+.D_+ - z_-.D_-}$$

puisque l'équation (2.4) impose :

$$(2.24) \qquad z_+.C_+ + z_-.C_- = 0$$

La conductivité, définie par l'équation (2.7), peut encore s'écrire sous la forme :

$$(2.25) \qquad K = -F^2.z_-.z_+.C.(z_+.D_+ - z_-.D_-) \ / \ R.T$$

La résistance de conduction est définie par :

$$(2.26) \qquad R_c = L/K.S$$

où L représente l'épaisseur d'électrolyte et S est la surface de chacune des électrodes.

Compte tenu de l'équation (2.25), elle peut encore s'écrire :

$$(2.27) \qquad R_c = \frac{-R.T.L.}{z_-.z_+.C.F^2.S.(z_+.D_+ - z_-.D_-)}$$

A l'interface électrode/électrolyte (x = 0), dans le cas simple où seule la réaction de décharge du cation intervient sur la cathode, la densité de courant totale $\vec{i} = \vec{I}/S$ est égale à la densité de courant $\vec{i}_+$, telle que :

$$(2.28) \qquad \vec{i}_+ = \vec{i} = -z_+^2.F^2.u_+.C_+.\vec{grad}V_{(x=0)} - z_+.F.D_+.\vec{grad}C_{+(x=0)}$$

tandis que la densité de courant $\vec{i}_-$ est nulle, telle que :

$$(2.29) \qquad \vec{i}_- = \vec{0} = -z_-^2.F^2.u_-.C_-.\vec{grad}V_{(x=0)} - z_-.F.D_-.\vec{grad}C_{-(x=0)}$$

sachant que le courant de convection est nul puisque la vitesse de l'électrolyte à la surface de l'électrode est nulle.

L'élimination de $\vec{grad}V_{(x=0)}$ entre les équations (2.28) et (2.29) donne :

$$(2.30) \qquad \frac{\vec{i}}{z_+.F} = -\frac{(z_-.u_-.D_+ - z_+.u_+.D_-).\vec{grad}C_{+(x=0)}}{z_-.u_-}$$

ou encore :

$$(2.31) \qquad \frac{\vec{I}}{z_+.F.S} = -\frac{D_*.\vec{grad}C_{+(x=0)}}{(1-t_+)}$$

En utilisant l'équation (2.29), le gradient de concentration peut être calculé à partir du gradient de potentiel :

$$(2.32) \qquad \vec{grad}C_{+(x=0)} = -z_-.F.C_+.\vec{grad}V_{(x=0)} \ / \ R.T$$

Cette dernière équation permet de définir à partir de l'équation (2.31), le courant en fonction du seul gradient de potentiel, tel que :

$$(2.33) \qquad \frac{\vec{I}}{S} = \frac{-z_+.z_-^2.F^2.D_*.C.\vec{grad}V_{(x=0)}}{R.T.t_-}$$

En conséquence, si la cinétique est essentiellement déterminée par les processus de conduction et de diffusion, la résistance totale $(R_c + R_d)$ peut être calculée compte tenu de la présence de deux électrodes non bloquantes de part et d'autre de l'électrolyte binaire :

$$(2.34) \qquad (R_c + R_d) / L = - 2 \, \vec{\mathrm{grad}} V_{(x=0)} / \vec{I}$$

La résistance de diffusion R_d peut être déterminée en fonction de la résistance de conduction R_c (définie par l'équation (2.26)) :

$$(2.35) \qquad R_c + R_d = 2 \, R_c . D_- / D_*$$

Il convient de préciser que ces relations sont applicables dans les électrolytes binaires où les nombres de transport de l'anion et du cation restent constants.

II.1.2. Etude du processus de transfert de charge

a) Présentation générale

Une réaction de transfert de charge du premier ordre est représentée par les deux équations suivantes :

$$M^{z+} + z_+ . e_- \text{ --- (c) ---> } M$$

$$M \text{ --- (a) ---> } M^{z+} + z_+ . e_-$$

dans lesquelles e_- représente la charge électronique, M et M^{z+} sont respectivement le métal et le cation métallique correspondant, avec z_+ comme électrovalence. Le processus de transfert de charge électronique est donc décrit par deux réactions, l'une cathodique (c) qui correspond à la réduction du cation, l'autre anodique (a) qui correspond à l'oxydation du métal <7>.

Le processus qui intervient à l'interface électrode/électrolyte, est généralement décrit par le modèle cinétique du complexe activé. Une espèce intermédiaire possèderait une pseudoélectrovalence $z_* = \alpha . z_+$ définie à partir du coefficient de transfert de charge α, sachant que $0 < \alpha < 1$.

Comme le montre la figure II.2., pour une différence de potentiel Galvani ($\phi_m - \phi_s$) nulle entre le métal (m) et la solution (s), les énergies d'activation des réactions anodique ΔG_a et cathodique ΔG_c peuvent être définies par :

(2.36) $$\Delta G_a = G(III) - G(II)$$

(2.37) $$\Delta G_c = G(III) - G(I)$$

sachant que (I) et (II) représentent respectivement l'état ($M^{z+} + z_+.e_-$) et l'état (M), tandis que (III) représente l'état complexe activé.

Dans le cas d'une différence de potentiel Galvani ($\phi_m - \phi_s$) positive, les nouvelles énergies d'activation prennent en compte l'énergie électrique supplémentaire $z_+.F.(\phi_m - \phi_s)$ sous les formes suivantes :

(2.38) $$\Delta G_a^* = \Delta G_a - z_*.F.(\phi_m - \phi_s)$$

(2.39) $$\Delta G_c^* = \Delta G_c + (z_+ - z_*).F.(\phi_m - \phi_s)$$

si bien que le coefficient de transfert α apparaît comme la fraction d'énergie électrique permettant à la réaction anodique d'intervenir.

Selon la théorie du complexe activé, les vitesses de réaction cathodique et anodique peuvent être décrites par les équations :

(2.40) $$k_a = k_{oa}.\exp(-\Delta G_a^*/R.T)$$

(2.41) $$k_c = k_{oc}.\exp(-\Delta G_c^*/R.T)$$

En conséquence, les vitesses de réaction peuvent encore s'écrire :

(2.42) $$k_a = k_{oa}.\exp(-\Delta G_a/R.T).\exp(\alpha.z_+.F.(\phi_m - \phi_s)/R.T)$$

(2.43) $$k_c = k_{oc}.\exp(-\Delta G_c/R.T).\exp(-(1-\alpha).z_+.F.(\phi_m - \phi_s)/R.T)$$

où k_{oa} et k_{oc} sont des constantes cinétiques.

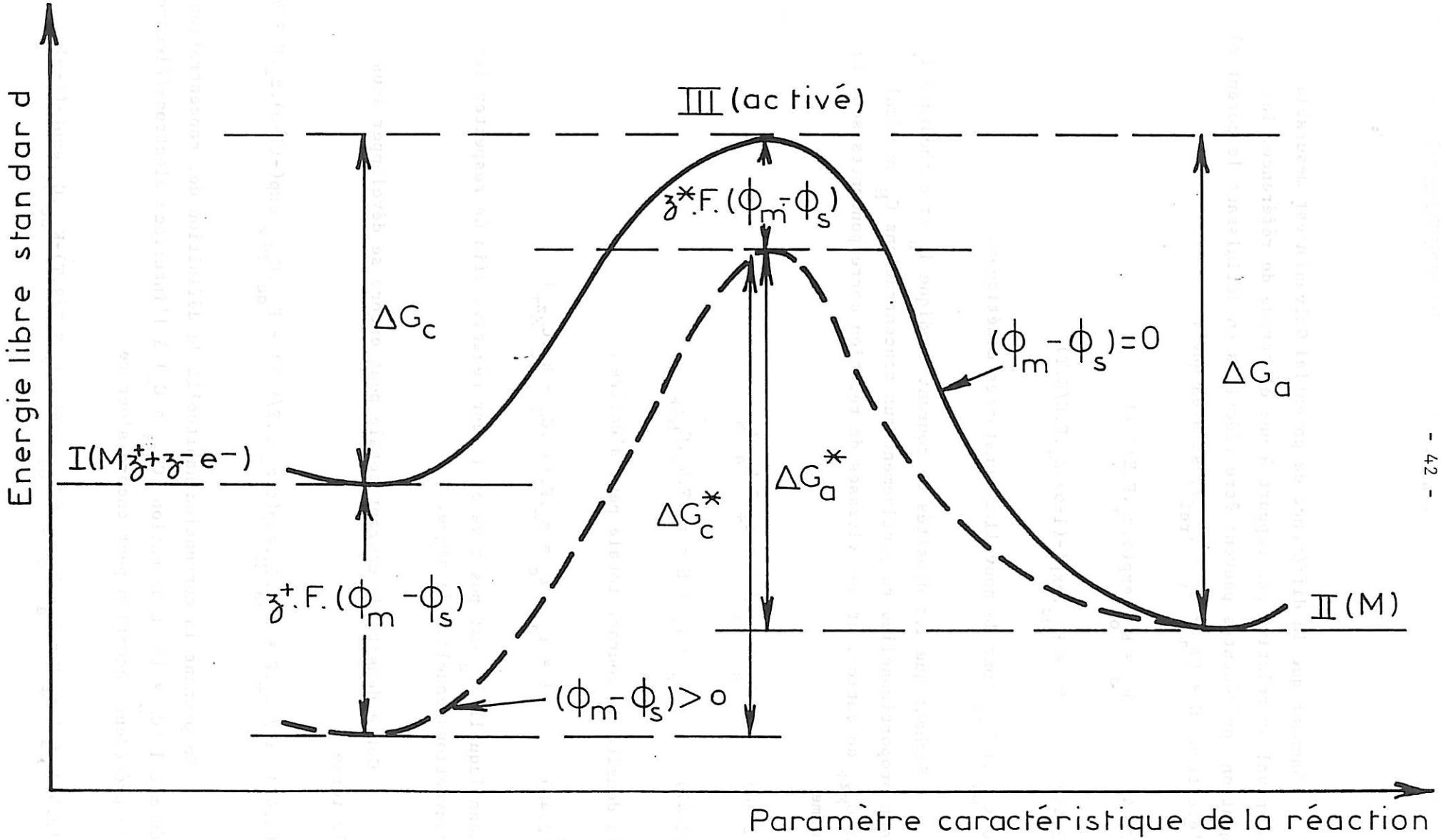


Figure II.2. : Représentation des effets de variation d'énergie électrique sur les énergies d'activation des réactions cathodique et anodique.

Sachant que la différence de potentiel Galvani n'est mesurable qu'en valeur relative par rapport à une électrode de référence, les équations précédentes peuvent être réécrites en définissant le potentiel d'électrode $E = (\phi_m - \phi_s - \phi_{ref})$, si bien que :

(2.44) $$k_a = K_{oa}.\exp(\alpha.z_+.F.E/R.T)$$

(2.45) $$k_c = K_{oc}.\exp(-(1-\alpha).z_+.F.E/R.T)$$

où K_{oa} et K_{oc} sont de nouvelles constantes cinétiques.

Sachant que les densités de courant anodique i_a et cathodique i_c sont proportionnelles respectivement aux concentrations C_M du métal et C_{Mz+} du cation, et aux vitesses de réaction correspondantes sous la forme

(2.46) $$i_a = I_a / S = z_+.F.k_a.C_M$$

(2.47) $$i_c = I_c / S = z_+.F.k_c.C_{Mz+}$$

la densité de courant totale peut s'écrire :

(2.48) $$i = i_a - i_c = z_+.F.(k_a.C_M - k_c.C_{Mz+})$$

dans laquelle i_a est positive et i_c est négative afin de respecter les conventions usuelles de signe.

Cette densité de courant totale peut encore se développer sous la forme

(2.49) $$i / z_+.F = K_{oa}.C_M.\exp(\alpha.z_+.F.E/R.T) - K_{oc}.C_{Mz+}.\exp(-(1-\alpha).z_+.F.E/R.T)$$

En prenant la convention habituelle de définition des concentrations du métal ($C_M = 1$) et du cation ($C_{Mz+} = C_+$) à l'interface électrode/électrolyte, la précédente équation peut encore s'écrire

(2.50) $$i / z_+.F = k_a - k_c.C_+ = K_{oa}.\exp(\alpha.z_+.F.E/R.T) - K_{oc}.C_+.\exp(-(1-\alpha).z_+.F.E/R.$$

Au potentiel d'équilibre E_o, la densité de courant totale est nulle, si bien que les vitesses des réactions anodique et cathodique sont égales. Elles sont caractérisées par la densité de courant d'échange i_o qui est définie par

(2.51) $$i_o = z_+.F.K_{oa}.\exp(\alpha.z_+.F.E_o/RT)$$

(2.52) $$i_o = z_+.F.K_{oc}.C_+*.\exp(-(1-\alpha).z_+.F.E_o/RT)$$

où C_+* représente la concentration en cation dans l'électrolyte (loin de l'électrode). L'égalité précédente permet d'écrire :

(2.53) $$z_+.F.E_o / R.T = Ln(K_{oc} / K_{oa}) + Ln(C_+*)$$

conformément à la loi de Nernst.

Le remplacement de cette valeur de E_o dans l'expression de la densité de courant d'échange i_o conduit à

(2.54) $$i_o = z_+.F.K_{oc}^{\alpha}.K_{oa}^{(1-\alpha)}.C_+* = i_o^{o}.C_+*^{\alpha}$$

avec

(2.55) $$i_o^{o} = z_+.F.K_{oc}^{\alpha}.K_{oa}^{(1-\alpha)}$$

où i_o^{o} représente la densité de courant d'échange standard.

b) <u>Etude du simple transfert de charge</u>

En l'absence de toute limitation du transfert de charge par le transport de matière, si bien que la concentration en cation à l'interface électrode/électrolyte reste constante et égale à la concentration dans l'électrolyte ($C_+ = C_+*$), le processus de transfert de charge peut être représenté d'après les précédentes équations par l'équation de Butler-Volmer sous la forme :

(2.56) $$I / S.i_o = \exp(\alpha.z_+.F.\eta/R.T) - \exp(-(1-\alpha).z_+.F.\eta/R.T)$$

dans laquelle $\eta = E - E_o$ représente la surtension électrochimique. Afin de respecter les conventions usuelles de signe, la surtension est positive pour une réaction anodique, et négative pour une réaction cathodique.

- Domaine des faibles surtensions (inférieures ou égales à 5 mV) :

Un développement limité au premier ordre des exponentielles permet de calculer la résistance de transfert de charge de la façon suivante :

(2.57) $$R_{to} = d\eta/dI = R.T / F.S.i_o$$

- Domaine des surtensions intermédiaires (de l'ordre de 10 à 50 mV) :

La résistance de transfert de charge est représentée par

(2.58) $$1/R_t = (i_o.z_+.F.S / R.T)[\exp(\alpha.z_+.F.\eta/R.T)+(1-\alpha).\exp(-(1-\alpha).z_+.F.\eta/R.T)]$$

Cette résistance diminue à partir de la valeur de R_{to} lorsque la surtension augmente quel que soit son signe.

- Domaine des fortes surtensions (supérieures à 100 mV) :

Il est nécessaire de distinguer le cas des surtensions anodique (η_a) et cathodique (η_c).

Pour une réaction anodique,

(2.59) $$i = i_o.\exp(\alpha.z_+.F.\eta_a/R.T)$$

soit

(2.60) $$\eta_a = (R.T/\alpha.z_+.F).Ln(i/i_o)$$

si bien que

(2.61) $$1/R_t = (i_o.\alpha.z_+.F.S/R.T).\exp(\alpha.z_+.F.\eta_a/R.T)$$

Pour une réaction cathodique,

(2.62) $$i = i_o.\exp(-(1-\alpha).z_+.F.\eta_c/R.T)$$

soit

(2.63) $$\eta_c = -(R.T/z_+.F(1-\alpha)).Ln(-i/i_o)$$

si bien que

(2.64) $$1/R_t = (-i_o.(1-\alpha).z_+.F.S/R.T).\exp(-(1-\alpha).z_+.F.\eta_c/R.T)$$

Dans les deux cas, la résistance de transfert diminue lorsque la surtension imposée augmente, et la surtension varie comme le logarithme et la densité de courant $\eta = a + b.Ln|i|$ conformément à la loi de Tafel.

II.2. COUPLAGE DU TRANSPORT DE MATIERE ET DU TRANSFERT DE CHARGE

II.2.1. Couplage simple : transfert / diffusion

Cette étude concerne le cas où l'électrolyte binaire $(A_{z_-})z_+.(M_{z_+})z_-$ se trouve en présence d'un électrolyte support $(A_{z_-})z_+.(M_{z_+})z_-$ comportant le même anion A_{z_-} et tel que le cation M_{z_+} est supposé ne pas prendre part aux réactions électrochimiques, et les conditions hydrodynamiques sont telles que le gradient de concentration se situe dans une couche de Nernst dans laquelle le liquide est pratiquement immobile. Dans ces conditions, on admet que la cinétique est essentiellement déterminée par les processus de diffusion ionique et de transfert de charge.

La méthode de spectroscopie d'impédance permet d'analyser les processus intervenant en tout point de polarisation lorsque les amplitudes des perturbations en surtension, en courant et en concentration sont suffisamment faibles pour satisfaire aux conditions de linéarisation.

En superposant une perturbation sinusoïdale de fréquence radiale (ω) à la surtension (η_o) imposée à l'électrode (x = 0), la surtension totale est une fonction de temps telle que :

$$\eta(0,t) = \eta_o + \Delta\eta(0).\exp(j\omega.t) \tag{2.65}$$

dans laquelle j est tel que $j^2 = -1$, et $\Delta\eta(0)$ est l'amplitude de la perturbation en surtension.

En conséquence, la concentration cationique dans l'électrolyte dépend également du temps et de la distance à l'électrode, et peut être représentée par :

$$C_+(x,t) = C_{+o}(x) + \Delta C_+(x).\exp(j\omega.t) \tag{2.66}$$

où $C_{+o}(x)$ est la concentration sous polarisation continue, et $\Delta C_+(x)$ est l'amplitude de la perturbation en concentration à la distance x de l'électrode.

L'équation du bilan de conservation de la charge cationique (équation (2.15)), est réduite à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_+(x,t)}{\partial t} = \frac{D_+.\partial^2 C_+(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.67}$$

où D_+ est le coefficient de diffusion des cations.

Cette équation différentielle permet d'écrire l'amplitude de la perturbation en concentration à partir de

$$j\omega.\Delta C_+(x) = - D_+.\frac{\partial^2 \Delta C_+(x)}{\partial x^2} \tag{2.68}$$

si bien qu'elle se trouve déterminée par :

$$\Delta C_+(x) = M.\exp(+x.\sqrt{j\omega/D_+})+N.\exp(-x.\sqrt{j\omega/D_+}) \tag{2.69}$$

où M et N sont deux constantes d'intégration.

Si les cations diffusent dans une couche de Nernst d'épaisseur δ, l'amplitude de la perturbation en concentration doit satisfaire à la condition limite :

(2.70) $$\Delta C_+(x) = 0 \qquad \text{si} \quad \delta \leqq x < \infty$$

si bien que

(2.71) $$M.\exp(\delta.\sqrt{j\omega/D_+}) = -\ N.\exp(-\delta.\sqrt{j\omega/D_+}) \qquad \text{pour } x = \delta$$

En conséquence, l'amplitude de la perturbation en concentration peut encore s'écrire

(2.72) $$\Delta C_+(x) = -2N.\exp(-\delta.\sqrt{j\omega/D_+}).\sinh\{(x - \delta).\sqrt{j\omega/D_+}\}$$

Le courant, défini à partir de l'équation (2.28), est réduit à la première loi de Fick (pas de courant de conduction), tel que

(2.73) $$\vec{I} = -\ z_+.F.S.D_+.\vec{\text{grad}}C_{+(x=0)}$$

La perturbation résultante en courant, d'une forme analogue à celle de la perturbation en surtension, est donnée par

(2.74) $$I(0,t) = I_o + \Delta I(0).\exp(j\omega.t)$$

où I_o est le courant continu imposé par la surtension η_o, et $\Delta I(0)$ est l'amplitude de la perturbation en courant à la surface de l'électrode.

L'équation (2.73) permet de déterminer l'amplitude de la perturbation en courant à partir de l'équation (2.72), si bien que

(2.75) $$\Delta I(0) = 2N.z_+.F.S.D_+.\sqrt{j\omega/D_+}.\exp(-\delta.\sqrt{j\omega/D_+}).\cosh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+})$$

Le rapport des équations (2.72) et (2.75) permet d'écrire le rapport des amplitudes, tel que :

(2.76) $$\Delta C_+(0)\ /\ \Delta I(0) = \tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+})\ /\ z_+.F.S.\sqrt{j\omega.D_+}$$

Le cas d'un transfert de charge quasi-réversible contrôlé par la diffusion ionique est représenté par l'équation de Butler-Volmer sous la forme (équation (2.46)) :

(2.77) $$I = z_+.F.S.\{k_a - k_c.C_{+(x=0)}\}$$

dans laquelle k_a et k_c sont les vitesses de réaction anodique et cathodique.

L'amplitude de la perturbation en courant peut être déterminée en fonction de celles en surtension et concentration en différenciant la précédente équation, si bien que :

(2.78)
$$\Delta I(0)/z_+.F.S=(\alpha.z_+.F/R.T).k_a.\Delta\eta(0)+\{(1-\alpha).z_+.F/R.T\}.k_c.C_+(0).\Delta\eta(0)-k_c.\Delta C_+(0)$$

La résistance de transfert de charge R_t d'une électrode est définie en admettant que la concentration cationique est constante (pour le domaine de fréquences étudié), si bien que :

(2.79) $$1 / R_t = \Delta I(0) / \Delta\eta(0) \text{ avec } C_+(0) = Cte$$

$$1 / R_t = \{z_+^2.F^2.S/R.T\}.\{\alpha.k_a + (1-\alpha).k_c.C_+(0)\}$$

En combinant les équations (2.76), (2.78) et (2.79), on obtient l'amplitude de la perturbation en courant en fonction de celle en surtension sous la forme :

(2.80) $$\Delta I(0) = \Delta\eta(0) / R_t - \Delta I(0).k_c.\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+}) / \sqrt{j\omega.D_+}$$

L'impédance $Z(\omega)$ d'une électrode pour une fréquence radiale ω de la perturbation sinusoïdale est définie en tenant compte de la variation de la concentration cationique en fonction de la surtension, si bien que

(2.81) $$Z(\omega) = \Delta\eta(0) / \Delta I(0) \quad \text{avec} \quad C_+(0) = f(\eta(0))$$

$$Z(\omega) = R_t.(1 + k_c.\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+}) / \sqrt{j\omega.D_+})$$

Au potentiel d'équilibre (surtension η_o nulle), l'impédance $Z_o(\omega)$ d'une électrode peut s'écrire

(2.82) $$Z_o(\omega) = R_{to}.(1 + K_{oc}.\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+}) \ / \ \sqrt{j\omega.D_+})$$

où R_{to} représente la résistance de transfert à surtension nulle (équation (2.57)), et K_{oc} est la constante cinétique de la réaction cathodique (équation (2.45)).

L'impédance d'électrode comporte donc deux composantes

(2.83) $$Z(\omega) = R_t + Z_d(\omega)$$

dont l'une R_t est la résistance de transfert définie par l'équation (2.79), et l'autre $Z_d(\omega)$ est l'impédance de diffusion <8> déterminée par :

(2.84) $$Z_d(\omega) = R_t.k_c.\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+}) \ / \ \sqrt{j\omega/D_+}$$

L'impédance de Warburg $Z_w(\omega)$ est la limite haute fréquence de l'impédance de diffusion $Z_d(\omega)$ pour laquelle $\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+})$ tend vers l'unité. Cette impédance $Z_w(\omega)$, qui est aussi caractéristique d'une longueur de diffusion δ tendant vers l'infini, est telle que :

(2.85) $$Z_w(\omega) = R_t.k_c \ / \ \sqrt{j\omega/D_+}$$

En prenant en considération la capacité de double couche C_d placée en parallèle sur l'impédance d'électrode, le circuit électrique équivalent est le circuit classique de Randles dans lequel R_e représente la résistance d'électrolyte. L'impédance totale est représentée dans le plan complexe, comme le montre la figure II.3., par un demi-cercle capacitif dans le domaine des hautes fréquences et par une boucle caractéristique dans le domaine des basses fréquences.

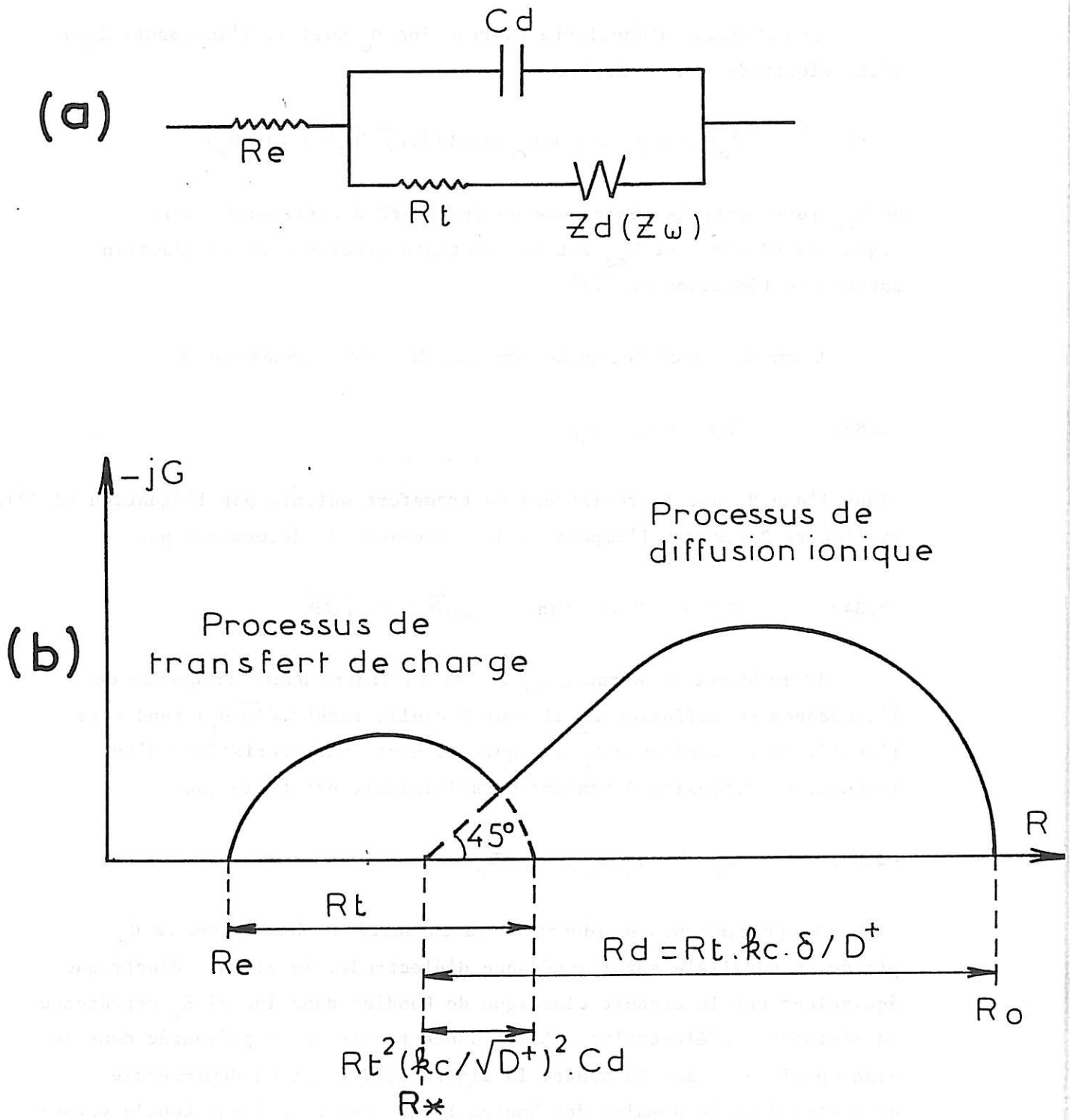


Figure II.3. :

(a) Schéma électrique équivalent du couplage transfert/diffusion.

(b) Représentation dans le plan complexe du diagramme d'impédance correspondant.

L'impédance peut être représentée par

(2.86) $$Z(\omega) = R(\omega) - j.G(\omega)$$

où $R(\omega)$ et $G(\omega)$ sont respectivement les composantes réelle et imaginaire.

Dans le cas où le processus de diffusion est déterminé par une impédance de Warburg Z_w, ces composantes sont les suivantes :

(2.87) $$R(\omega) = R_e + R_t.(1 + k_c/\sqrt{2\omega.D_+}) - R_t^2.(k_c/\sqrt{\omega.D_+})^2.C_d$$

(2.88) $$G(\omega) = R_t.k_c/\sqrt{2\omega.D_+}$$

Ainsi, l'extrapolation de la droite à 45°, représentant la droite de Warburg dans le plan complexe coupe l'axe réel pour

(2.89) $$R_* = R_e + R_t - R_t^2.(k_c/\sqrt{\omega.D_+})^2.C_d$$

Dans le cas où le processus de diffusion est représenté par une impédance de diffusion Z_d, la composante réelle à fréquence nulle R_o, qui est obtenue pour le rapport $\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_+})/(\delta.\sqrt{j\omega/D_+})$ tendant vers l'unité, est telle que

(2.90) $$R_o = R_e + R_t - R_t^2.(k_c/\sqrt{\omega D_+})^2.C_d + R_d$$

où R_d représente la résistance de diffusion définie par :

(2.91) $$R_d = R_t.k_c.\delta / D_+$$

Deux relations approchées de l'impédance de diffusion déduites d'une méthode de résolution numérique permettent de déterminer d'autres équations utiles. En particulier, le maximum de sa partie imaginaire, qui est relié à la résistance de diffusion par :

(2.92) $$G(\omega_*)_{max} \# 0,42.R_d$$

intervient pour une fréquence caractéristique $f_* = \omega_*/2\pi$. Cette fréquence est liée à la racine de l'argument de la tangente hyperbolique à partir de

(2.93) $$2\pi f_*.\delta^2/D_+ \# 2,53$$

II.2.2. Couplage complexe : conduction / transfert / diffusion

La méthode de spectroscopie d'impédance permet d'analyser le couplage des processus de transfert de charge et de transport de matière.

L'équation du bilan de conservation des charges (cf. équation (2.67)) est déduite de l'équation (2.18) avec la condition $C_+ = C_{+*}$ pour $x = \delta$:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.94}$$

où D_* représente le coefficient de diffusion du soluté défini par l'équation (2.20) à partir des coefficients de diffusion cationique et anionique

L'amplitude de la perturbation en concentration (cf. équation (2.72)) est déterminée par :

$$\Delta C(x) = -2N.\exp(-\delta.\sqrt{j\omega/D_*}).\sinh\{(x-\delta).\sqrt{j\omega/D_*}\} \tag{2.95}$$

compte tenu des conditions limites dans le cas de la diffusion sur une longueur finie δ (hypothèse de Nernst).

Le courant (cf. équation (2.73)) est défini dans le cas simple où la cathode est le lieu de réaction de décharge du cation dans un électrolyte binaire (équation (2.31)) :

$$\vec{I}(0) \;/\; z_+.F.S = -D_*.\vec{\mathrm{grad}}C_+(0,t) \;/\; (1-t_+) \tag{2.96}$$

L'amplitude de la perturbation en courant (cf. équation (2.75)) peut donc être définie en fonction de celle de la concentration par

$$\Delta I(0).(1-t_+)/z_+.F.S = -2N\,.D_*.\sqrt{j\omega/D_*}.\exp(-\delta.\sqrt{j\omega/D_*}).\cosh(\delta.\sqrt{j\omega/D_*}) \tag{2.97}$$

Le rapport des équations (2.95) et (2.97) permet d'écrire le rapport des amplitudes (cf. équation (2.76))

$$\Delta C_+(0) \;/\; \Delta I(0) = -(1-t_+).\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_*}) \;/\; z_+.F.S.\sqrt{j\omega.D_*} \tag{2.98}$$

A la fréquence nulle (cas limite du diagramme d'impédance) pour laquelle le rapport $\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_*})/(\delta.\sqrt{j\omega/D_*})$ tend vers l'unité, le rapport des amplitudes peut encore s'écrire

(2.99) $$\Delta C_+(0) \;/\; \Delta I(0) = -(1-t_+).\delta/z_+.F.S.D_*$$

Le cas d'un transfert de charge quasi-réversible contrôlé par la conduction et la diffusion ionique est représenté par l'équation de Butler-Volmer qui reste définie par l'équation (2.77). L'amplitude de la perturbation en courant $\Delta I(0)$ est donnée par l'équation (2.78) et la résistance de transfert de charge R_t est donnée par l'équation (2.79). En combinant l'équation (2.78) avec l'équation (2.98), on obtient l'amplitude de la perturbation en courant (cf. équation (2.80)) sous la forme :

(2.100) $$\Delta I(0) = \Delta\eta(0) \;/\; R_t - \Delta I(0).k_c.(1-t_+).\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_*}) \;/\; \sqrt{j\omega.D_*}$$

soit encore

(2.101) $$\Delta I(0).(1+k_c.t_-.\tanh(\delta.\sqrt{j\omega/D_*})/\sqrt{j\omega.D_*}) = \Delta\eta(0) \;/\; R_t$$

c'est-à-dire à fréquence nulle

(2.102) $$\Delta I(0).(1+k_c.t_-.\delta/D_*) = \Delta\eta(0) \;/\; R_t$$

Par conséquent, l'impédance d'électrode $Z_{(\omega=0)}$ peut s'écrire sous la forme

(2.103) $$Z_{(\omega=0)} = R_t.(1+k_c.t_-.\delta/D_*)$$

soit au potentiel d'équilibre (surtension nulle) :

(2.104) $$Z_{o(\omega=0)} = R_{to}.(1+K_{oc}.t_-.\delta/D_*)$$

Au potentiel d'équilibre (surtension nulle), l'impédance d'électrode peut être néanmoins considérée comme la somme de trois composantes :

(2.105) $$Z_{o(\omega=0)} = R_{to} + R_c + R_d$$

en supposant que les composantes de l'impédance due aux courants de conduction et de diffusion et les équations qui régissent les processus de transport de matière et de transfert de charge sont indépendantes.

En conséquence, la somme des résistances ($R_c + R_d$) est égale à :

(2.106) $$R_c + R_d = R_{to}.K_{oc}.t_-.\delta \ / \ D_*$$

Compte tenu de l'équation (2.35), on peut en déduire que

(2.107) $$R_{to} = 2\ R_c.D_- \ / \ K_{oc}.t_-.\delta = -2\ R_c.D_+.z_+ \ / \ z_-.K_{oc}.t_+.d$$

qui rend compte de la relation entre la résistance de transfert et la résistance de conduction.

II.3. CARACTERISATION DE COUCHES A LA SURFACE D'ELECTRODES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE AU POTENTIEL D'EQUILIBRE

Le modèle d'étude de l'électrolyte binaire décrit précédemment permet de caractériser les propriétés d'un électrolyte idéal au potentiel d'équilibre en présence de deux électrodes planes non bloquantes. Par conséquent, ce modèle d'étude et ce système d'analyse permettent de caractériser les propriétés des couches formées par les produits de décomposition des électrolytes organiques en présence des électrodes planes de lithium dont le comportement est celui d'un électrolyte binaire.

Le cas étudié correspond à celui d'un électrolyte binaire mono-monovalent ($z_+ = -z_- = 1$) en présence de deux électrodes planes identiques de surface S dans une cellule symétrique.

Nous allons montrer dans la suite de ce paragraphe que les processus de conduction, de transfert de charge et de diffusion au potentiel d'équilibre dans ce système électrochimique peuvent être représentés par les circuits électriques équivalents et par le diagramme d'impédance caractéristique dans le plan complexe présentés sur la figure II.4. La figure II.4a.1. représente le circuit équivalent caractéristique des phénomènes intervenant dans la cellule d'étude. Ce circuit a dû être simplifié (figure II.4a.2.) pour permettre l'analyse des diagrammes d'impédance tout en conduisant à une interprétation encore satisfaisante des phénomènes.

II.3.1. Analyse de l'impédance d'électrode

a) Impédance de conduction

Le circuit électrique équivalent est représenté par la résistance de conduction R_c placée en parallèle sur la capacité géométrique C_g du système électrode/électrolyte.

Le diagramme d'impédance dans le plan complexe est composé d'un demi-cercle capacitif <1> dans le domaine des hautes fréquences. La fréquence de relaxation f_1 est définie par :

(2.108) $$R_c.C_g.2\pi.f_1 = 1$$

Compte tenu de l'invariance du coefficient de diffusion en solution diluée et de l'équation d'électroneutralité, la migration du cation et de l'anion conduit à exprimer la conductivité K d'après l'équation (2.25) sous la forme :

(2.109) $$K = F^2.C.D_+ / R.T.t_+ = F^2.C.D_- / R.T.t_-$$

(2.110) $$K = F^2.C.D_* / R.T.2t_-.t_+$$

sachant que C est la concentration du soluté, D_+ (D_-) et t_+ (t_-) sont respectivement le coefficient de diffusion et le nombre de transport du cation (de l'anion). Le coefficient de diffusion du soluté D_*, d'après l'équation (2.20), est défini par :

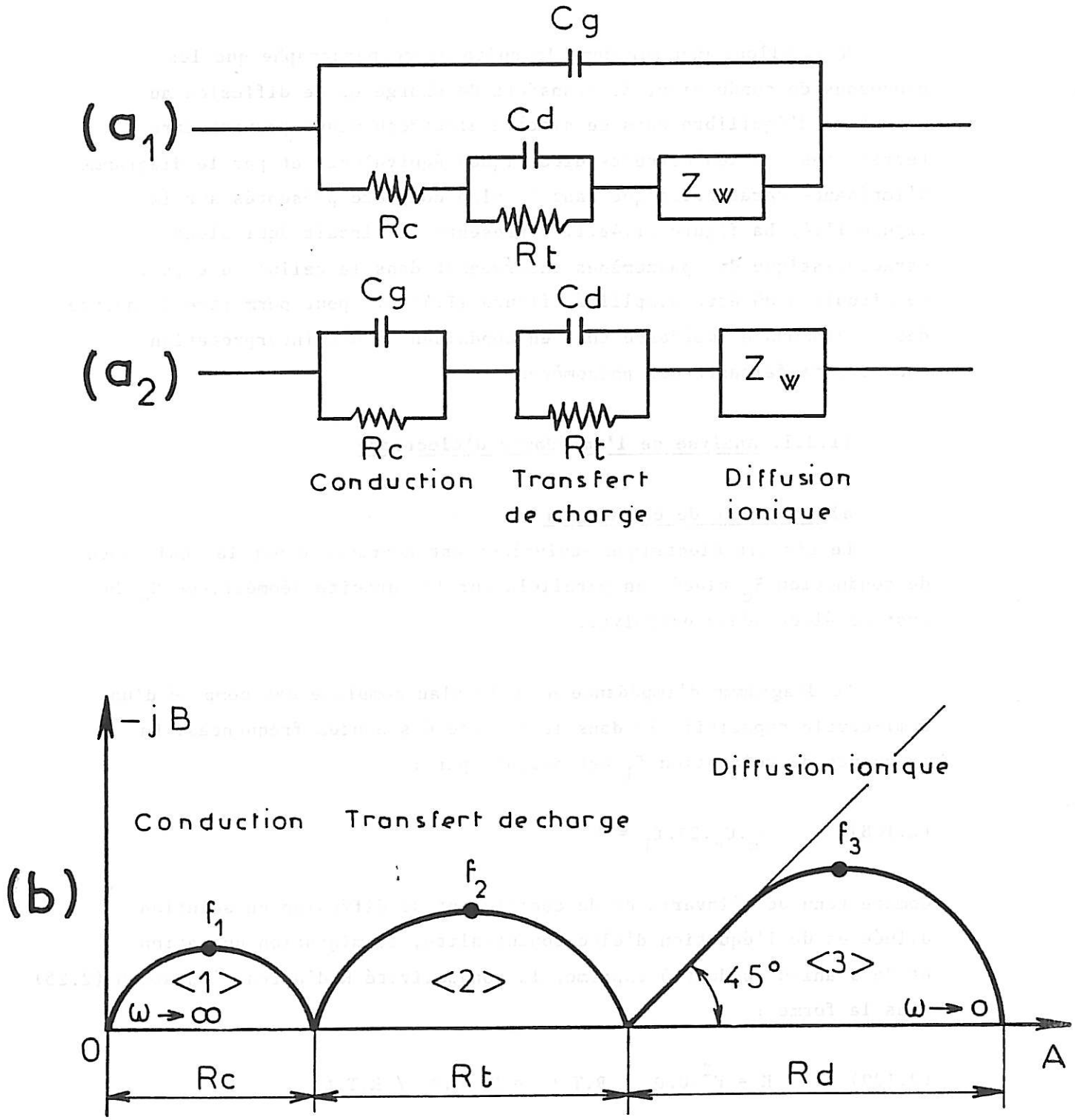


Figure II.4. : Représentation des trois processus élémentaires de conduction ionique, transfert de charge électronique et diffusion ionique.

(a_1) circuit électrique équivalent à l'ensemble des processus

(a_2) circuit électrique équivalent simplifié pour chacun des processus

(b) diagramme d'impédance caractéristique dans le plan complexe

(2.111) $D_* = 2\ D_+.D_- \ /\ (D_+ + D_-)$

(2.112) $D_* = 2\ t_+.D_- = 2\ t_-.D_+$

Compte tenu de ces dernières équations, la résistance de conduction R_c peut s'écrire d'après l'équation (2.27) sous la forme :

(2.113) $R_c = L.R.T.2t_-.t_+ \ /\ S.F^2.C.D_*$

où L représente l'épaisseur de l'électrolyte binaire, et S est la surface de chacune des électrodes.

b) Impédance de transfert de charge

Le circuit électrique correspondant est constitué par la résistance de transfert de charge R_t placée en parallèle sur la capacité de double couche C_d. Le diagramme d'impédance dans le plan complexe est composé d'un demi-cercle capacitif <2> dans le domaine des fréquences intermédiaires. La fréquence de relaxation f_2 est déterminée par :

(2.114) $R_t.C_d.2\pi.f_2 = 1$

La résistance de transfert peut être également déterminée d'après l'équation (2.107) en fonction de la résistance de conduction R_c de la façon suivante :

(2.115) $R_t = 2\ R_c \ /\ t_+.r_+$

où r_+ représente un paramètre intrinsèque de décharge des cations <9>.

Compte tenu de l'équation (2.57), ce paramètre r_+ peut être défini par :

(2.116) $r_+ = 2\ R_c.F.S.i_o \ /\ R.T.t_+$

ou encore d'après l'équation (2.113) par

(2.117) $r_+ = 4\ L.t_-.i_o \ /\ F.C.D_*$

montrant qu'il prend en compte l'ensemble des processus de transfert de charge et de transport de matière.

c) Impédance de diffusion

Le circuit équivalent est constitué par une ligne de transmission de longueur finie formée à partir d'une résistance R_1 et d'une capacité C_1 définis par unité de longueur.

L'impédance de diffusion correspondante, qui tient compte de l'existence d'un gradient de concentration au voisinage de chaque électrode non bloquante par rapport au centre de la cellule symétrique, s'écrit sous la forme :

(2.118) $$Z_d(\omega) = R_d.\tanh\sqrt{j\omega.(L/2)^2/D_*} \;/\; \sqrt{j\omega.(L/2)^2/D_*}.$$

où ω est la fréquence radiale de la perturbation sinusoïdale.

D'après les équations (2.35) et (2.112), la résistance de diffusion R_d est reliée à la résistance de conduction R_c par l'équation suivante :

(2.119) $$R_d \;/\; R_c = t_- \;/\; t_+$$

si bien que la résistance de diffusion peut encore s'exprimer d'après l'équation (2.113) sous la forme :

(2.120) $$R_d = L.R.T.2t_-^2 \;/\; S.F^2.C.D_*$$

Le diagramme d'impédance correspondant dans le plan complexe présente une boucle caractéristique <3> dans le domaine des basses fréquences, constituée d'une partie linéaire et d'une partie circulaire (figure II.4.).

La partie linéaire, caractérisée par une pente à 45° dans le plan complexe correspond à l'impédance de Warburg $Z_w(\omega)$ valable dans le domaine des plus hautes fréquences pour lequel la tangente hyperbolique $\tanh\sqrt{j\omega(L/2)^2/D_*}$ tend vers l'unité :

(2.121) $$Z_w(\omega) = R_d \;/\; \sqrt{j\omega(L/2)^2/D_*} = (1 - j).k/\sqrt{\omega}$$

sachant que la constante de Warburg k est telle que :

(2.122) $$k = 2\sqrt{2}\ R.T.t_-^2\ /\ S.F^2.C.\ D_*$$

La partie circulaire qui détermine la résistance de diffusion R_d est la limite à fréquence nulle de l'impédance de diffusion pour laquelle le rapport $\tanh \sqrt{j\omega(L/2)^2/D_*}/\sqrt{j\omega(L/2)^2/D_*}$ tend vers l'unité.

La fréquence de relaxation f_3 correspondant au maximum de la composante imaginaire de l'impédance dans le plan complexe, est déterminée d'après l'équation (2.93) par la relation approchée :

(2.123) $$2\pi.f_3.(L/2)^2/D_* \# 2,53$$

II.3.2. Détermination des paramètres caractéristiques

L'analyse conjuguée des impédances de conduction et de diffusion obtenue par la méthode de spectroscopie d'impédance permet de déterminer les propriétés de tout électrolyte binaire idéal placé entre deux électrodes non bloquantes. Cette même analyse peut également conduire à la détermination des propriétés d'une couche ayant les propriétés d'un électrolyte binaire et formée sur une électrode non bloquante. Un tel résultat n'est toutefois possible que si deux conditions simples sont remplies : l'épaisseur (d) de la couche doit être connue par une méthode d'observation directe, et la surface active de la couche doit être égale à la surface géométrique (S) de l'électrode.

Lorsque l'on utilise la cellule dissymétrique (paragraphe III.2.2.) l'impédance de la contre-électrode est négligeable devant celle de l'électrode de travail. Dans ce cas, l'impédance de l'électrode de travail en présence de couche correspond à la moitié de l'impédance étudiée au cours du précédent paragraphe.

Les équations nécessaires à la caractérisation de la couche peuvent être déduites des précédentes équations en remplaçant (L/2) la demi-longueur de la cellule symétrique par l'épaisseur de la couche superficielle (d).

L'équation (2.26) conduit à la mesure de la conductivité K à partir de la résistance de conduction R_c mesurée par :

(2.124) $$K = d/R_c.S$$

L'équation (2.119) permet de calculer les nombres de transport t_+ et t_- sachant que leur somme est égale à l'unité à partir du rapport des résistances de conduction R_c et de diffusion R_d mesurées :

(2.125) $$t_+ = 1/(1 + R_c/R_d) \quad \text{et} \quad t_- = 1/(1 + R_d/R_c)$$

L'équation (2.123) rend possible la mesure du coefficient de diffusion du soluté D_* à partir de la fréquence de relaxation f_3 caractéristique du processus de diffusion :

(2.126) $$D_* \# 2\pi f_3.d^2 / 2,53$$

L'équation (2.120) permet la détermination de la concentration C du soluté dans la couche à partir de la résistance de diffusion R_d, si bien que :

(2.127) $$C = d.R.T.2t_-^2 / S.F^2.D_*.R_d$$

c'est-à-dire que :

(2.128) $$C = 0,8\ R.T / S.F^2.f_3.d.(1 + R_d/R_c)^2$$

Ce dernier résultat peut être vérifié à partir de l'équation (2.122) dans le cas de la mesure directe de la constante de Warburg k à partir d'une analyse du diagramme d'impédance (équation (2.121)).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

<1> P. DELAHAY
"Double layer and electrode kinetics", Wiley Interscience (1965).

<2> K.J. VETTER
"Electrochemical Kinetics", Academic Press (1967).

<3> T. ERDEY-GRUZ
"Kinetics of Electrode Processes", Wiley Interscience (1972).

<4> H.R. THIRSK et J.A. HARRISON
"A Guide to the Study of Electrode Kinetics", Academic Press (1972).

<5> J. NEWMAN
"Electrochemical Systems", Prentice Hall Inc. (1973).

<6> F. COEURET et A. STORCK
"Eléments de génie électrochimique"
Edition Technique et Documentation, Lavoisier (1984).

<7> A.J. BARD et L.R. FAULKNER
"Electrochemical Methods", John Wiley and Sons (1980).

<8> R.P. BUCK
Ion-Selective Electrode Rev., 4, 3 (1982).
J. of Membrane Sci., 17, 1 (1984).
J. Electroanal. Chem., 210, 1 (1986).

<9> J.R. MACDONALD
J. of Chem. Phys., 58, 4982 (1973) ; 61, 3977 (1974).
J. of Electroanal. Chem., 32, 317 (1971) ; 47, 182 (1973) ; 53, 1 (1974).

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

III.1. PREPARATION DES ELECTROLYTES

III.1.1. Le solvant

Le sulfolanne (SL) de qualité commerciale (Merck), a été distillé sous vide à la température de 105°C, après addition de permanganate de potassium afin d'éliminer l'essentiel des impuretés réductrices. Les deux distillations fractionnées nécessaires ont été effectuées au Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (CNRS, Thiais). La teneur en eau résiduelle du solvant a été réduite par stockage sur copeaux de lithium ou tamis moléculaire 3 Å. Le solvant obtenu se solidifie à température ambiante (20°C) et ne devient liquide qu'à une température proche de 30°C.

III.1.2. Les cosolvants

Deux cosolvants ont été utilisés avec le sulfolanne : le diméthoxyéthane (DME) et le dioxolanne (DX). Ces solvants organiques restent liquides à basse température et possèdent une conductivité plus élevée que le sulfolanne avec les solutés classiques. Ils sont purifiés dans un laboratoire industriel (SAFT, Poitiers) et utilisés sans autre traitement.

III.1.3. Les solutés

Les solutés utilisés sont ceux qui sont retenus dans la littérature compte tenu de leur stabilité et de la taille importante des anions les constituant. Il s'agit de l'hexafluoroarséniate de lithium, $LiAsF_6$ (U.S. Agri Chemical Company), et du trifluorométhanesulfonate de lithium, $LiCF_3SO_3$ (3M, USA). Ces solutés ont été utilisés sans déshydratation préalable en raison de leur décomposition sous vide à la température d'élimination de l'eau résiduelle.

III.1.4. Conditions d'utilisation

La température d'étude, qui est de 30°C pour les électrolytes à base de sulfolanne, est réduite à la température ambiante (20°C) dans le cas des mélanges SL/DME et SL/DX. Les solutés sont dissous dans les solvants à la température d'étude. Le domaine de concentration étudié pour chacun de ces solutés est compris entre 0,1 et 1M. La teneur en eau résiduelle, comprise entre 50 et 500 ppm, est mesurée à l'aide d'un titrimètre coulométrique (Aquavit, Tacussel).

III.2. PRESENTATION DES CELLULES DE MESURE

Compte tenu de la forte réactivité du lithium dans l'atmosphère et de certains impératifs qui interviendront dans la mise au point d'un accumulateur à anode de lithium, les cellules de mesure doivent posséder au moins les caractéristiques techniques suivantes :

- une étanchéité permettant un séjour prolongé dans l'atmosphère,
- l'utilisation d'une faible quantité d'électrolyte,
- une faible distance entre les électrodes afin de limiter la chute ohmique dans l'électrolyte.

L'électrode de travail et la contre-électrode sont en lithium afin de simplifier l'étude des réactions de décomposition des électrolytes en présence de ce métal.

Chacune des cellules de mesure, présentées sur les figures III.1. et III.2., est essentiellement constituée par une cavité cylindrique formée dans un parallélépipède de téflon et limitée par deux porte-électrodes en acier inoxydable, l'étanchéité du système étant assurée par des joints toriques en viton. L'électrode de travail et la contre-électrode sont placées verticalement et espacées de 4 mm. Les électrodes, qui ont une géométrie déterminée par le type de cellule étudié, seront présentées en détail dans les prochains paragraphes.

III.2.1. Cellule symétrique

Ce type de cellule permet l'étude des propriétés cinétiques du système utilisé, et en particulier du couplage des processus de transport de matière et de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte.

Dans cette cellule, présentée sur la figure III.1., l'électrode de travail et la contre-électrode sont identiques, et constituées par deux sections droites de cylindres de lithium de 3 mm de diamètre, serties dans des tubes de verre de 8 mm de hauteur. Le cylindre de lithium (Metallgesellschaft, RFA) est introduit sous pression de façon à ce que le métal adhère aux parois du verre. Le contact électrique est assuré par une pointe d'acier inoxydable enfoncée dans le lithium. La surface des électrodes est arasée au scalpel afin d'obtenir une surface lisse et reproductible. Les deux électrodes sont séparées par une rondelle de téflon avec une cavité de 3 mm de diamètre intérieur et 4 mm d'épaisseur définissant un cylindre de liquide de même diamètre que celui des électrodes de lithium. Cette cavité est remplie de 30µl d'électrolyte par une microseringue à partir d'un forage diamétral effectué dans la pastille de téflon.

III.2.2. Cellule dissymétrique

Ce type de cellule permet de simplifier l'étude de l'impédance de l'électrode de travail. Lorsque celle-ci présente une surface de faible dimension (près de 100 fois inférieure) devant celle de la contre-électrode, l'impédance de cette contre-électrode peut en effet être négligée.

Dans cette cellule, présentée sur la figure III.2., l'électrode de travail est identique à celle étudiée dans la cellule symétrique (section droite de 3 mm de diamètre). La contre-électrode est constituée par une feuille de lithium de 30 mm de diamètre et de 0,35 mm d'épaisseur, écrasée sur une grille de nickel soudée électriquement point par point sur le porte-électrode en acier inoxydable.

Cette cellule a également été utilisée pour étudier le comportement de l'électrode de lithium en présence d'un séparateur de type Celgard (25 µm d'épaisseur). Dans ce cas, le séparateur est pressé contre la surface de l'électrode de travail et maintenu à l'aide d'une rondelle de téflon.

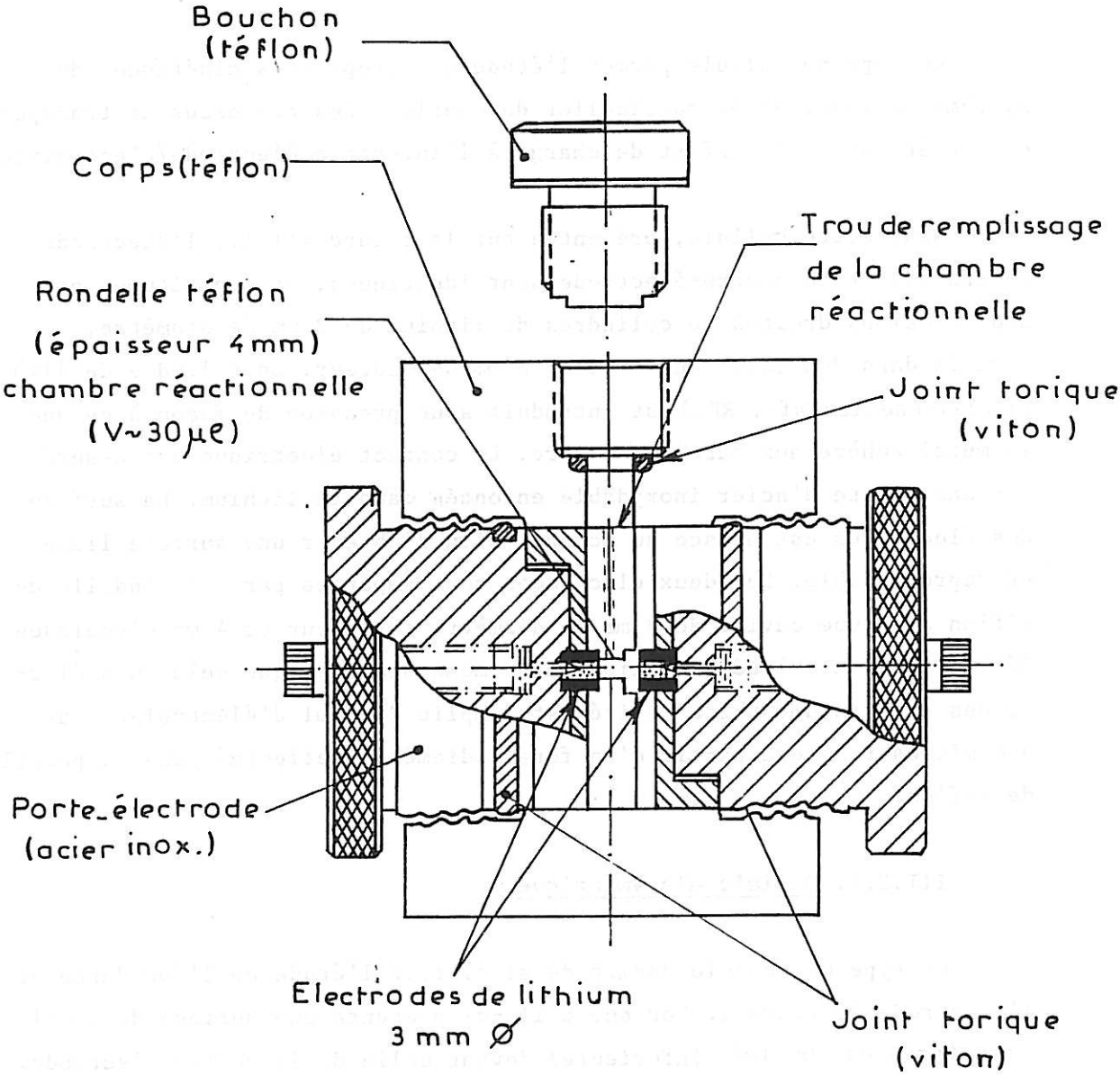


Figure III.1. : Présentation schématique de la cellule symétrique.

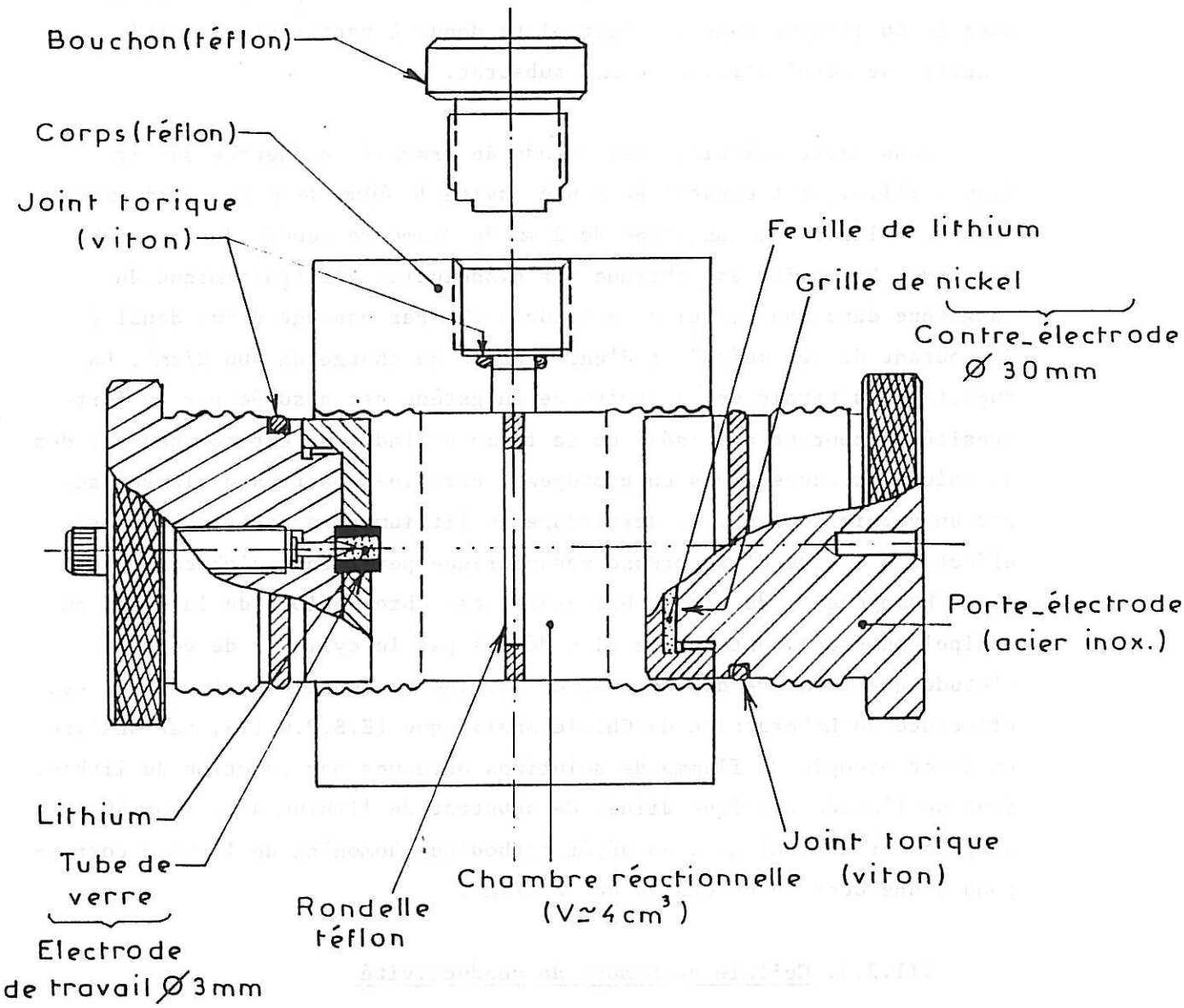


Figure III.2. : Présentation schématique de la cellule dissymétrique.

III.2.3. Cellule de mesure de rendement

La cellule mise au point permet de déterminer le rendement de cyclage du lithium dans un électrolyte donné à partir d'une faible quantité de métal utilisée comme substrat.

Dans cette cellule, l'électrode de travail, présentée sur la figure III.3., est constituée d'une cavité de 40µm de profondeur formée dans un cylindre de tungstène de 2 mm de diamètre soudé dans un tube de verre. La cavité est obtenue par dissolution électrochimique du tungstène dans une solution de soude à 2%, par passage d'une densité de courant de 300 mA/cm^2 et d'une densité de charge de 500 C/cm^2. La rugosité des parois de la cavité de tungstène est assurée par la forte densité de courant utilisée, et sa forme cylindrique est obtenue par des dissolutions successives en protégeant certaines parties de la surface par un vernis isolant. Le sertissage du lithium dans cette cavité est effectué à l'aide d'une presse manométrique permettant d'obtenir une bonne homogénéité du métal. Une cavité est obtenue lors de la coupe au scalpel en s'appuyant sur le plan défini par le cylindre de verre. L'étude quantitative de la masse de lithium contenue dans la cavité est effectuée au Laboratoire de Chimie Analytique (E.S.P.C.I.), par analyse en spectroscopie de flamme de solutions obtenues par réaction du lithium dans de l'acide nitrique dilué. Ce substrat de lithium d'environ 40µm d'épaisseur équivalent à un dépôt cathodique homogène de lithium correspond à une densité de charge de 30 C/cm^2.

III.2.4. Cellule de mesure de conductivité

La valeur de la conductivité des solutions étudiées est déterminée par mesure d'impédance à partir d'une cellule de mesure Tacussel CM 03.55G constituée de deux plaques de platine carrées de 5 mm de côté. La constante de la cellule est déterminée par spectroscopie d'impédance à l'aide d'une solution de KCl de conductivité connue.

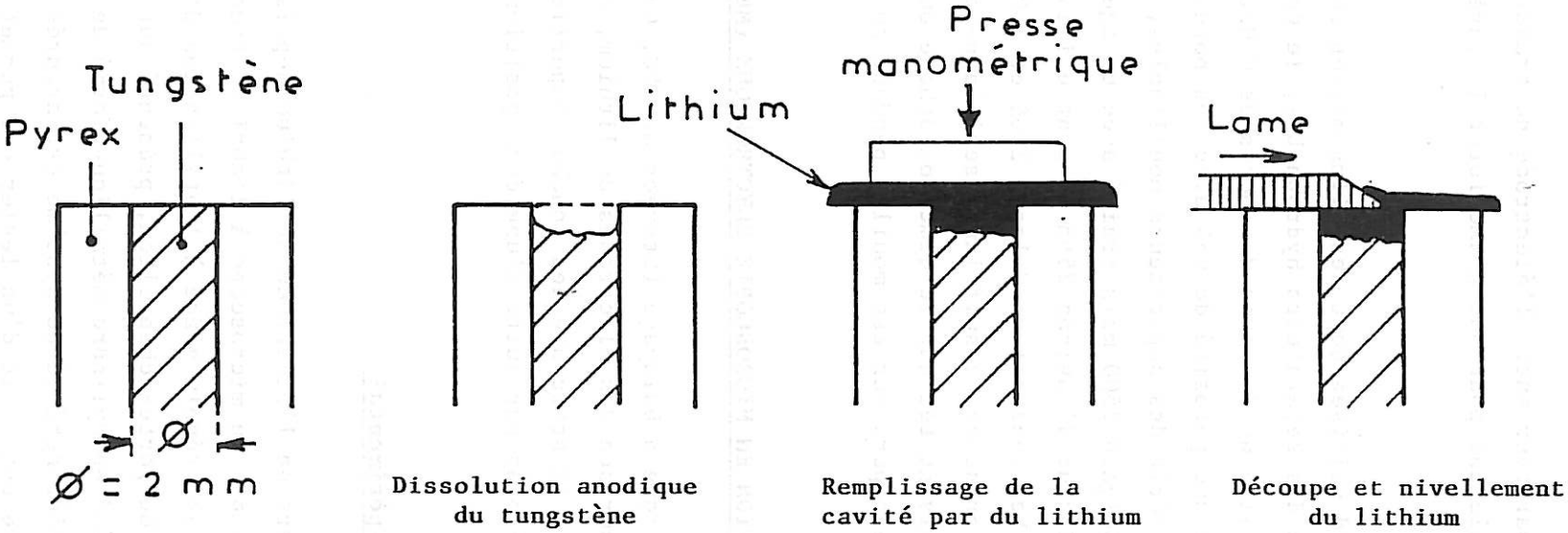


Figure III.3. : Différentes phases de préparation de l'électrode utilisée pour les mesures de rendement.

III.3. UTILISATION DES SEPARATEURS

L'utilisation d'un séparateur entre l'électrode de travail et la contre-électrode a généralement pour but d'améliorer la durée du cyclage.

Les séparateurs Celgard utilisés sont des films microporeux de polypropylène. Dans la série des séparateurs hydrophobes, le Celgard 2400 est caractérisé par une porosité de 38% avec des pores de 0,02µm de diamètre ; le Celgard 2500 a une porosité de 45% avec des pores de 0,04µm de diamètre. Dans la série des séparateurs mouillables, le Celgard 3501 correspond au Celgard 2500 mais traité avec un agent mouillant. Ces séparateurs ont une épaisseur d'environ 25µm et sont utilisés sans autre traitement préalable. Les séparateurs Celgard 2400 et 2500, qui ne peuvent être utilisés en présence de sulfolanne seul (annexe), nécessitent l'emploi d'un cosolvant tel que le diméthoxyéthane ou le dioxolanne, avec lesquels le séparateur est mouillé pendant au moins un mois.

III.4. TECHNIQUES D'OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (Stereoscan 250, Cambridge) permet d'étudier l'état de surface des électrodes de lithium, et en particulier la morphologie et la structure des couches superficielles qui se forment sur ces électrodes par suite d'une décomposition de l'électrolyte organique.

III.4.1. Dispositif expérimental

Le problème du transfert de l'électrode de lithium depuis la boîte à gants jusqu'à la chambre du microscope à l'abri de toute contamination atmosphérique est résolu grâce à l'utilisation d'un dispositif de transport étanche. Ce porte-échantillon, présenté sur la figure III.4a, est constitué d'un cylindre métallique formé de deux parties vissées l'une sur l'autre. L'étanchéité du système est assurée par un joint torique. La partie supérieure est munie d'un levier qui permet le dévissage sous vide du porte-échantillon immobilisé à l'intérieur de la chambre d'observation du microscope, par l'intermédiaire des commandes d'orientation de la platine du microscope électronique.

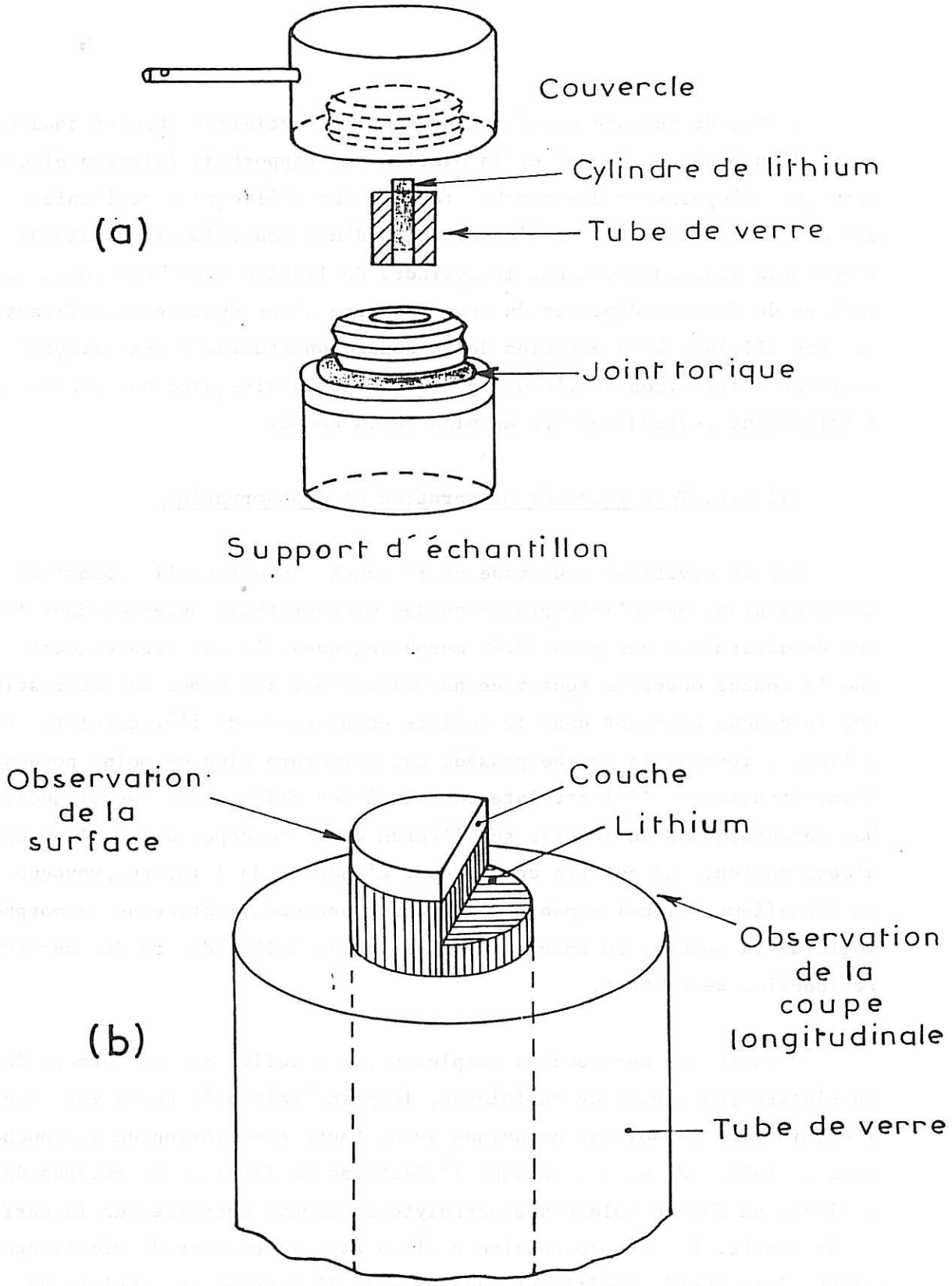


Figure III.4. : Techniques d'observation en microscopie électronique à balayage.

(a) Schéma du porte-échantillon.

(b) Schéma de principe de la mesure de l'épaisseur de la couche.

L'état de surface des électrodes est généralement observé sous un angle d'inclinaison de 45° de la platine par rapport au faisceau électronique. L'épaisseur des couches formées sur l'électrode de lithium est déterminée à partir de l'observation d'une coupe longitudinale de l'ensemble électrode/couche, le cylindre de lithium ayant été poussé à la base de façon à dépasser du tube de verre d'une épaisseur suffisante (figure III.4b). L'observation de la coupe longitudinale est effectuée pour une inclinaison de l'ordre de 85°, c'est-à-dire avec une incidence sensiblement perpendiculaire au plan de la coupe.

III.4.2. Techniques de préparation et d'observation

Les observations sous vide de la couche superficielle posent de nombreux problèmes d'interprétation des micrographies obtenues dans le but de déterminer ses propriétés morphologiques. Il est bien évident que la couche observée sous vide ne possède pas les mêmes caractéristiques que la couche existant dans la cellule en présence de l'électrolyte. Par ailleurs, lorsque la couche possède une structure plus ou moins poreuse, l'infiltration de l'électrolyte conduit à des difficultés spécifiques. Des perturbations de l'image sur l'écran du microscope, durant le temps d'observation, ont pu être constatées. L'énergie du faisceau provoque un échauffement local capable d'entraîner une modification de la morphologie de la couche, ou encore la formation de bulles de gaz due aux traces résiduelles de solvant.

Dans le cas des couches complexes comme celles qui se forment dans un électrolyte à base de sulfolanne, la principale difficulté est liée à l'élimination du solvant organique avant toute observation de la couche superficielle. En effet, lorsque l'électrode de lithium est retirée de la cellule, un faible volume d'électrolyte se trouve entraîné sur la surface de la couche. Le vide secondaire réalisé dans la chambre du microscope s'est alors avéré insuffisant pour obtenir l'évaporation complète du solvant dès que celui-ci est en présence d'un soluté quelconque. Dans ces conditions, la présence de l'électrolyte empêche toute observation de l'état de surface de la couche. Par ailleurs, l'étude de la coupe longitudinale ne peut être effectuée car la présence de l'électrolyte provoque un glissement de la couche lors de sa coupe au scalpel.

Compte tenu de ces difficultés, deux techniques ont été mises au point pour essayer, d'une part d'observer l'état de surface du substrat de lithium sous-jacent par rinçage de l'électrode dans le solvant pur, d'autre part de garantir autant que possible les propriétés de la couche superficielle en limitant le traitement de la couche à une évaporation du solvant sous vide à une température supérieure à la température ambiante.

a) Technique de rinçage de la couche

Si l'électrode de lithium couverte par une couche superficielle fragile est plongée dans le solvant pur, cette couche est partiellement détruite, probablement par dissolution ou par effet mécanique. Dans ces conditions, le rinçage permet seulement d'étudier l'état de surface de l'électrode, et éventuellement les parties les plus cohérentes de la couche superficielle adhérant à la surface, si celle-ci est constituée de façon hétérogène.

b) Technique d'évaporation du solvant

En l'absence de tout rinçage, l'évaporation du solvant est effectuée sous vide primaire dans le sas de la boîte à gants, en maintenant l'électrode à une température de l'ordre de 50°C (pour des températures supérieures, un noircissement de la couche a mis en évidence sa décomposition thermique). Par cette technique, les couches sont apparemment débarassées de tout solvant et l'observation de leur état de surface ne pose plus de difficulté majeure. Une estimation de l'épaisseur de la couche peut alors être obtenue en observant une coupe longitudinale, sachant que la couche et le métal ont des pouvoirs de réflexion électronique très différents. Cette épaisseur peut être quelque peu différente de celle de la couche réelle existant en présence d'électrolyte, compte tenu des variations de volume intervenant lors de son traitement sous vide. Cependant l'estimation de cette épaisseur sera suffisante pour aborder l'étude des propriétés cinétiques de la couche superficielle en fonction de différents paramètres de stockage et de cyclage de l'électrode de lithium.

III.5. TECHNIQUES D'ANALYSE DES COUCHES SUPERFICIELLES

III.5.1. La spectrométrie Raman

L'observation de la surface de l'électrode en spectrométrie Raman a été utilisée pour étudier la composition chimique de la couche. L'effet Raman est dû à un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel. L'écart de fréquence observé entre la radiation excitatrice et les photons diffusés par effet Raman est caractéristique des molécules constituant le milieu matériel. Le spectroscope Raman (DILOR. OMARS 89) est équipé d'un faisceau laser à argon (λ = 514,5 nm). Le faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusée.

III.5.2. La spectroscopie de rayons X émis par le faisceau électronique (MEB)

Le microscope électronique à balayage utilisé est équipé d'un système d'analyse en énergie des rayons X émis sous l'impact des électrons (Tracor Northern TN-1710). Ce dispositif permet de détecter les éléments de numéro atomique supérieur à 10 présents sur la surface de l'électrode ou de la couche superficielle. La localisation et la détermination semi-quantitative des éléments peut être effectuée à l'aide d'une cartographie.

III.6. METHODES D'ETUDE DE LA CINETIQUE D'ELECTRODE

III.6.1. Etude des courbes de polarisation

Le montage utilisé est présenté sur la figure III.5. L'ensemble de la cellule est alimenté par un potentiostat-galvanostat (PRT 100-1X, PRT 10-0,5 Tacussel), qui peut imposer soit la tension soit le courant pendant l'électrolyse.

La courbe de polarisation ou "courbe courant-surtension" est obtenue en utilisant la technique dite de coupure de courant. Cette technique est basée sur le fait que, lors d'une brusque coupure de courant, la chute ohmique s'annule plus rapidement que la surtension électrochimique. La surtension est donc directement mise en évidence par l'évolution de la tension de l'électrode observée à l'aide d'un oscilloscope cathodique au cours du temps de coupure.

L'étude de la courbe de polarisation a été effectuée en modes de polarisation galvanostatique ou potentiostatique. Son tracé a été établi après stabilisation de chaque point de polarisation, dans un domaine compris entre 0 et 10 mA/cm^2 pour la densité de courant, et entre 0 et 250 mV pour la surtension.

III.6.2. Etude des courbes de cyclage

Les opérations de cyclage sont réalisées en mode galvanostatique. Comme le montre la figure III.5., la densité de courant est imposée à l'aide d'un galvanostat piloté par un générateur de signaux carrés (Eurelco ou Exact) qui impose des polarisations anodique et cathodique symétriques avec des fréquences pouvant descendre jusqu'à 10^{-4} Hz (modèle Eurelco) et jusqu'à 10^{-9} Hz (modèle Exact).

Le cyclage des électrodes s'effectue en commençant par une dissolution anodique, si bien que chaque cycle est constitué par une phase de décharge anodique suivie par une phase de charge cathodique. Les conditions de cyclage utilisées sont les suivantes : une densité de courant inférieure ou égale à 10 mA/cm^2 et une densité de charge inférieure ou égale à 20 C/cm^2. Le potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode est enregistré de façon continue sur un enregistreur (Sefram, impédance d'entrée de 20 MΩ). La rupture du cyclage se manifeste par une augmentation brutale du potentiel anodique dont la limite supérieure a été arbitrairement fixée à 1 volt.

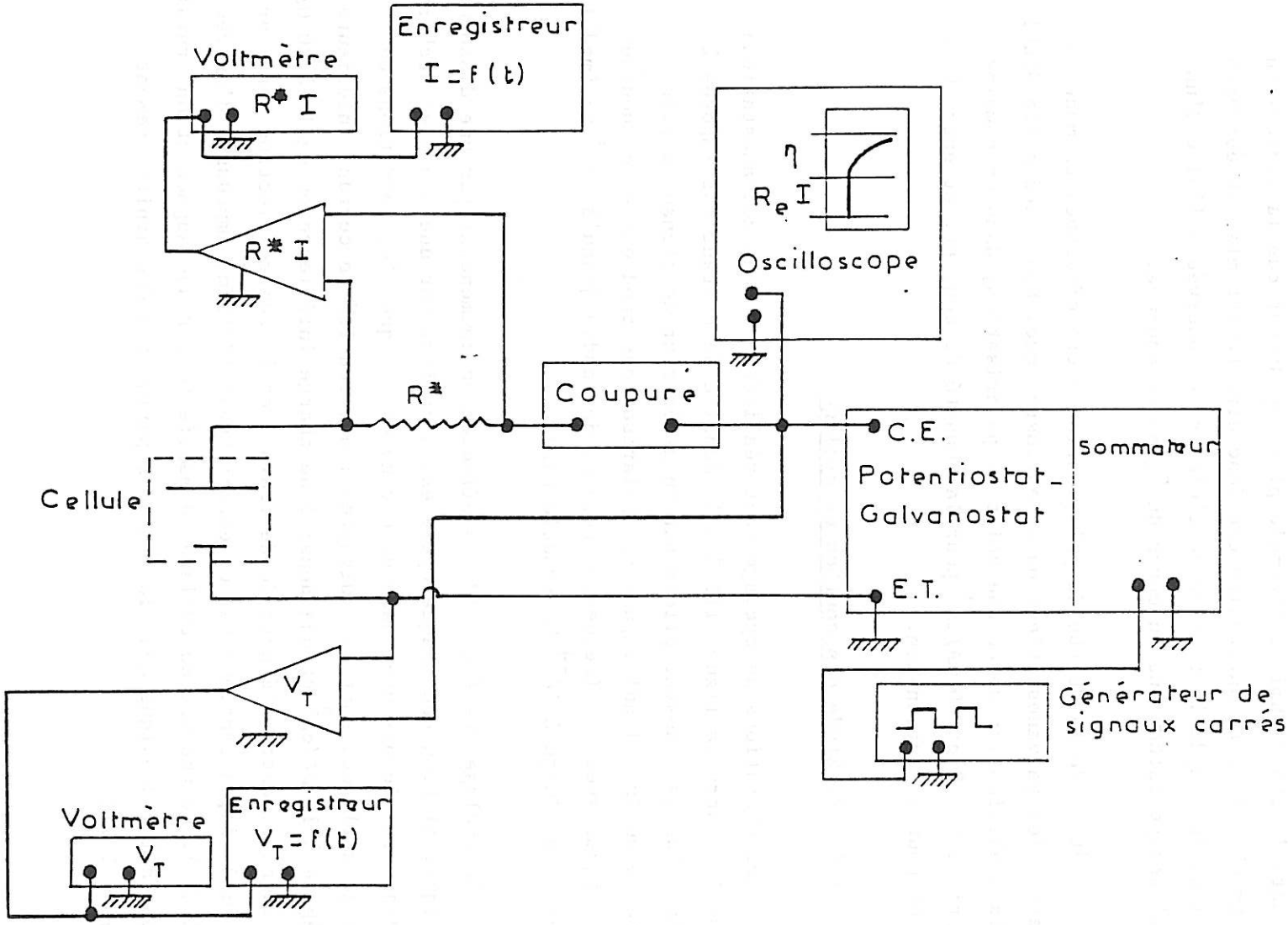


Figure III.5. : Schéma de principe du montage utilisé pour l'étude cinétique.

III.7. METHODES D'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

III.7.1. Principe de mesure

Dans des conditions de polarisation stationnaire correspondant à un point (Io,Eo) de la courbe courant-tension (figure III.6a), on superpose un signal sinusoïdal de fréquence angulaire ω, de faible amplitude ΔE, à la tension Eo imposée par le potentiostat. Au signal de potentiel $\Delta E = \Delta Eo \exp(j\omega.t)$ correspond la réponse en densité de courant $\Delta I = \Delta Io \exp(j\omega.t + \phi)$, où ϕ est l'angle de déphasage caractéristique pour la fréquence angulaire utilisée. L'impédance électrochimique est alors définie par le rapport $Z = \Delta E/\Delta I$ soit $Z = |Z(\omega)| \exp(-j.\phi)$ représenté dans le plan complexe par $Z = R - jG$, pour différentes valeurs de la fréquence $f = \omega/2\pi$. Cette représentation constitue le diagramme d'impédance présenté sur la figure III.6c., où R est la partie réelle ($R = |Z(\omega)| \cos \phi$) et G la partie imaginaire ($G = |Z(\omega)| \sin \phi$).

III.7.2. Dispositif expérimental

Les mesures ont été effectuées à partir du montage représenté sur la figure III.7. Il comprend essentiellement :

- un analyseur de fonction de transfert (Solartron 1174, Schlumberger) fonctionnant dans une large gamme de fréquences (10^6 Hz - 10^{-4} Hz) et permettant le calcul direct des composantes réelle et imaginaire de l'impédance.

- un potentiostat-galvanostat mis au point au laboratoire (CNRS, Gabrielli) à large bande passante et à temps de réponse rapide, équipé de deux amplificateurs différentiels de gain identique pour la mesure de ΔE et ΔI.

- un micro-ordinateur (Apple II) qui commande via un bus IEEE les fonctions de l'analyseur de fonction de transfert (domaine de fréquences, échelonnement des mesures) et recueille les résultats par enregistrement sur disque souple.

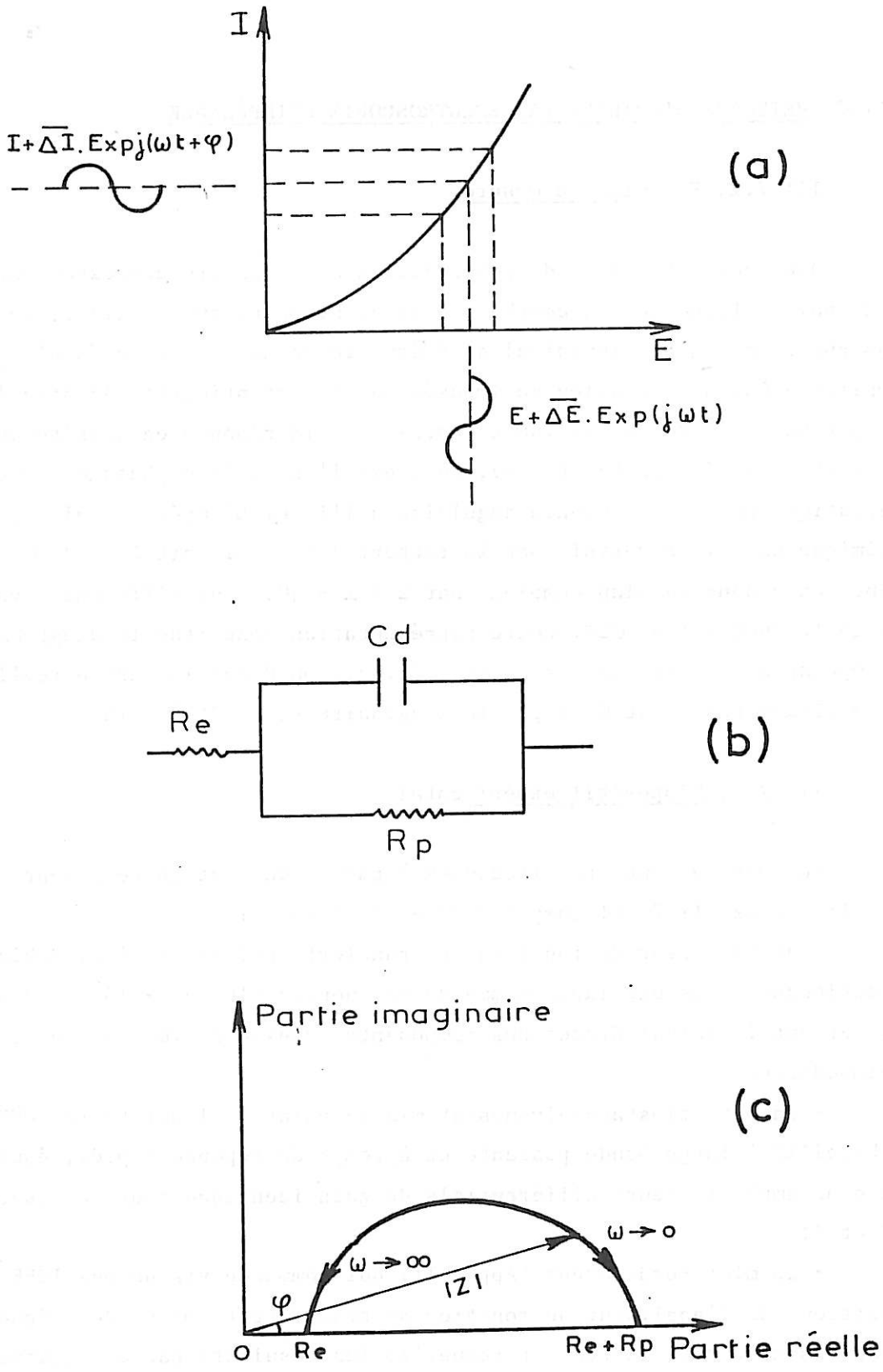


Figure III.6. :

(a) Signal alternatif superposé à une tension continue en un point de polarisation courant/tension.

(b) Circuit électrique équivalent à un système électrode/couche.

(c) Exemple de diagramme d'impédance représenté dans le plan complexe.

Le potentiostat-galvanostat permet d'imposer entre l'électrode de travail et la contre-électrode, le potentiel (Eo + ΔE) ou le courant (Io + ΔI), par l'intermédiaire d'un sommateur. Les amplificateurs différentiels permettent de mesurer entre les électrodes le signal ΔE, et le signal $R_* \Delta I$ aux bornes d'une résistance étalon R_* placée dans le circuit de la contre-électrode. L'analyseur de fonction de transfert reçoit ces deux tensions sur les voies X et Y et les compare au signal de référence donné par le générateur de fréquences. L'analyseur calcule à partir du rapport Y/X les composantes réelle et imaginaire de l'impédance électrochimique. Le traitement des données est effectué à l'aide d'un programme permettant entre autre d'analyser les diagrammes dans le plan complexe et de les tracer automatiquement sur une imprimante.

Les conditions généralement utilisées pour les mesures d'impédance sont les suivantes :

- gamme de fréquences : 5 mHz à 100 kHz, 5 points par décade logarithmique de fréquences, dans l'ordre des fréquences croissantes ;
- mode potentiostatique pour les mesures effectuées au potentiel d'équilibre, et sous polarisation à surtension imposée ;
- mode galvanostatique pour les mesures effectuées sous polarisation à courant imposé ;
- le même mode galvanostatique a été utilisé au cours des opérations de cyclage.

La mesure d'impédance doit être effectuée pour un point de polarisation pratiquement stationnaire tel que l'impédance varie de moins de 5% pendant toute la durée de la mesure. Dans le cas d'une évolution rapide de potentiel souvent constatée dans de mauvaises conditions de cyclage (proches de la rupture du cyclage), la durée de la mesure doit être réduite, ce qui limite l'étude des diagrammes d'impédance à la zone de haute fréquence pour laquelle la condition de stabilité est satisfaite.

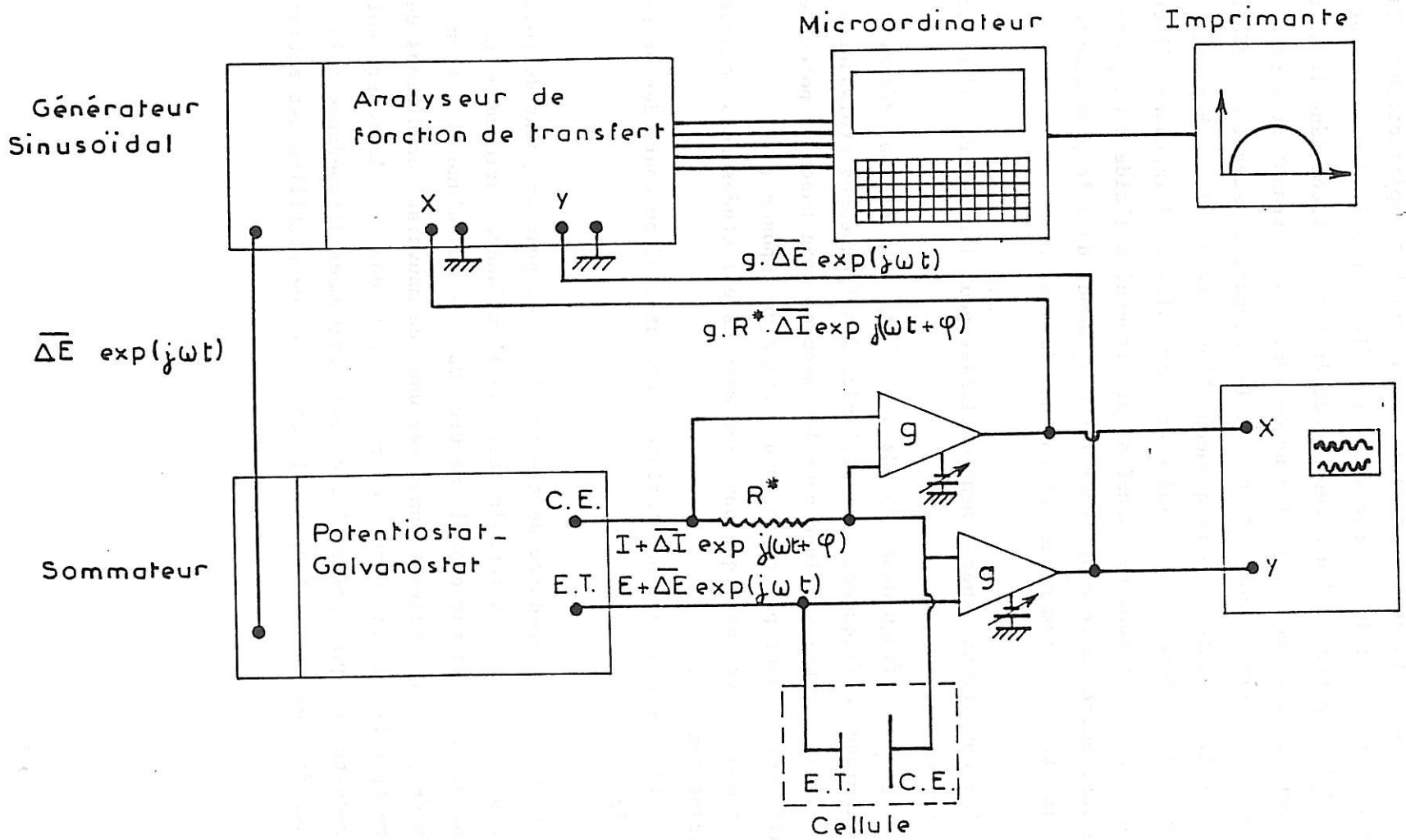


Figure III.7. : Schéma de principe du montage utilisé pour les mesures d'impédance.

CHAPITRE IV

METHODES CLASSIQUES D'ANALYSE

CHAPITRE IV

METHODES CLASSIQUES D'ANALYSE

Les méthodes les plus fréquemment utilisées jusqu'à présent dans la littérature consistent principalement à suivre l'évolution des courbes de polarisation, ainsi que les rendements ou efficacités de cyclage. De telles méthodes qui présentent l'avantage de ne faire appel qu'à un appareillage relativement simple, permettent généralement de classer les électrolytes dans un ordre d'intérêt pratique. Bien que particulièrement longues, elles constituent actuellement une étape nécessaire dans toute mise au point de batteries. Les résultats obtenus par ces méthodes classiques que nous rappelerons dans ce chapitre seront utilisés pour tester la validité des résultats obtenus par des méthodes d'essai plus complexes qui seront présentées dans les chapitres V et VI.

IV.1. COURBES DE POLARISATION ET DE CYCLAGE

Les phénomènes impliqués en cours de polarisation ont été étudiés en mode galvanostatique, les opérations de cyclage étant généralement menées avec un galvanostat pour des raisons pratiques de commodité de détermination des densités de charge. Cette étude a été effectuée dans la cellule dissymétrique décrite au chapitre III, qui fait intervenir un phénomène de convection permettant d'utiliser des densités de courant supérieures à celles qui seraient disponibles dans une cellule symétrique. En conséquence, la détermination des densités de courant utilisables au cours d'opérations de cyclage effectuées dans une cellule industrielle devra tenir compte des différences de géométrie des deux types de cellules. L'emploi de la cellule dissymétrique est cependant à la fois bien adapté aux mesures d'impédance et à une étude comparative des phénomènes intervenant dans les différents électrolytes dans un large domaine de densité de courant.

IV.1.1. Evaluation de la densité de courant limite

La densité de courant limite est déterminée par les propriétés de l'électrolyte et par la géométrie de la cellule. Pour une présentation simplifiée de l'étude, celle-ci est effectuée avec la cellule symétrique et certaines hypothèses simplificatrices ont été utilisées <1> :

- l'électrolyte est un électrolyte binaire préparé sans électrolyte support ;
- le soluté est supposé être entièrement dissocié dans le solvant utilisé ;
- les deux électrodes sont du même métal que le cation présent dans l'électrolyte ;
- le régime de fonctionnement est permanent, la consommation des ions à la cathode étant exactement compensée par leur production à l'anode ;
- les mouvements d'électrolyte par convection naturelle sont supposés négligeables.

La densité de courant totale dans un électrolyte binaire est donnée par l'équation (2.31) du chapitre II :

(4.1) $$i = - z_+.F.D_*.(\partial C_+/\partial x)_{(x=0)} \ / \ (1 - t_+)$$

où D_* est le coefficient de diffusion du soluté, t_+, z_+ et C_+ sont respectivement le nombre de transport, l'électrovalence et la concentration des cations. Sachant que D_* et t_+ sont constants dans un électrolyte binaire, on en déduit que le gradient de concentration est constant lorsque la densité de courant est imposée.

Soit M le nombre de moles de soluté entièrement dissocié présent initialement dans l'électrolyte binaire, la concentration volumique moyenne en cations $\overline{C}_+$ pour une surface d'électrode unité est donnée par :

(4.2) $$\overline{C}_+ = M \ / \ L$$

où L est la distance séparant les deux électrodes.

L'intégration de l'équation (4.1) permet d'écrire :

$$(4.3) \qquad C_+ = - \frac{(1-t_+).i.x}{z_+.F.D_*} + B$$

sachant que le paramètre B est une constante d'intégration déterminée par la condition :

$$(4.4) \qquad M = \overline{C}_+.L = \int_0^L C_+.dx = - \frac{(1-t_+).i.L^2}{2.z_+.F.D_*} + B.L$$

On en déduit simplement :

$$(4.5) \qquad C_+ - \overline{C}_+ = \frac{(1-t_+).i.(x - L/2)}{z_+.F.D_*}$$

dans laquelle $\overline{C}_+$ est constante et déterminée par la concentration initiale du soluté. L'examen de l'équation (4.5) montre que l'accroissement de la densité de courant i aux interfaces électrode/électrolyte s'accompagne d'une diminution concomittante de la concentration C_+ dans le compartiment cathodique ($0 < x < L/2$), et en particulier à la cathode ($x = 0$), où elle présente la valeur la plus faible :

$$(4.6) \qquad C_{+(x=0)} = \overline{C}_+ - \frac{(1-t_+).i.L}{2.z_+.F.D_*}$$

Cet accroissement de la densité de courant ne sera donc plus possible au-delà d'une valeur limite i = iLe pour laquelle la concentration $C_{+(x=0)}$ sera nulle. La densité de courant limite dans l'électrolyte correspondante iLe est alors déduite de l'équation (4.6) par :

$$(4.7) \qquad iLe \,/\, z_+.F = 2.D_*.\overline{C}_+ \,/\, (1-t_+).L$$

ou encore, d'après les équations (2.20), (2.21) et (2.23) du chapitre II, par :

$$(4.8) \qquad iLe \,/\, z_+.F = 2.D_+.(z_- - z_+).\overline{C}_+ \,/\, z_-.L$$

Dans le cas d'un soluté mono-monovalent, la densité de courant limite est définie par l'équation suivante :

$$(4.9) \qquad iLe = 4.F.D_+.C_+ \,/\, L$$

qui correspond donc au flux cathodique de consommation à la cathode et de production à l'anode.

Le coefficient de diffusion du cation peut être déterminé à partir de la conductivité de l'électrolyte et de sa concentration d'après l'équation (2.110) du chapitre II. Dans le cas particulier d'un électrolyte mono-monovalent pour lequel les nombres de transport des cations et des anions seraient égaux ($t_+ = t_- = 0,5$), le coefficient de diffusion du soluté D_* serait égal à chacun des coefficients de diffusion ($D_* = D_+ = D_-$), si bien que :

(4.10) $$D_+ = R.T.K / 2.F^2.C$$

d'où une équation simplifiée pour la densité de courant limite sous la forme :

(4.11) $$iLe = 2.R.T.K / F.L$$

qui ne dépend plus que de la conductivité de l'électrolyte et de la distance entre les électrodes.

Le tableau IV.1 représente les valeurs de la densité de courant limite pour les différents électrolytes utilisés, en fonction de la distance interélectrodes L utilisée dans la cellule symétrique. Ce tableau montre qu'il est nécessaire de réduire cette distance à moins de 1 mm pour obtenir une densité de courant limite supérieure à 1 mA/cm^2.

Dans le cas de la cellule dissymétrique, l'expérience montre que les densités de courant utilisables peuvent être largement supérieures aux densités de courant limites théoriques. Ce fait laisse supposer l'existence d'un important phénomène de convection dans l'électrolyte engendré par un gradient de température entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Electrolyte	C (mole/l)	Ke x 10^3 ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	iLe.L (mA/cm)	iLe (L=4 mm) (mA/cm^2)
$SL/LiAsF_6$	1	2,3	0,12	0,29
	0,5	1,8	0,09	0,22
	0,1	0,6	0,03	0,07
$SL/LiCF_3SO_3$	1	0,7	0,04	0,09
$SL-DME/LiAsF_6$	1	7,1	0,36	0,9
$SL-DX/LiAsF_6$	1	8,2	0,44	1,1

Tableau IV.1. : Détermination de la densité de courant limite dans une cellule symétrique pour les différents électrolytes étudiés.

IV.1.2. Etude des courbes de polarisation

a) Phase de dissolution anodique (décharge)

La figure IV.1. présente l'évolution de la surtension anodique au cours du temps pour différentes densités de courant imposées à l'électrode de lithium dans les deux électrolytes étudiés. Dans le cas de $SL/LiAsF_6$ (figure IV.1a), la surtension se stabilise rapidement puis reste constante pendant plusieurs heures pour des densités de courant inférieures ou égales à 3 mA/cm^2. Pour des densités de courant supérieures, la surtension augmente très rapidement à partir d'une densité de charge limite d'autant plus faible que la densité de courant utilisée est plus grande. Dans le cas de $SL/LiCF_3SO_3$ (figure IV.1b), la surtension ne reste constante que pour des densités de courant inférieures ou égales à 1 mA/cm^2. L'étude a été limitée à l'utilisation de densités de courant de 2 mA/cm^2, l'importance de la chute ohmique devenant excessive au-delà de cette valeur et conduisant à l'emploi de tensions supérieures à celles que l'on peut rencontrer dans le fonctionnement d'un accumulateur.

La figure IV.2a présente les courbes courant-surtension anodique correspondant aux points de polarisation obtenus après un passage d'une densité de charge de 3,6 C/cm^2 pour laquelle l'établissement d'états sensiblement stationnaires est obtenu pour les deux électrolytes étudiés. La comparaison de ces courbes de polarisation met en évidence une importante différence de comportement de l'interface électrode/électrolyte en fonction de la nature des solutés présents dans l'électrolyte.

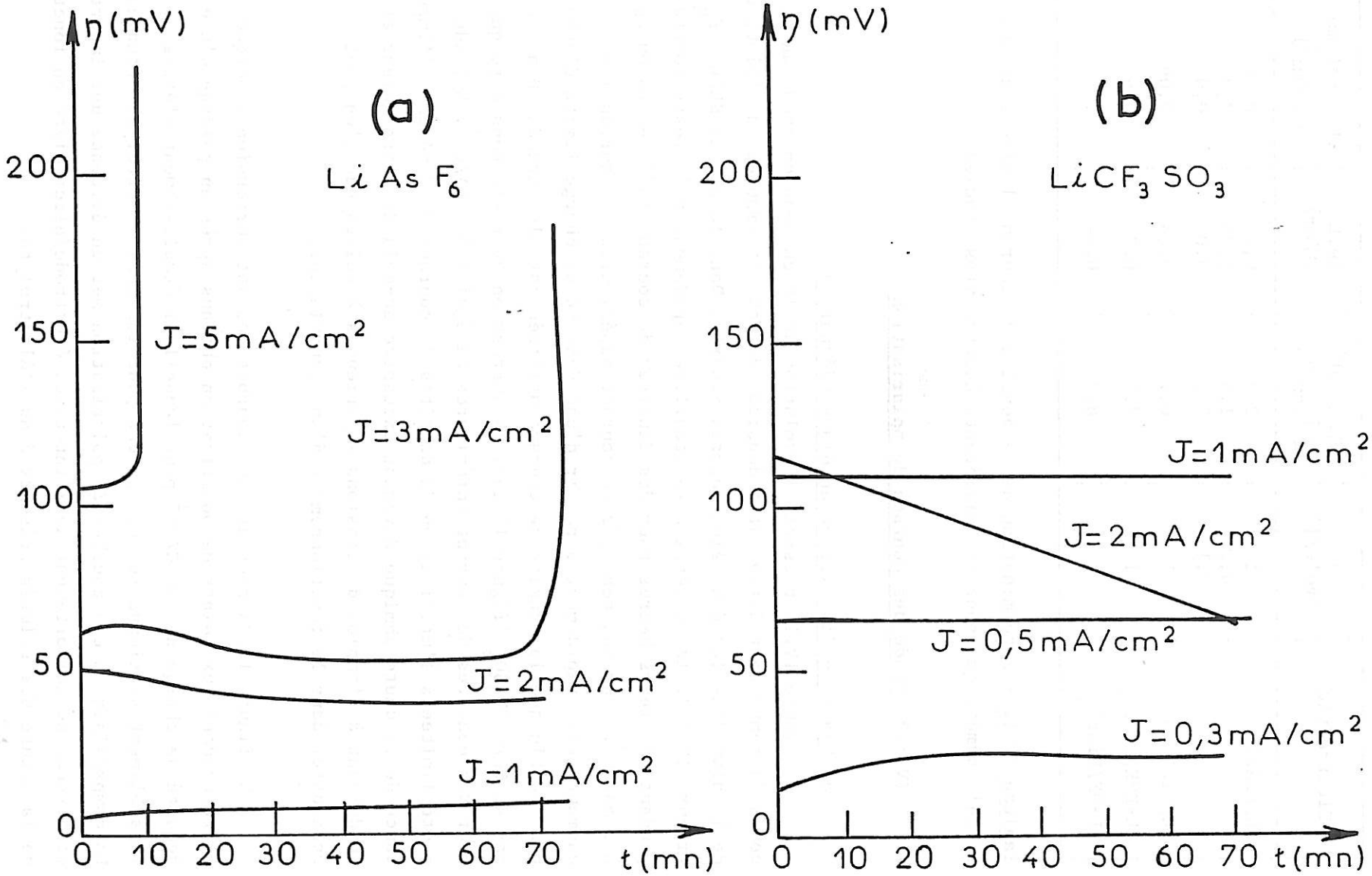


Figure IV.1. : Evolution de la surtension au cours du temps lors de la dissolution anodique en mode galvanostatique, en fonction de la densité de courant imposée, dans les solutions molaires (a) SL/$LiAsF_6$ (b) SL/$LiCF_3SO_3$.

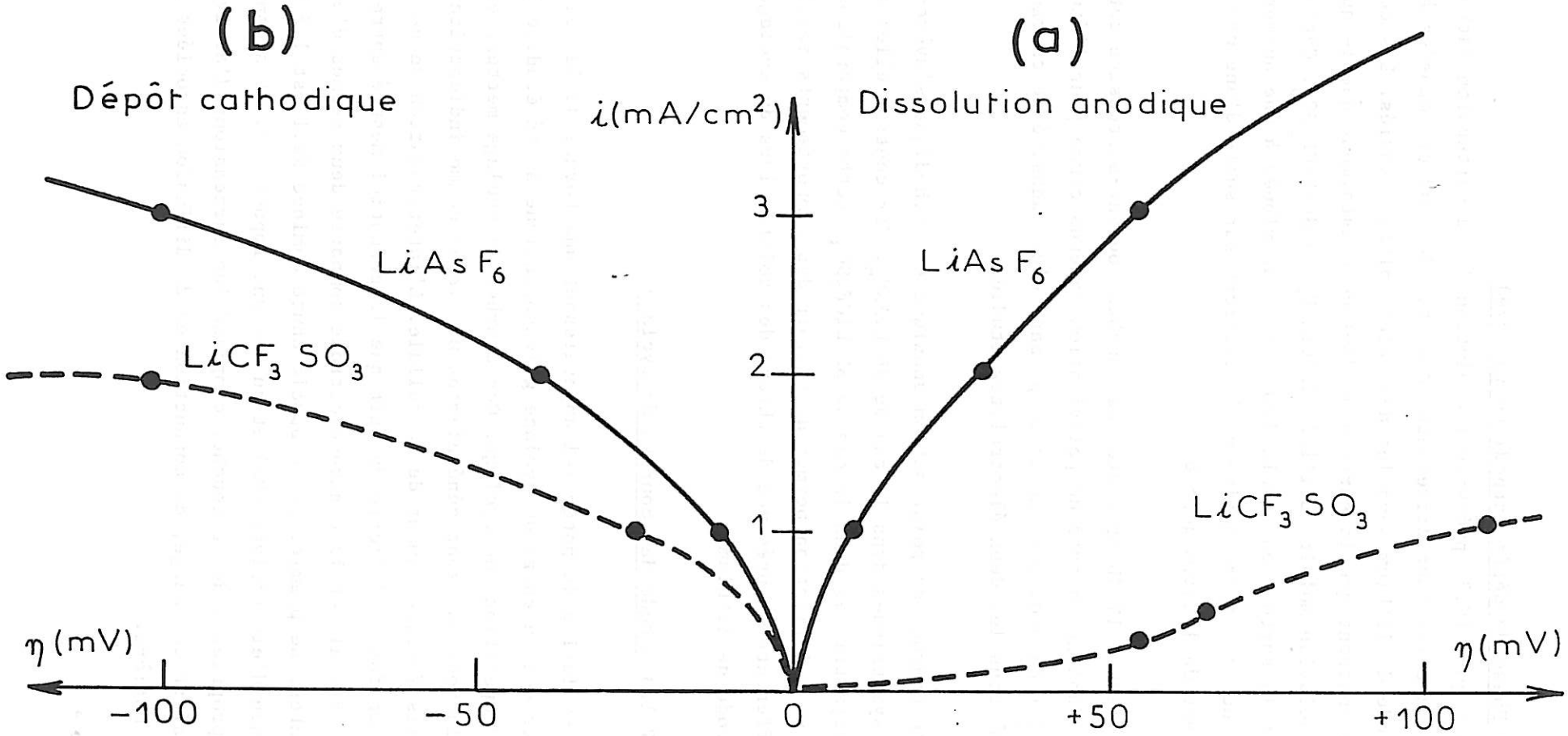


Figure IV.2. : Courbes de polarisation anodique et cathodique en mode galvanostatique dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$.

b) Phase de dépôt cathodique (charge)

La figure IV.3. présente l'évolution de la surtension cathodique au cours du temps pour différentes densités de courant imposées à l'électrode de lithium dans les deux électrolytes étudiés. Les courbes obtenues montrent que la surtension diminue constamment quelle que soit la solution molaire utilisée SL/$LiAsF_6$ ou SL/$LiCF_3SO_3$. Cette diminution de la surtension semble devoir être attribuée à une augmentation continue de la surface active de l'électrode par suite d'une croissance dendritique du lithium déposé.

La figure IV.2b présente les courbes courant-surtension cathodique correspondant aux points de polarisation obtenus comme pour l'étude de la dissolution anodique, après le passage d'une densité de charge de 3,6 C/cm^2 dans les deux électrolytes étudiés.

Les courbes de polarisation anodique et cathodique s'avèrent être presque symétriques dans le cas de SL/$LiAsF_6$. Par contre, elles sont très dissymétriques dans le cas de SL/$LiCF_3SO_3$. Cette comparaison des courbes de polarisation permet de prévoir des comportements spécifiques très différents en présence de chacun des solutés lors du cyclage de l'électrode de lithium.

IV.1.3. Etude des courbes de cyclage

L'évolution du potentiel apparaissant aux bornes de la cellule dissymétrique au cours du cyclage galvanostatique a été étudiée tout au long des opérations de cyclage. Ces courbes de cyclage mettent en évidence des variations qui sont généralement utilisées comme indicatrices du bon ou mauvais fonctionnement de la cellule. L'interprétation de ces variations reste toutefois délicate du fait que le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode comporte deux termes d'origines différentes. Le premier terme appelé chute ohmique Re.I est lié à la résistance d'électrolyte (Re) et au courant imposé (I). Le second terme dû aux propriétés de la couche, comprend les surtensions d'activation liée au transfert de charge, de conduction et de diffusion associées au transport de matière.

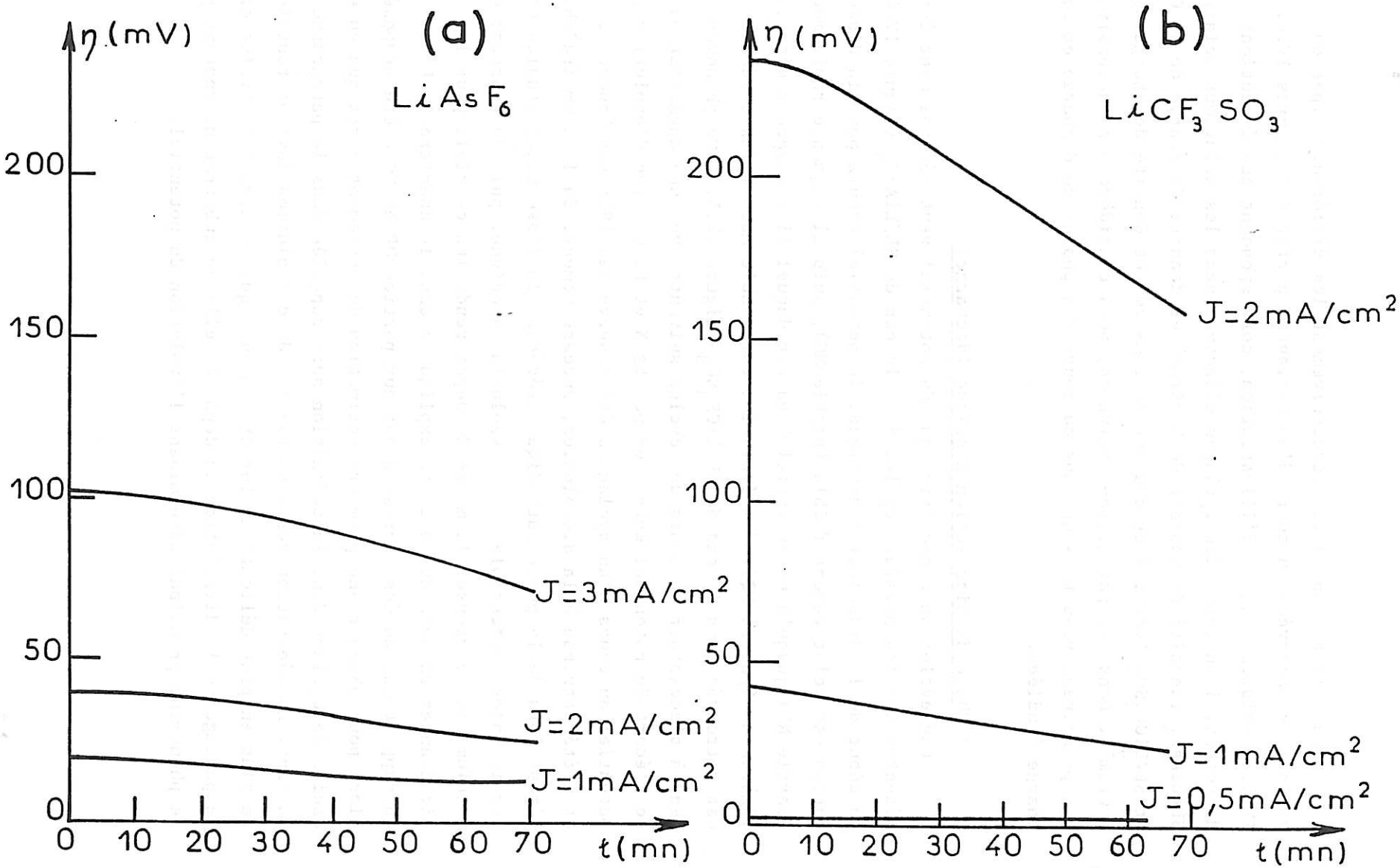


Figure IV.3. : Evolution de la surtension au cours du temps lors du dépôt cathodique en mode galvanostatique, en fonction de la densité de courant imposée, dans les solutions molaires (a) SL/$LiAsF_6$ (b) SL/$LiCF_3SO_3$.

Nous allons considérer successivement les différents types de variations observées au cours d'un cyclage à partir des figures IV.4. et IV.5., choisies à titre d'illustration, correspondant aux évolutions du potentiel au cours des cyclages effectués dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ (densité de courant de 2 mA/cm^2 et densité de charge de 10 C/cm^2) et SL/$LiCF_3SO_3$ (densité de courant de 1 mA/cm^2 et densité de charge de 5 C/cm^2). Dans les paragraphes suivants, nous considèrerons successivement les principaux résultats obtenus au cours des phases de décharge et de charge étudiées.

a) Phase de dissolution anodique (décharge)

Une évolution caractéristique du potentiel peut généralement être détectée dès les premiers cycles dans le cas de SL/$LiAsF_6$ (figure IV.4.). Au début de la dissolution anodique, le potentiel requis pour la dissolution est relativement faible (partie MN), puis il augmente rapidement (partie NP) jusqu'à un potentiel à partir duquel il commence à décroître légèrement (partie PQ). Une évolution comparable mais moins évidente est retrouvée dans le cas de SL/$LiCF_3SO_3$ (figure IV.5.). Ce phénomène tend à s'accentuer au cours des cycles suivants avec une augmentation de l'écart de potentiel entre les points N et P. Ce type d'évolution du potentiel au cours d'un cyclage a été observé dès 1978 par Brummer et al. <2>, et a été attribué à la dissolution, successivement, du lithium fraîchement déposé lors de la phase cathodique précédant la dissolution étudiée et qui serait encore accessible à la dissolution anodique, puis du substrat de lithium pour compenser la masse de dépôt rendu inaccessible pour les différentes raisons qui ont été expliquées dans le chapitre I. L'utilisation du rapport des durées correspondant aux parties MP et MQ a été proposée alors pour obtenir une première estimation du rendement faradique ou efficacité de cyclage dont la définition sera rappelée dans le paragraphe suivant. La séparation des deux régimes de dissolution devient toutefois de plus en plus délicate au fur et à mesure que le nombre de cycles croît, le passage de la dissolution du dépôt à celle du substrat ne restant plus le phénomène principal déterminant l'évolution du potentiel.

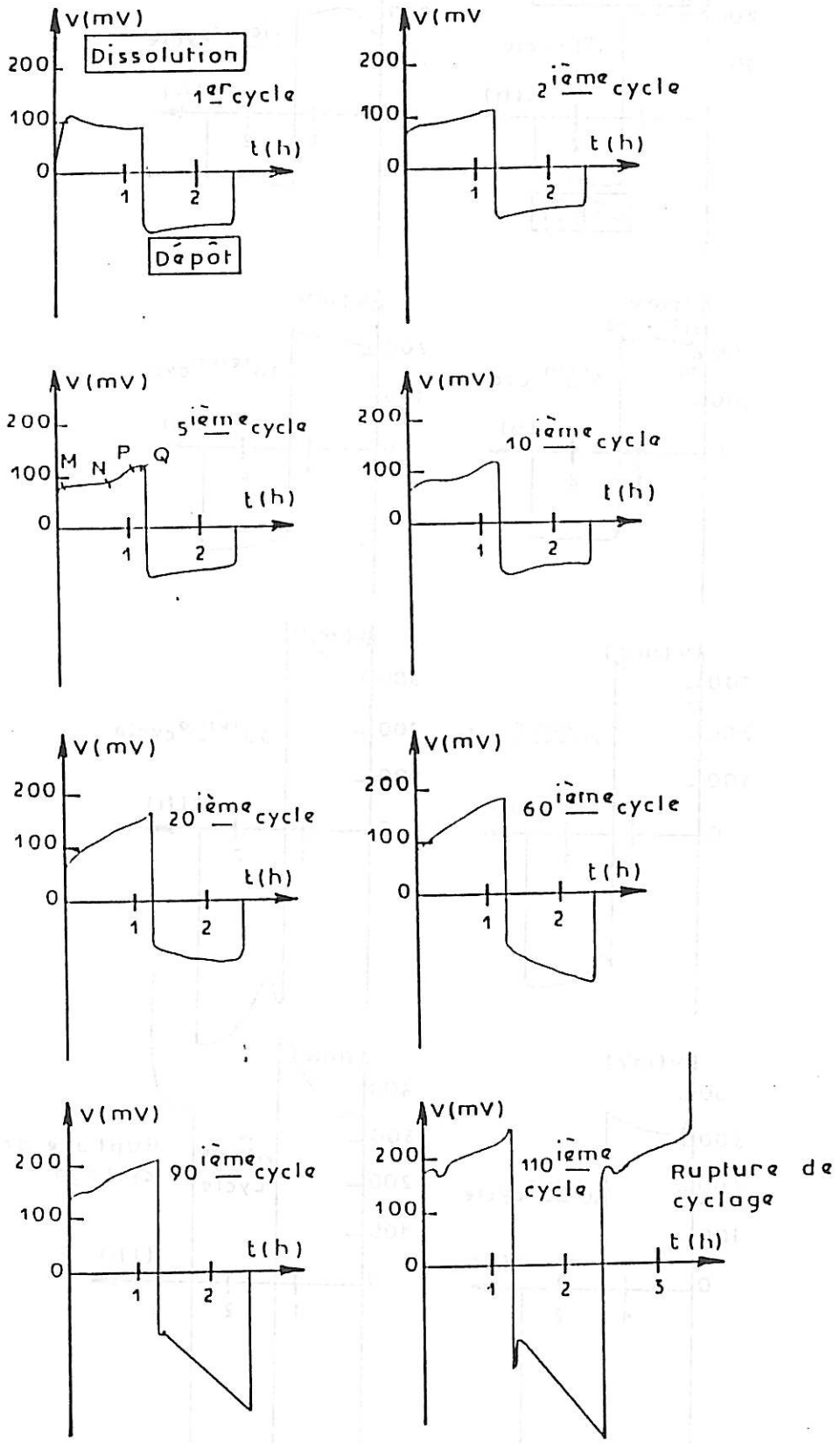


Figure IV.4. : Evolution des courbes de cyclage de l'électrode de lithium dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$.

Conditions de cyclage : $2mA/cm^2$ $10C/cm^2$.

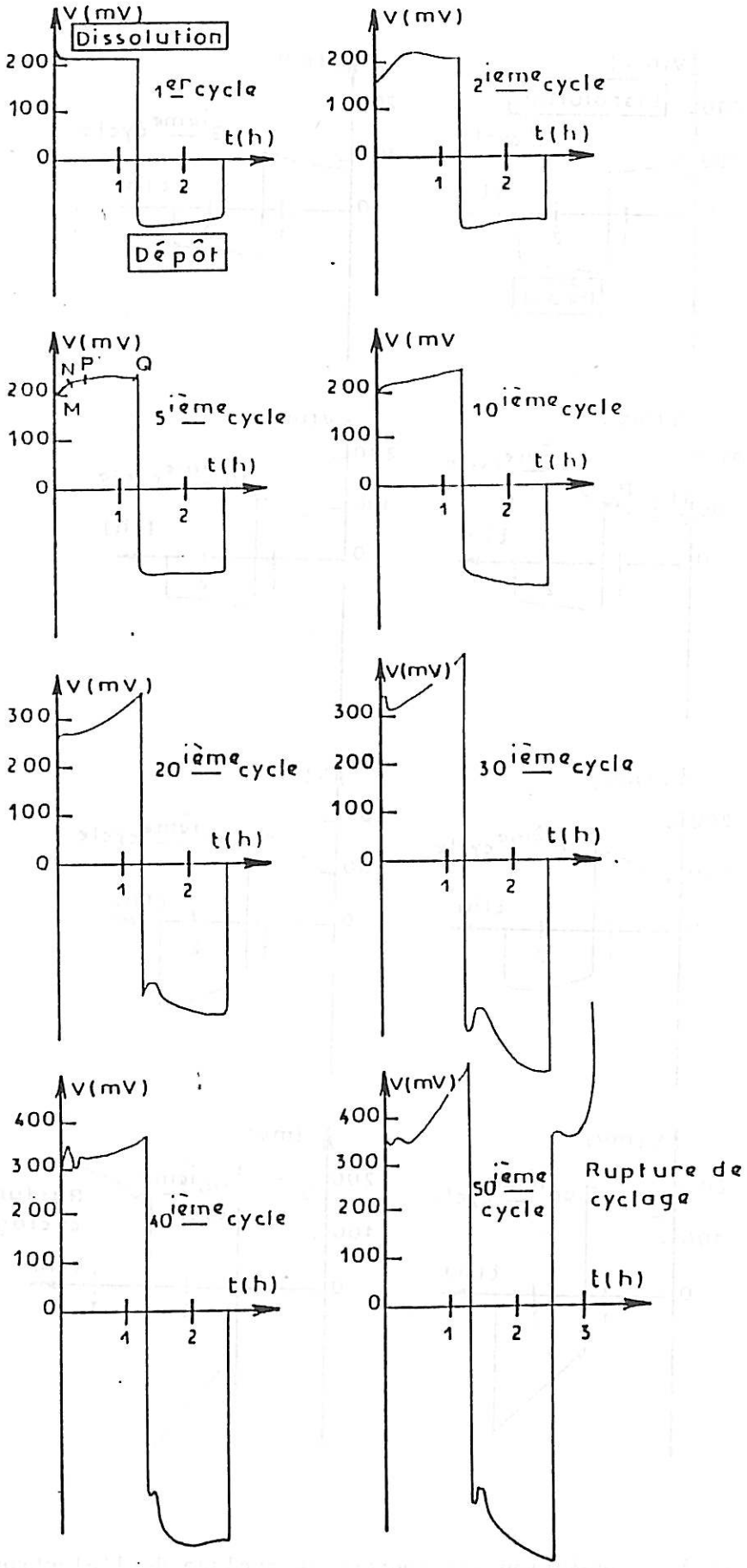


Figure IV.5. : Evolution des courbes de cyclage de l'électrode de lithium dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$.
Conditions de cyclage : 1mA/cm^2 5C/cm^2.

Vers la fin des opérations de cyclage, à partir du 90e cycle pour SL/$LiAsF_6$ (figure IV.4.) et du 30e cycle pour SL/$LiCF_3SO_3$ (figure IV.5.), les courbes de cyclage mettent en évidence la présence d'un maximum suivi d'un minimum puis d'une augmentation du potentiel durant le premier quart de la dissolution ; une augmentation continue intervient ensuite jusqu'à la fin de la dissolution. La rupture du cyclage se manifeste par une augmentation importante du potentiel pouvant intervenir dès le début de la dissolution.

b) Phase de dépôt cathodique (charge)

L'accroissement de surface active dû à la formation d'un dépôt dendritique de lithium se traduit par une diminution importante du potentiel entre les électrodes au cours des premiers cycles. Le potentiel augmente ensuite régulièrement tout au long du cyclage à partir du 20e cycle dans le cas de $LiAsF_6$ (figure IV.4.) et du 10e cycle dans le cas de $LiCF_3SO_3$ (figure IV.5.). Cette inversion du sens de l'évolution du potentiel rend compte des modifications des propriétés de la couche superficielle qui se forme par réaction chimique entre l'électrolyte et le lithium déposé. Cette évolution s'accentue jusqu'à la fin du cyclage avec l'apparition dans les derniers cycles d'une diminution transitoire du potentiel au début de la charge.

IV.2. DEFINITIONS ET METHODES DE MESURE DU RENDEMENT FARADIQUE

IV.2.1. Détermination du rendement ou efficacité par cycle

Deux méthodes de mesure peuvent être utilisées suivant la nature du substrat sur lequel est effectué le dépôt de lithium. Celui-ci peut être soit un substrat inerte (sans possibilité d'alliage) soit un substrat de lithium (ou formant un alliage avec le lithium).

a) Cas d'un substrat inerte

- Etude du premier cycle :

Une charge initiale Q_i de lithium (densité de charge correspondante q_i) est déposée avec une densité de courant i_c sur un substrat inerte. La charge finale Q_f, qui est disponible lors de la dissolution anodique du lithium déposé pour la densité de courant i_d, est déterminée en considérant que la dissolution du dépôt est terminée lorsque le potentiel augmente brusquement et dépasse 1 V. Le rendement E_1 du cycle est défini par le rapport <3,4> :

(4.12) $$E_1 = Q_f / Q_i$$

Le tableau.IV.2. présente les valeurs du rendement du premier cycle mesurées en présence des solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL-DME/$LiAsF_6$ sur des électrodes constituées respectivement par du carbone vitreux et du tungstène. Ce rendement est déterminé dans le cas d'un cyclage symétrique (densité de courant de charge et de décharge identiques $i_c = i_d = i$) par les deux paramètres i et q_i qui sont la densité de courant et la densité de charge initiale. D'une façon générale on constate que le rendement n'atteint jamais des valeurs très élevées quelles que soient les conditions de cyclage utilisées. On retrouve ainsi avec le sulfolanne une constatation habituelle, à savoir que le cyclage du lithium sur un substrat inerte avec une profondeur de décharge de 100% et une charge dépassant 10 C/cm^2 conduit à des rendements dépassant rarement 90%.
Il n'est pas possible, à la lecture de ce tableau, de se prononcer d'une façon définitive sur l'influence de la densité de courant et de la densité de charge sur les rendements. Toutefois, pour des densités de charge relativement faibles (inférieures à 20 C/cm^2) la réduction du temps de contact du dépôt avec l'électrolyte, obtenue en augmentant la vitesse de la dissolution de ce dépôt, conduit à une augmentation du rendement (lignes d et e). La réduction du temps de formation du dépôt ne paraît pas déterminante dans les conditions de l'essai (lignes c et e) ; il semblerait qu'une amélioration de la qualité du dépôt liée à la réduction de la densité de courant compense l'augmentation correspondante du temps de contact de celui-ci avec l'électrolyte. On note enfin, une amélioration du rendement lorsque l'on augmente la densité de charge, tant que celle-ci ne dépasse pas 20 C/cm^2 (lignes c et f et g à i).

- Etude d'un cycle quelconque :

La relation précédente (4.12) proposée pour le premier cycle reste valable pour caractériser un cycle quelconque n :

(4.13) $$E_n = Q_{f,n} / Q_{i,n}$$

$Q_{f,n}$ désignant la charge disponible lors de la dissolution anodique du lithium déposé lors du $n^{ème}$ cycle avec une charge $Q_{i,n}$.

Electrolyte	i_c (mA/cm^2)	q_i (C/cm^2)	i_d (mA/cm^2)	E_1 (%)	
SL/$LiAsF_6$ 1M substrat carbone vitreux	1	10	1	72	(a)
	2	10	2	60	(b)
SL-DME/$LiAsF_6$ 1M substrat tungstène	1	10	2	82	(c)
	10	10	10	90	(d)
	10	10	2	84	(e)
	2	20	2	91	(f)
	2	40	2	80	(g)
	2	80	2	80	(h)
	2	160	2	80	(i)

Tableau IV.2. : Variation du rendement du premier cycle en fonction de différents paramètres dans le cas des électrolytes à base de sulfolanne et de sulfolanne-diméthoxyéthane (1:1).

b) Cas d'un substrat de lithium

L'analyse des courbes de cyclage effectuée dans le précédent paragraphe IV.1.3., a suggéré l'existence de deux types de dissolution au cours de la phase de décharge : le premier type est celui de la dissolution du lithium déposé cathodiquement, le second type est celui de la dissolution du lithium substrat après épuisement du dépôt. L'utilisation du rapport des durées correspondant aux parties MP et MQ a été proposée alors (paragraphe IV.1.3a) pour obtenir une première estimation du rendement faradique ou efficacité de cyclage E_n de chaque cycle :

(4.14) $$E_n = (MP)_n / (MQ)_n$$

n étant le numéro du cycle.

A titre d'exemple, la figure IV.6. présente les valeurs de l'efficacité de chaque cycle E_n ainsi obtenue, dans la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$ tout au long du cyclage réalisé sur un substrat mince de lithium correspondant à une densité de charge initiale de 30 C/cm^2. Pour un cyclage symétrique ($i_c = i_d$) avec une densité de courant de 2 mA/cm^2 et une densité de charge de 10 C/cm^2, ces valeurs sont pratiquement constantes (sauf en début et fin de cyclage). Une valeur du rendement moyen ou efficacité moyenne de cyclage $\overline{E}_n$ peut alors être déterminée à partir des valeurs des rendements de chacun de ces cycles. Cette valeur moyenne est semblable à celle obtenue $\overline{E}_b$ à partir de la méthode présentée dans le prochain paragraphe IV.2.2. (équation (4.23)) confirmant la validité du calcul proposé.

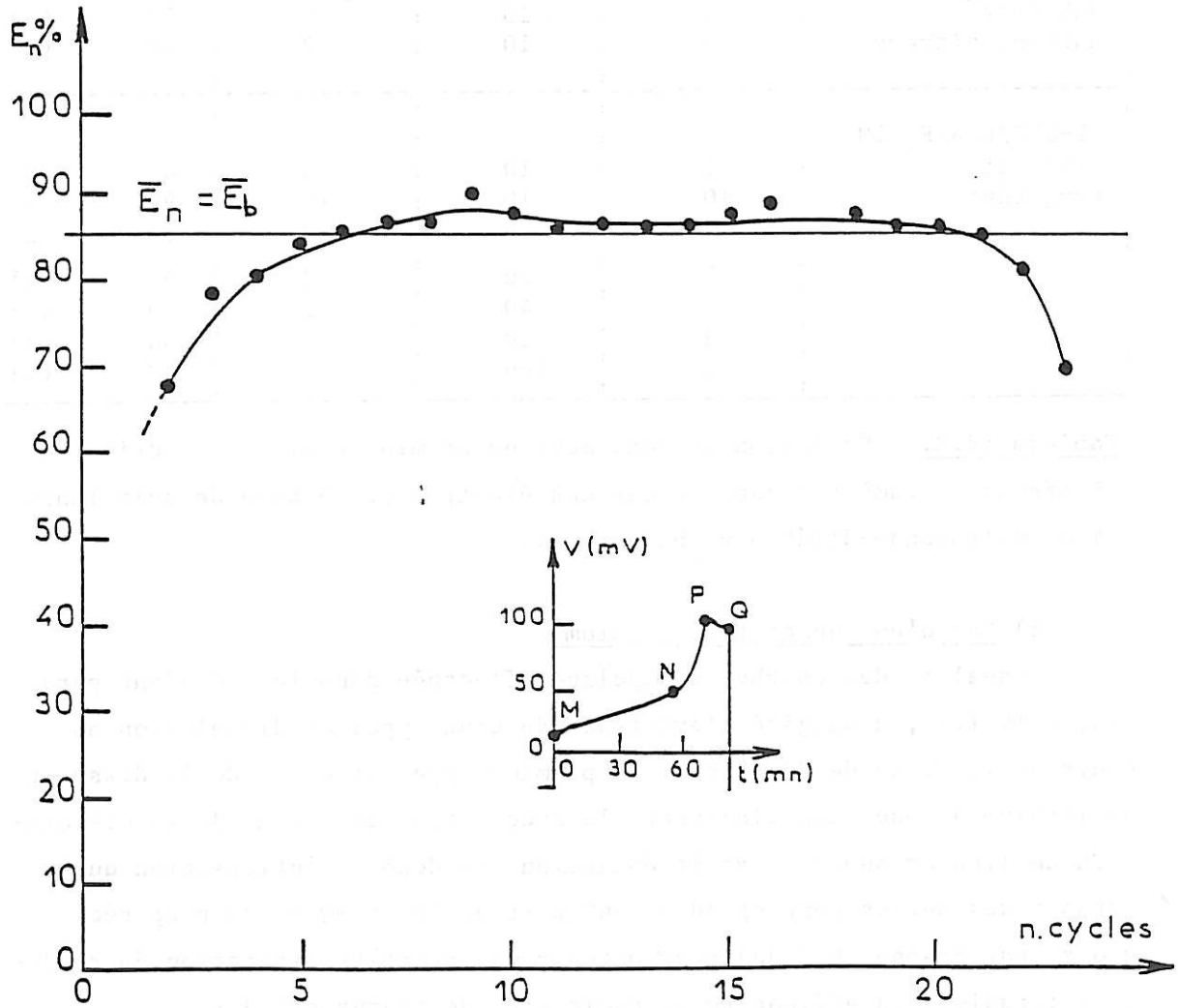


Figure IV.6. : Détermination du rendement faradique sur un substrat mince de lithium dans la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$ 1M. Conditions de cyclage : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.

IV.2.2. Détermination de l'efficacité moyenne de cyclage ($\overline{E}$)

Dans la plupart des cas reportés dans la littérature, le rendement des opérations de cyclage d'une électrode est caractérisé par une valeur unique désignée par rendement ou efficacité moyenne ($\overline{E}$) plutôt que par une description détaillée du rendement de chaque cycle. Cette valeur moyenne prend en compte le comportement de l'ensemble du cyclage jusqu'à la rupture de celui-ci. Deux hypothèses concernant la valeur du rendement de dissolution du lithium déposé par rapport à celle du lithium substrat ont conduit à deux définitions différentes. Dans les deux cas, les cyclages sont effectués à partir d'un substrat mince de lithium, c'est-à-dire à partir d'une masse initiale connue de lithium équivalente à une charge initiale Q_i. Les charges correspondant aux phases de décharge Q_d et de charge Q_c sont égales ($Q = Q_c = Q_d$), et inférieures à Q_i.

a) Première hypothèse

Les rendements de dissolution du substrat et du dépôt sont identiques. Le rendement moyen ou efficacité de cyclage $\overline{E}_a$ est alors défini à partir de l'équation suivante :

$$\overline{E}_a = Q_d / Q_c$$

où Q_d représente la quantité totale d'électricité délivrée au cours des différentes décharges et Q_c représente la quantité totale d'électricité qui aurait pu être fournie si tout le lithium (masse initiale et lithium déposé avec un rendement de 100%) avait pu être utilisé pour les dissolutions anodiques effectuées ensuite avec également un rendement de 100%.

Une difficulté provient de la façon de considérer le dernier cycle, nécessairement incomplet (figure IV.7.) lorsque l'on cherche à établir une relation entre $\overline{E}$ et le nombre de cycles réalisés.

Si l'on ne considère pas la décharge incomplète :

$$\overline{E}_a(n) = n.Q / (n.Q + Q_i) \qquad (4.15)$$

où n représente le nombre de cycles complets.

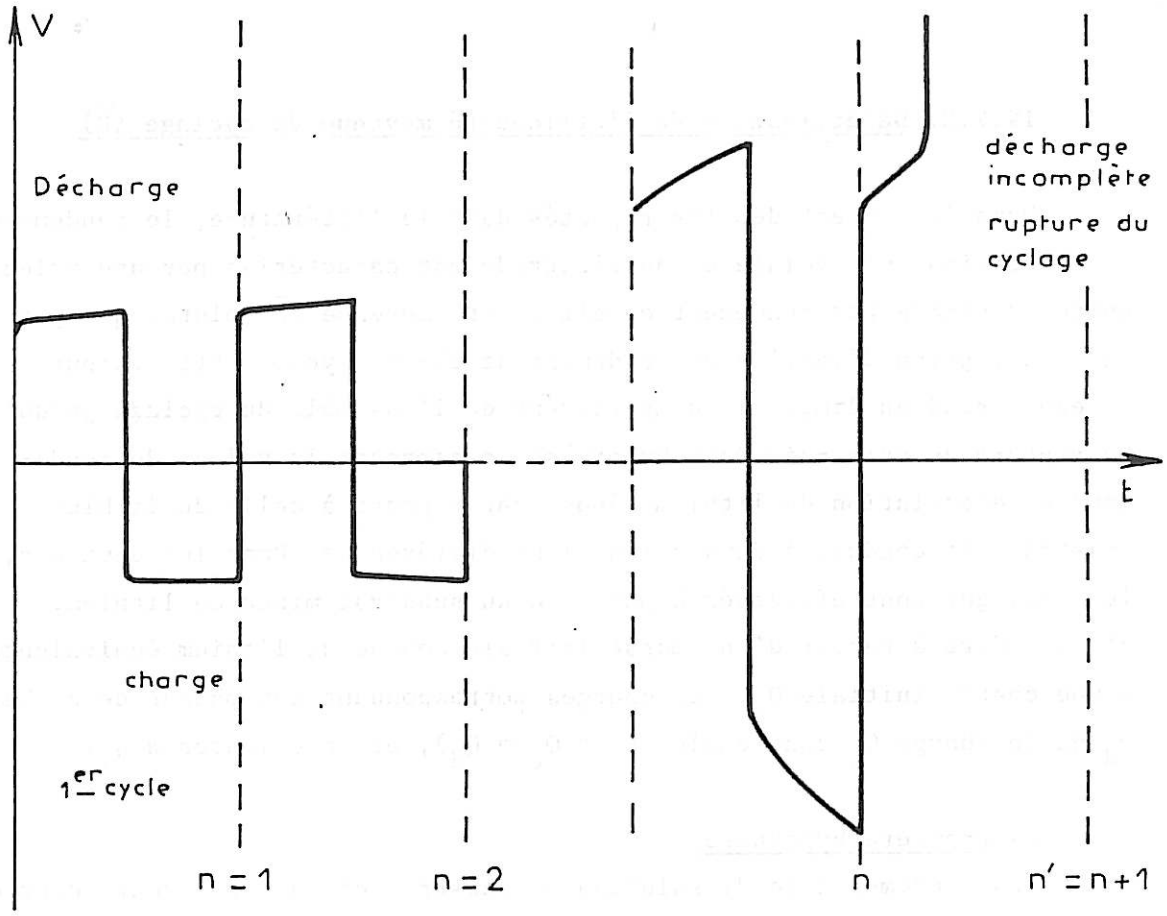


Figure IV.7. : Représentation schématique de l'évolution du potentiel au cours du cyclage du lithium.

Certains auteurs <5> comptent la dernière décharge supposée complète. Dans ce cas la formule du rendement à utiliser devient :

(4.16) $\overline{E}'_a(n) = (n+1).Q \ / \ (n.Q + Q_i)$

ou encore en désignant par n' = n+1 le nombre de décharges, la dernière étant incluse, bien qu'incomplète :

(4.17) $\overline{E}'_a(n') = n'.Q \ / \ \{(n'-1)Q + Q_i\}$

soit

(4.18) $\overline{E}'_a(n') = n'.Q \ / \ (n'.Q + Q_{ex})$

où $Q_{ex} = Q_i - Q_c$ représente l'excès de lithium initialement contenu par l'électrode par rapport à la quantité de lithium cyclée.

Le dernier cycle étant en fait nécessairement incomplet, les formules (4.15) et (4.18) ne sont que des formules approchées. L'emploi de l'une ou l'autre de ces formules ne conduit pas toutefois à des différences notables pour les valeurs calculées lorsque le nombre de cycles est élevé (cas de cyclages d'intérêt pratique). Dans ces conditions on a en effet $n = n' \gg 1$ et :

(4.19) $$\boxed{\overline{E}_a = \overline{E}'_a = 1 / (1 + Q_{ex}/n'.Q)}$$

En effet, $\overline{E}_a / \overline{E}'_a = n / n' = n / n+1$, soit $|\overline{E}_a - \overline{E}'_a| \overline{E} = 1/n$. Dans la suite de cette étude, nous utiliserons cette dernière équation (4.19).

b) Seconde hypothèse

Les rendements de dissolution du substrat ($\overline{E}_s$) et de l'ensemble d'un cycle (dépôt et dissolution) subis par le lithium formé au cours d'un dépôt $\overline{E}_b$, sont différents. L'efficacité moyenne de cyclage du lithium formé cathodiquement $\overline{E}_b$ peut être définie en admettant un rendement de dissolution du substrat égal à l'unité. La quantité d'électricité totale délivrée par l'électrode dans le circuit extérieur est donnée par :

(4.20) $$Q' = n'.Q$$

(la dernière décharge étant comptabilisée). La quantité totale d'électricité fournie à l'électrode par le circuit extérieur est égale à :

(4.21) $$Q'' = n.Q$$

Une partie de cette quantité d'électricité Q' délivrée par l'électrode est due à la masse initiale de lithium ; il lui correspond :

(4.22) $$Q'_s = \overline{E}_s.Q_i = Q_i$$

L'autre partie de la quantité d'électricité Q' délivrée est donnée par la relation :

(4.22') $$Q'_c = \overline{E}_b.Q'' = \overline{E}_b.n.Q$$

Compte tenu des équations (4.20), (4.22) et (4.22'), on a :

$$Q' = n'.Q = Q'_s + Q'_c = Q_i + \overline{E}_b.n.Q$$

d'où

$$\overline{E}_b = (n'.Q - Q_i) / n.Q = (n.Q - Q_{ex}) / n.Q$$

soit

(4.23) $$\boxed{\overline{E}_b = 1 - (Q_{ex} / n.Q)}$$

Une formule analogue peut être établie en fonction de n', comme précédemment, pour représenter le cas où il est préférable de ne pas comptabiliser la dernière décharge <6,7>.

Une autre façon de caractériser l'efficacité de cyclage E consiste à utiliser un coefficient de performance appelé en anglais "Figure Of Merit" (FOM) défini comme étant le rapport de la quantité d'électricité totale délivrée au cours des décharges successives par l'électrode (n'Q) à la quantité d'électricité maximale Q_i qui aurait pu être délivrée par la simple dissolution de la quantité de lithium initiale <8> :

(4.24) $$\boxed{FOM = n'.Q / Q_i}$$

(ou FOM = n.Q/ Q_i si l'on ne tient pas compte de la dernière décharge).

D'après l'équation ci-dessus, on peut remarquer qu'une batterie (générateur secondaire) équivaut à un nombre de piles (générateur primaire) égal à FOM. Concrètement, cette grandeur met en évidence l'intérêt d'utiliser une masse de lithium donnée sous la forme d'une batterie plutôt que sous la forme d'une pile.

Le coefficient de performance est directement lié à l'efficacité moyenne de cyclage $\overline{E}$ par les équations suivantes :

- Cas de la première hypothèse :

(4.25) $$FOM_a = \overline{E}_a / (1 - \overline{E}_a)$$

- Cas de la seconde hypothèse : la définition de la FOM ne faisant par intervenir de façon différente le dépôt et le substrat, celui-ci ne peut être rattaché simplement à $\overline{E}_b$.

$$\overline{E}_b = 1 - Q_{ex} / n.Q = (n'.Q - Q_i) / n.Q$$

si n est élevé,

$$\overline{E}_b = 1 - Q_i / n'.Q = 1 - 1/FOM_b$$

et :

(4.26) $$FOM_b = 1 / (1 - \overline{E}_b)$$

Les deux formules conduisent à des résultats similaires sauf pour des valeurs de E tendant asymptotiquement vers 1.

Le tableau IV.3. donne les valeurs de ces paramètres obtenus lors des cyclages réalisés avec une masse initiale de lithium correspondant à une densité de charge q_i de 30 C/cm^2. Les valeurs des efficacités de cyclage $\overline{E}_a$ et $\overline{E}_b$ sont pratiquement identiques quelles que soient les conditions de cyclage. Des différences d'évaluation sont seulement évidentes lorsque le nombre de cycles réalisables est particulièrement faible (ligne f). Les valeurs de $\overline{E}_a$ (ou $\overline{E}_b$), comprises entre 80 et 90%, et de FOM, comprises entre 4 et 13, sont d'autant plus faibles que les densités de charge et de courant sont plus élevées (lignes b et d, et lignes i à o). Par ailleurs, la présence du séparateur Celgard 2400 se traduit par une réduction de l'efficacité et du coefficient de performance dans les mêmes conditions de cyclage (lignes k et l comparées aux lignes p et q).

L'importance de la quantité de lithium non utilisée dans le processus électrochimique a été estimée dans le tableau IV.3. en assimilant les différents types de processus responsables de ce phénomène à un courant de corrosion chimique de densité moyenne i_* qui peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$(4.27) \qquad \boxed{i_* = i.Q_{ex} / 2n.Q}$$

sachant que la durée de l'expérience est $t = 2Q.n / i$ et que la quantité de lithium consommée par la corrosion et les autres processus intervenant au cours du cyclage est Q_{ex}. Si bien que, compte tenu de l'équation (4.24), on peut encore écrire

$$(4.28) \qquad i_* = (Q_{ex} / 2Q_i)\ (i / FOM)$$

où n représente le nombre de cycles complets, i est la densité de courant et Q la charge imposée au cours du cyclage.

Le tableau IV.3. présente également le nombre N de cycles réalisables dans des conditions semblables mais pour des cyclages effectués avec un substrat massif de lithium. Dans ces conditions, la rupture du cyclage n'intervient que si les propriétés cinétiques de la couche superficielle ne permettent plus le passage du courant imposé. Lorsque le nombre de cycles réalisables est supérieur à 300, les opérations de cyclage (particulièrement longues) ont été volontairement interrompues, mais en indiquant sur le tableau le potentiel V mesuré en fin de dissolution. D'autre part, pour les conditions de cyclage plus favorables (celles ayant conduit à un nombre de cycles supérieur à 300) que celles étudiées précédemment (densité de courant ou densité de charge plus faibles), le nombre de cycles ne peut qu'être supérieur aux nombres précédents (les valeurs sont alors données entre parenthèses, les cyclages étant effectivement interrompus à N = 100 après avoir vérifié que l'accroissement relatif des tensions permettait d'assurer que les conditions étaient effectivement plus favorables).

L'analyse de ce tableau permet de situer l'importance des rôles joués par deux paramètres essentiels des cyclages (densité de courant et densité de charge) dans les électrolytes à base de sulfolanne, et de préciser le rôle joué par la nature du soluté ou du cosolvant associé. Par exemple, dans le cas de SL/$LiAsF_6$, pour une densité de charge de 10 C/cm^2, plus de 300 cycles peuvent être réalisés avec une densité de courant de 1 mA/cm^2 sans même atteindre un potentiel de 150 mV, alors que le seuil critique de 1 V est atteint dès le 110e cycle lorsque la densité de courant est double (lignes b et c). De même, dans le cas de SL-DME/$LiAsF_6$, pour une densité de courant de 2 mA/cm^2, la réduction de la densité de charge de 20 à 10 C/cm^2 entraîne une augmentation du nombre de cycles de 150 à 400 pour un potentiel de fin de dissolution pratiquement équivalent, de l'ordre de 130 mV (lignes i et k).

Ce tableau montre par ailleurs que le nombre de cycles est toujours très faible lorsque la densité de courant est relativement élevée et s'écarte d'autant plus de la valeur de la densité de courant limite calculée dans le paragraphe IV.1.1. pour la cellule symétrique. Par exemple, pour une densité de charge de 10 C/cm^2 et N = 3, la densité de courant maximale (utilisable dans la cellule dissymétrique) est de 3 mA/cm^2 dans le cas de $LiAsF_6$ (ligne a) et de 2 mA/cm^2 dans le cas de $LiCF_3SO_3$ (ligne e). Pour une même densité de charge (10 C/cm^2), la densité de courant doit être respectivement réduite de 2 à 0,3 mA/cm^2 pour obtenir un nombre de cycles proche de 100 avec ces deux électrolytes (lignes b et f).

Le tableau montre, par ailleurs, que le nombre de cycles N est d'autant plus grand que l'efficacité de cyclage et le coefficient de performance FOM sont plus grands. Avec ces électrolytes, plus la corrosion est rapide (efficacité faible) plus la quantité de produits de décomposition accumulée sur l'électrode est importante et tend à bloquer la surface de cette électrode (lignes i à o). Toutefois, une valeur donnée de l'un ou l'autre de ces paramètres reste spécifique de l'électrolyte utilisé et ne permet pas de prévoir le nombre N qui sera obtenu dans les mêmes conditions de cyclage utilisant un autre électrolyte (comparaison des lignes b et k, ou encore des lignes d et m).

En ce qui concerne le rôle du cosolvant, la présence de celui-ci modifie de façon notable la durée de vie du cyclage. Ainsi, l'utilisation du diméthoxyéthane conduit à la formation d'une couche superficielle plus favorable que celle formée en présence de sulfolanne seul, puisqu'elle permet d'effectuer un nombre de cycles à peu près équivalent avec une densité de courant plus élevée (lignes b et k).

La mise en place d'un séparateur Celgard 2400 dans la cellule, n'a pas conduit, dans les conditions d'étude, à une amélioration du nombre de cycles (comparer lignes k et p, ou l et q).

Les résultats obtenus dans le cas de la solution molaire SL/$LiAsF_6$ peuvent être comparés à ceux qui ont été obtenus dans la littérature <9> dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans notre étude (feuille mince de lithium d'une épaisseur de 25µm environ, correspondant à une densité de charge initiale d'environ 30 C/cm^2). Le rendement moyen ou efficacité de cyclage est calculé à partir de l'équation (4.23) définissant $\overline{E}_b$ dans ce chapitre. Différentes études portant sur l'évolution de cette efficacité de cyclage en fonction de la température de cyclage et des conditions de purification du sulfolanne, ont montré que dans tous les cas, les valeurs sont inférieures à celles qui sont présentées sur le tableau IV.3. Par exemple, pour la température de 30°C correspondant à nos mesures, la valeur de $\overline{E}_b$ est seulement de l'ordre de 65% dans les meilleures conditions de purification (distillation en présence d'alumine) pour une densité de courant de 1,4 mA/cm^2 et une densité de charge de 5 C/cm^2 (comparer à la ligne d). La méthode de synthèse du sulfolanne pourrait être à l'origine de ces différences dans les résultats obtenus entre les deux laboratoires. Ces différences pourraient également être liées à la méthode de mesure du rendement. La dissolution hétérogène du lithium au cours du cyclage qui a pu être observée en microscopie électronique à balayage, montre en effet la difficulté d'utiliser la totalité du lithium se trouvant sur le substrat inerte si celui-ci n'adhère pas d'une façon régulière sur l'ensemble de ce substrat. La rugosité du fond de l'électrode de tungstène obtenue par dissolution électrochimique et le fluage du lithium introduits dans notre méthode de remplissage de la cavité de tungstène, sont certainement mieux adaptés à la réalisation d'une bonne adhérence du lithium au support inerte que la technique utilisée dans les travaux de la littérature, et pourraient bien être à l'origine d'une détermination du rendement plus correcte, et par suite de l'obtention de valeurs plus élevées.

Electrolyte	q (C/cm^2)	i (mA/cm^2)	n	$\overline{E}_a$ (%)	$\overline{E}_b$ (%)	FOM	i_* (mA/cm^2)	N	V (mV)	
$SL/LiAsF_6$ 1M	10	3						3	1000	(a)
	10	2	28	90	93	9	0,07	110	1000	(b)
	10	1						>300	150	(c)
	5	1	81	93	94	13	0,03	(>300)	(150)	(d)
$SL/LiCF_3SO_3$ 1M	10	2						3	1000	(e)
	10	0,3	8	82	91	4,7	0,02	90	1000	(f)
	5	1						50	1000	(g)
	2,5	0,5						90	1000	(h)
$SL\text{-}DME/LiAsF_6$ 1M	20	2	22	86	88	5,9	0,12	>150	120	(i)
	10	5	26	87	89	6,7	0,28	100	1000	(j)
	10	2	22	88	91	7,3	0,09	>400	140	(k)
	10	1	23	89	91	7,7	0,05	(>400)	(<140)	(l)
	5	1	69	90	90	8,8	0,05	(>400)	(<140)	(m)
	2	5	155	89	88	7,9	0,29	(>100)	(<950)	(n)
	2	2	266	92	91	11,2	0,09	(>400)	(<140)	(o)
Avec Celgard 2400	10	2	12	78	81	4	0,17	250		(p)
	10	1	14	78	80	4	0,10	(>250)	(<950)	(q)

Tableau IV.3. : Résultats de cyclage obtenus à partir d'un substrat mince et d'un substrat massif de lithium, en fonction de différents paramètres dans tous les électrolytes utilisés.

q : densité de charge ; i : densité de courant ; n : nombre de cycles réalisés à partir d'un substrat mince ; $\overline{E}_a$ et $\overline{E}_b$: efficacités moyennes de cyclage calculées respectivement à partir des équations (4.19) et (4.23) ; FOM : coefficient de performance calculé à partir de l'équation (4.24) ; i_* : densité de courant de corrosion calculée à partir de l'équation (4.27); N : nombre de cycles réalisés à partir d'un substrat massif ; V : différence de potentiel dans la cellule à l'arrêt du cyclage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

<1> F. COEURET et A. STORCK
"Eléments de Génie Electrochimique"
Edition Technique et Documentation, Lavoisier (1984).

<2> R.D. RAUH, T.F. REISE et S.B. BRUMMER
J. Electrochem. Soc., 125, 186 (1978).

<3> R.D. RAUH et S.B. BRUMMER
Electrochimica Acta, 22, 75 (1977).

<4> Y. MATSUDA, M. MORITA et K. HIRAI
J. Electrochem. Soc., 132, 2538 (1985).

<5> M. GARREAU, J. THEVENIN, M. FEKIR et C. SOUTEYRAND
J. of the Lithium Institute, 3, 105 (1981).

<6> J.S. FOOS et J. McVEIGH
J. Electrochem. Soc., 130, 628 (1983).

<7> J.L. GOLDMAN, R.M. MANK, J.H. YOUNG et V.R. KOCH
J. Electrochem. Soc., 127, 1461 (1980).

<8> G.H. NEWMAN
Proceedings of the Workshop on Lithium Non Aqueous Battery Electrochemistry, Cleveland, 80-7, 143 (1980).
The Electrochemical Soc. Inc.

<9> J.S. FOOS, L.S. REMBETSY et S.B. BRUMMER
Final Report, EIC Laboratories, Inc., Massachussetts (1984).

CHAPITRE V

CARACTERISATION DES PROPRIETES DES COUCHES SUPERFICIELLES AU COURS DU STOCKAGE DU LITHIUM

CHAPITRE V

CARACTERISATION DES PROPRIETES DES COUCHES SUPERFICIELLES AU COURS DU STOCKAGE DU LITHIUM

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés des couches superficielles formées sur les électrodes de lithium au cours du stockage dans différents électrolytes à base de sulfolanne, en présence des solutés $LiAsF_6$ et $LiCF_3SO_3$. D'autre part, le sulfolanne étant généralement utilisé avec différents cosolvants afin de diminuer sa viscosité, l'influence de cosolvants tels que le 1,2-diméthoxyéthane (DME) et le 1,3-dioxolanne (DX), a été étudiée sur les propriétés des couches superficielles formées au cours du stockage dans le cas des solutions molaires avec le soluté $LiAsF_6$. Parmi les autres paramètres pouvant influencer les propriétés de ces couches, nous avons étudié les conditions de préparation de l'électrode, la durée du stockage, la concentration et la nature du soluté dans l'électrolyte.

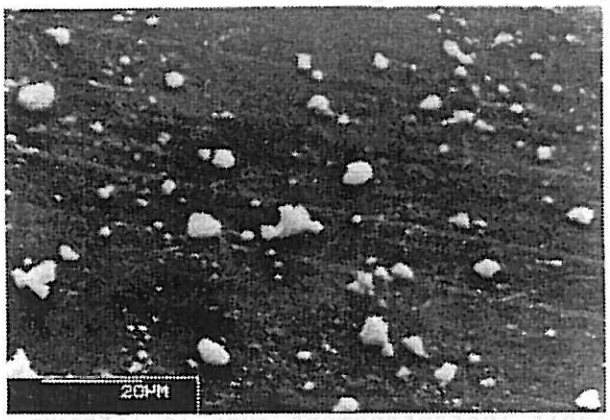
V.1. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES

Les couches sont observées à partir des techniques décrites dans le chapitre III. Il est à rappeler que la technique d'évaporation du solvant sans rinçage préalable permet d'examiner l'état de surface des couches et d'estimer leur épaisseur par coupe longitudinale. Par contre, la technique de rinçage de l'électrode permet de révéler la partie la plus cohérente de la couche qui se trouve en contact avec le lithium, la partie la plus hétérogène et donc la plus fragile de la couche, qui se trouve en présence de l'électrolyte, étant éliminée dans de telles conditions.

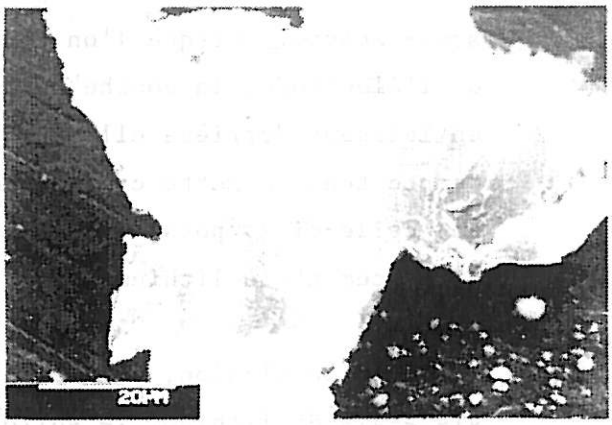
V.1.1. Etude des couches formées dans le solvant seul

L'observation à l'oeil nu de la surface d'une électrode de lithium coupée au scalpel, montre que la majeure partie de sa surface conserve son aspect métallique brillant même après plusieurs semaines de stockage. Cette observation est en accord avec les résultats décrits dans les travaux de la littérature. Le sulfolanne satisfait donc au critère généralement retenu pour pouvoir dire d'un solvant qu'il est stable vis-à-vis du lithium.

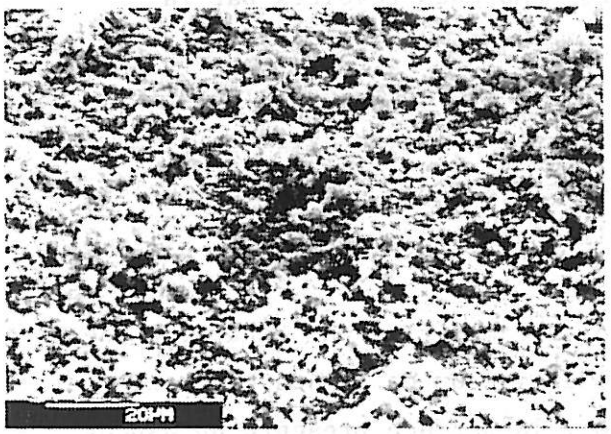
Cependant, l'observation au microscope électronique à balayage d'une électrode de lithium montre que cet aspect brillant n'est pas la manifestation des propriétés de réflexion spéculaire d'une surface de métal nue. Comme le montre la planche V.1a, la surface du lithium est en fait recouverte par une couche sur laquelle sont dispersés quelques agglomérats. La formation de cette couche semble intervenir de façon instantanée, puisqu'elle est même observée après quelques minutes seulement d'immersion dans le solvant pur. La faible épaisseur de l'ordre du micron de cette couche permet d'observer encore les traces de la coupe au scalpel de l'électrode de lithium. La présence des agrégats ne peut être attribuée à la présence de la couche de contamination atmosphérique qui se forme après la coupe dans l'atmosphère de la boîte à gants, ces agrégats n'apparaissant que lorsque le lithium a été mis en contact avec l'électrolyte. La couche de décomposition de l'électrolyte, qui possède une structure peu conductrice, est détectée par son faible pouvoir d'émission électronique se manifestant par un phénomène de surbrillance de l'image. La formation des agglomérats précédemment observés est due aux parties les plus fines de la couche (planche V.1b) qui peuvent se déformer sous le faisceau électronique.



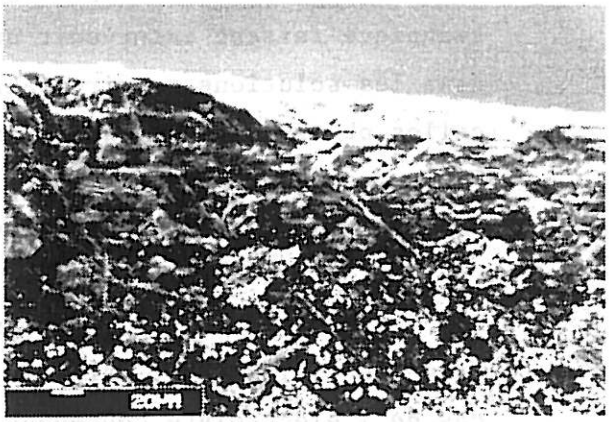
(a) état de surface
juste après immersion



(b) état de surface
juste après immersion



(c) état de surface après 20 jours



(d) coupe longitudinale
après 20 jours

Planche V.1. : Morphologie de l'électrode de lithium après stockage dans le sulfolanne.

Après 3 semaines de stockage, la couche présente un aspect très hétérogène (planche V.1c) mettant en évidence une poursuite de la corrosion chimique du lithium par le solvant. La surface de l'électrode est entièrement recouverte par des agglomérats émergeant de la couche sous-jacente. Lorsque l'on tente d'effectuer une coupe longitudinale de l'électrode, la couche se déchire et est entraînée par le scalpel en laissant derrière elle une traînée de petits agglomérats (planche V.1d). Compte tenu de cette croissance continue de la couche, on peut conclure que celle-ci ne possède pas les propriétés suffisantes pour protéger efficacement le lithium contre la poursuite de la corrosion.

En conclusion, malgré sa réputation de grande stabilité chimique vis-à-vis du lithium, le sulfolanne réagit instantanément avec le lithium, comme le font tous les autres solvants étudiés jusqu'à présent.

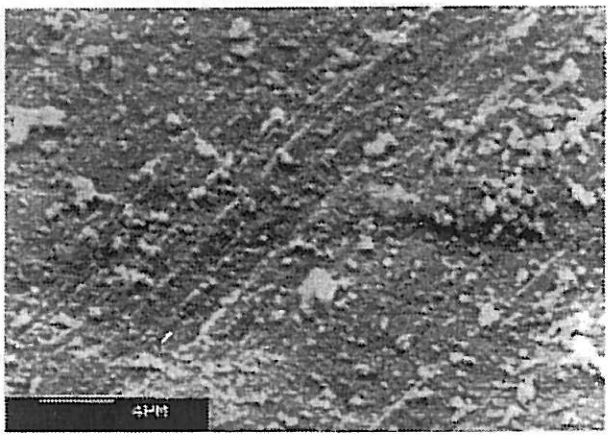
V.1.2. Etude des couches formées dans différents électrolytes

Les propriétés morphologiques des membranes révélées par la technique faisant intervenir un rinçage des électrodes après stockage dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$ sont similaires à celles observées en présence du solvant seul (planches V.2a et V.3a). Elles possèdent un caractère plastique et élastique semblable à celui des couches précédemment observées (planches V.2e et V.3e).

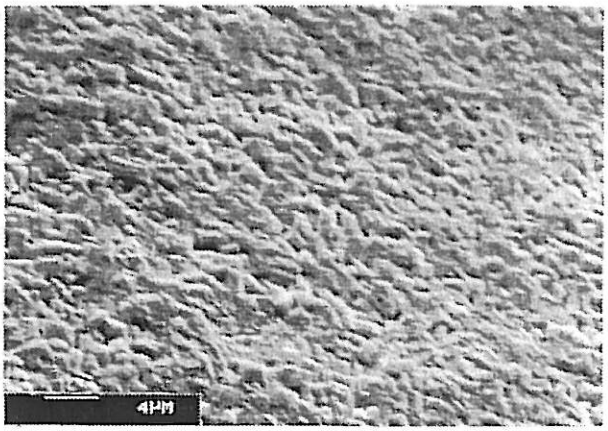
La présence du soluté dans le solvant modifie, par contre, d'une façon déterminante la morphologie et l'épaisseur de la couche. Dans le cas de l'électrolyte contenant $LiCF_3SO_3$, la surface présente un aspect plus hétérogène dès les premiers jours de stockage (planche V.3b) que celui observé dans le cas de l'électrolyte contenant $LiAsF_6$ (planche V.2b). Cette différence se retrouve après un mois de stockage (planches V.2d et V.3d). Dans ce dernier cas, la présence d'excroissances sur la couche (planche V.2c) laisse supposer la formation d'un milieu essentiellement poreux. Par ailleurs, l'examen de la coupe longitudinale présentée sur les planches V.2f et V.3f, tend à confirmer que la couche présente une structure plus ou moins stratifiée.

Après rinçage

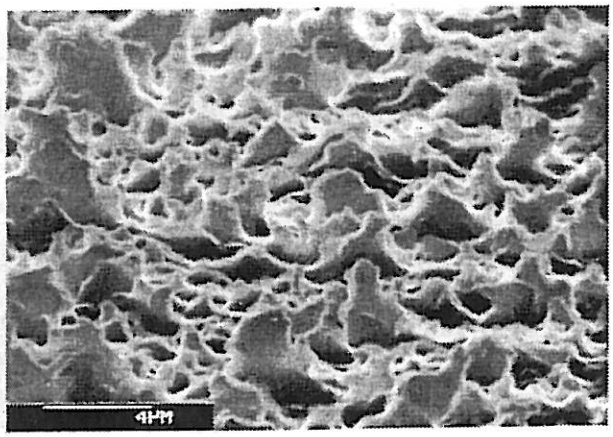
Sans rinçage



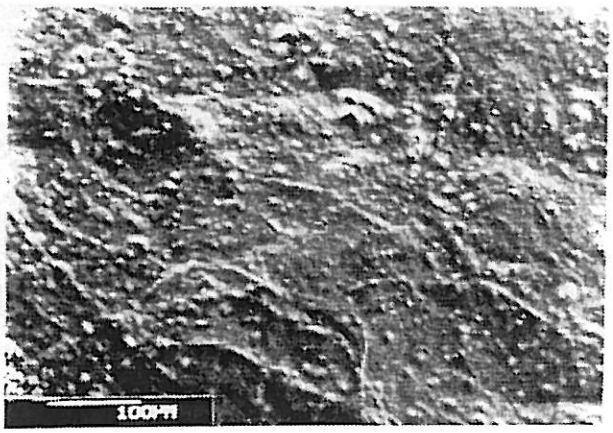
(a) état de surface après 2 jours



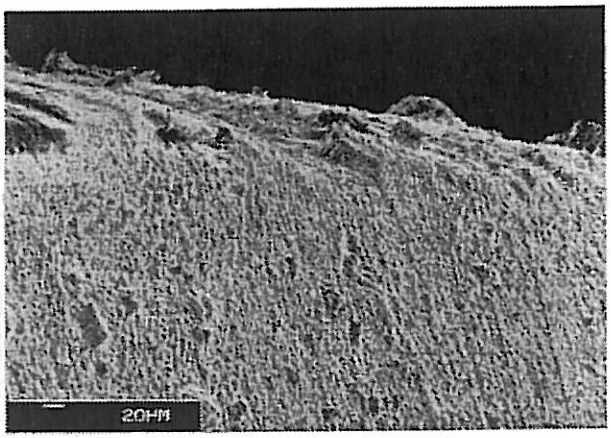
(b) état de surface après 1 jour



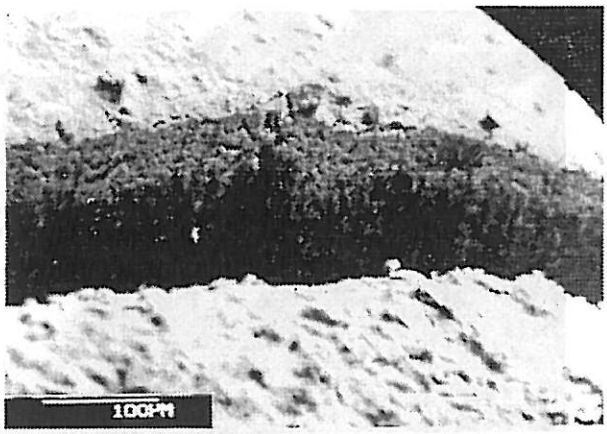
(c) état de surface après 13 jours



(d) état de surface après 1 mois



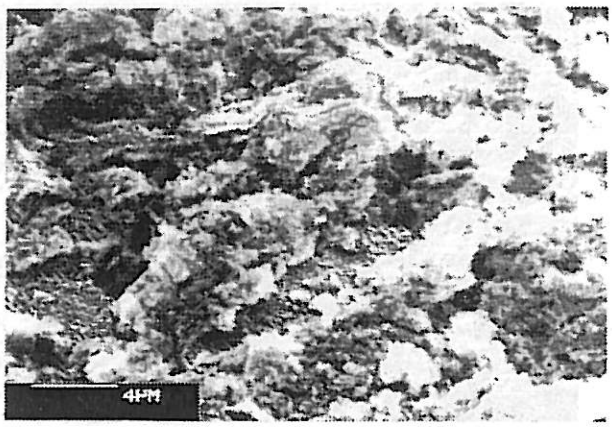
(e) coupe longitudinale après 1 mois



(f) coupe longitudinale après 1 mois

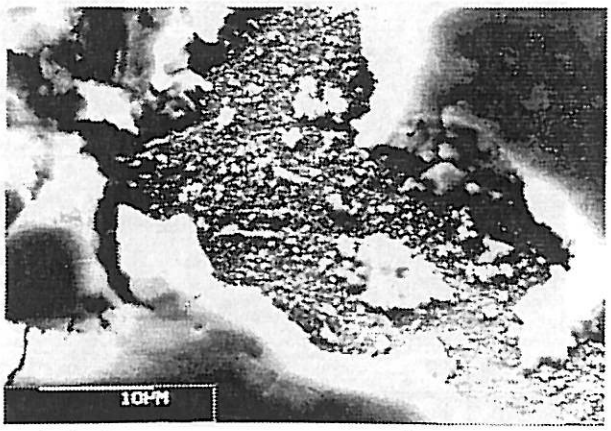
<u>Planche V.2.</u> : Morphologie de l'électrode de lithium après stockage dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$.

Après rinçage

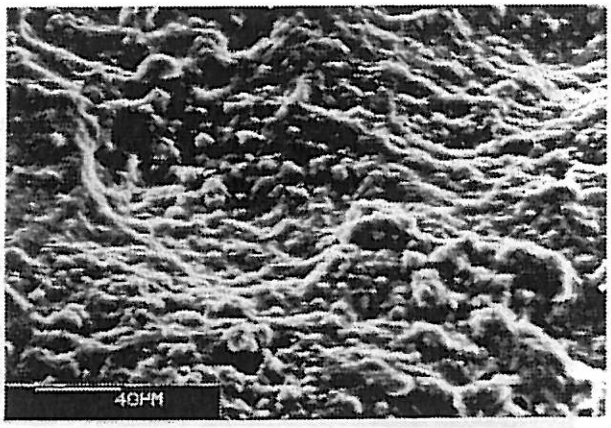


(a) état de surface après 2 jours

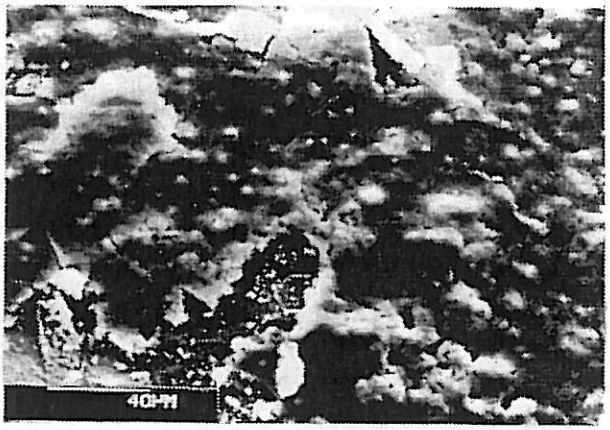
Sans rinçage



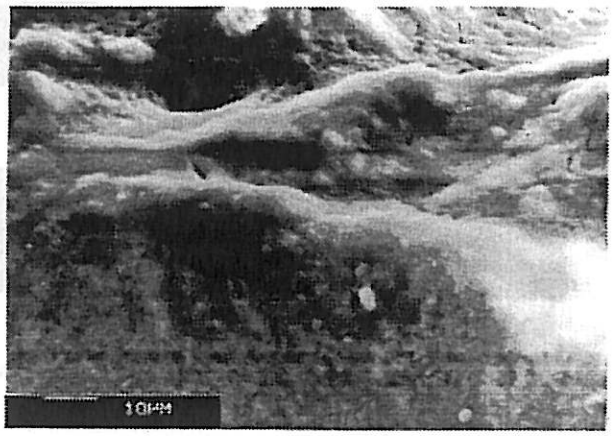
(b) état de surface après 2 jours



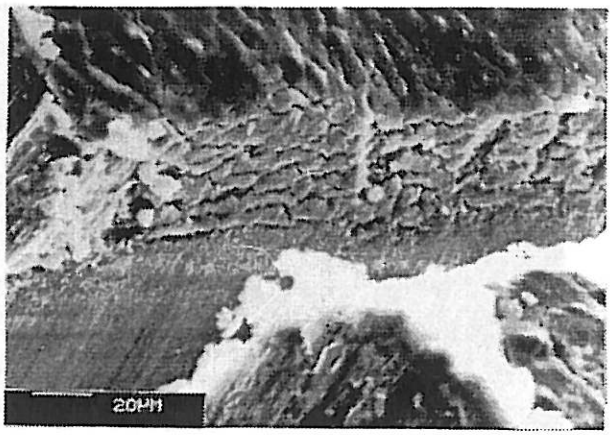
(c) état de surface après 1 mois



(d) état de surface après 3 semaines



(e) coupe longitudinale
après 1 mois



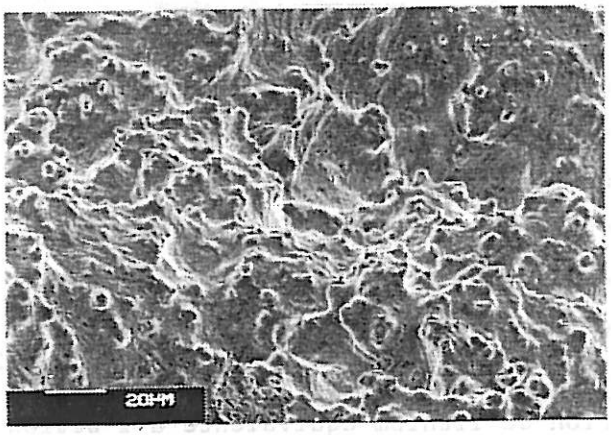
(f) coupe longitudinale
après 1 mois

Planche V.3. : Morphologie de l'électrode de lithium après stockage dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$.

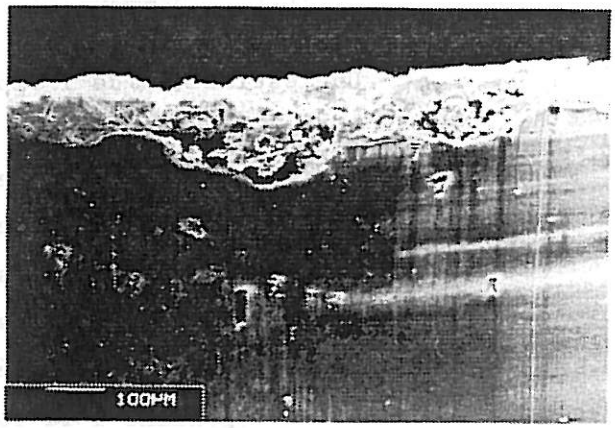
Une estimation de l'importance du phénomène de corrosion du lithium après 6 semaines de stockage a été réalisée à partir d'une étude de la morphologie de l'électrode de lithium polycristallin (planche V.4a). Si l'on tient compte du fait que la corrosion intervient sur près de 50µm d'épaisseur et que celle-ci s'exerce sur une surface représentant près d'un dixième à un quart de la surface géométrique de l'électrode (planche V.4b), on obtient des densités de courant comprises entre 0,1 et 2,5µA/cm^2, valeurs correspondant à la consommation de lithium équivalente à l'action d'une dissolution anodique d'une densité de charge comprise entre 5 et 10 C/cm^2. A ces valeurs de densité de courant rendant compte de la corrosion considérée comme seule responsable de la limitation des rendements, correspondraient des valeurs de coefficient de performance bien supérieures à celles que nous trouverons ultérieurement (tableau IV.3.) indiquant, soit que le phénomène de corrosion est modifié par le caractère très hétérogène des processus de cyclage, soit que d'autres processus interviennent pour limiter le rendement.

L'étude de la morphologie des couches formées dans les solutions de 1 à 0,1 M de $LiAsF_6$ dans le sulfolanne montre que l'état de surface est pratiquement indépendant de la concentration du soluté (planches V.4c et V.4d). De même, l'épaisseur mesurée après 1 mois de stockage dans le cas de la solution décimolaire par exemple, est du même ordre de grandeur que celle de la couche formée en présence de la solution molaire (planches V.4e et V.4f). Ceci montre que la formation de ces couches ne dépend pas de façon appréciable de la concentration en soluté. En conséquence, il semble qu'en présence de soluté la formation de la couche soit accélérée, soit par l'action catalytique de ce soluté dans les réactions de décomposition de l'électrolyte, soit par l'intervention de piles locales liées à la précipitation de composés actifs à la surface du métal.

6 semaines de stockage dans la solution molaire



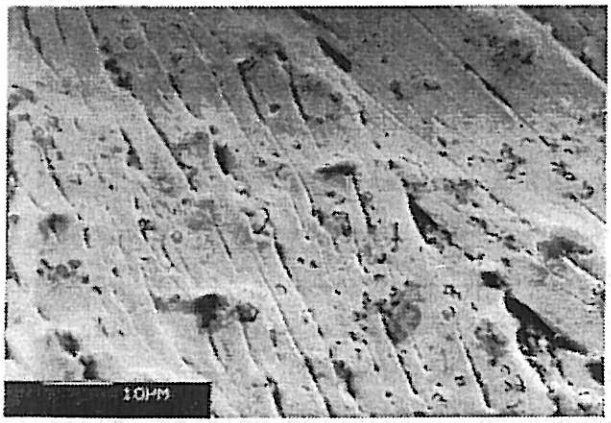
(a) état de surface



(b) coupe longitudinale

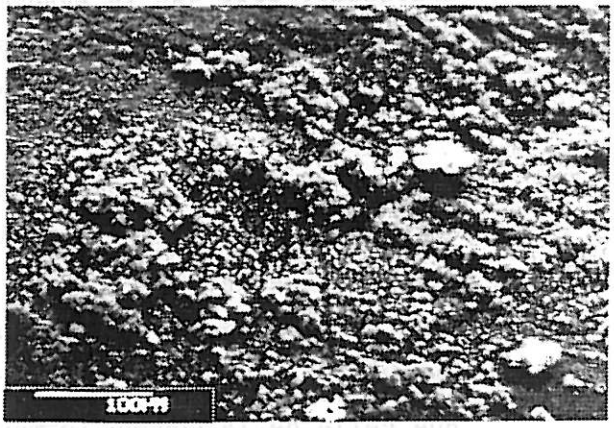
Stockage dans la solution décimolaire

Avec rinçage

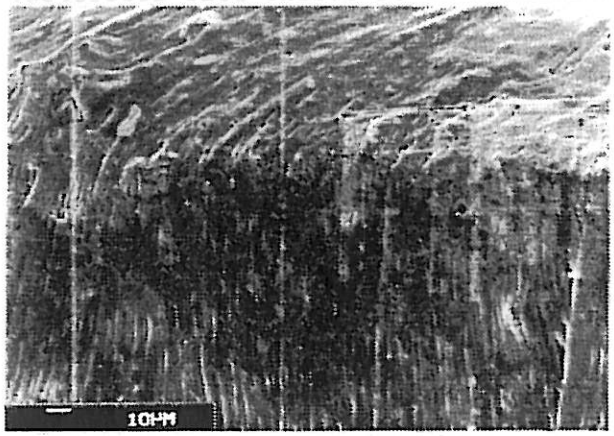


(a) état de surface après 15 jours

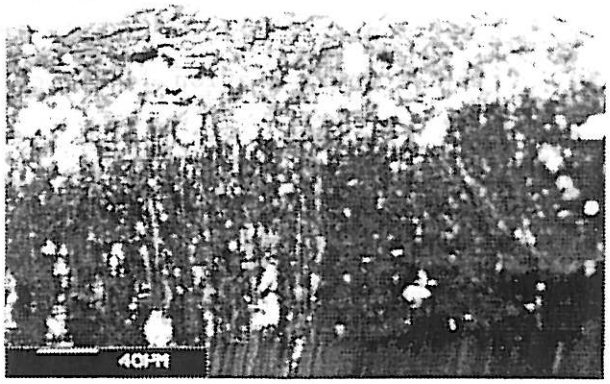
Sans rinçage



(b) état de surface après 1 mois



(c) coupe longitudinale après 15 jours



(d) coupe longitudinale après 1 mois

Planche V.4. : Morphologie de l'électrode de lithium après stockage dans la solution SL/$LiAsF_6$.

L'évolution de l'épaisseur des couches formées dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$, au cours du stockage est représentée sur la figure V.1. Dans le cas de $LiAsF_6$, l'épaisseur croît très rapidement (environ 15µm après deux heures de stockage), puis augmente plus lentement pour atteindre environ 60µm après 1 mois (planche V.2f). Cette épaisseur peut atteindre près de 500µm après 1 an. Par contre, dans le cas de $LiCF_3SO_3$, l'épaisseur de la couche n'est que de 5µm après une semaine, puis atteint une valeur de l'ordre de 50µm après 1 mois (planche V.3f). Cette épaisseur évolue de façon asymptotique jusqu'à 80µm au bout d'un an. Les évolutions très différentes des épaisseurs des couches dans les deux électrolytes montrent que ces couches possèdent des propriétés différentes en ce qui concerne leur aptitude à limiter l'importance de la corrosion chimique du lithium par les électrolytes. Ainsi, la présence de $LiCF_3SO_3$ conduit à la formation rapide d'une couche d'épaisseur constante, ce qui laisse supposer un arrêt possible de la corrosion chimique. Par contre, la présence de $LiAsF_6$ dans l'électrolyte conduit à une croissance continue de la couche, ce qui traduit une poursuite illimitée de cette corrosion.

La planche V.5. représente l'état de surface et la coupe longitudinale des électrodes de lithium après un mois de stockage dans le mélange SL-DME(1:1)/$LiAsF_6$ 1M (planches V.5a et V.5b) et dans le mélange SL-DX (1:1)/$LiAsF_6$ 1M (planches V.5c et V.5d). L'aspect stratifié des couches est semblable à celui que l'on observe en présence du sulfolanne seul. Les épaisseurs mesurées après un mois de stockage (130µm pour le mélange SL-DME et 140µm pour le mélange SL-DX), sont supérieures à celles que l'on observe en absence de cosolvant (60µm).

L'étude des mécanismes de formation des couches superficielles proposés dans la littérature (chapitre I), a déjà montré la difficulté de définir leurs véritables compositions à partir de réactions de décomposition chimique et électrochimique connues des électrolytes étudiés en présence de lithium. Les tentatives effectuées au cours de la présente étude basées sur les deux méthodes d'analyse annoncées dans le chapitre III n'ont pas permis de conclure au sujet de la couche formée dans les électrolytes à base de sulfolanne. L'analyse des RX induits par le faisceau électronique met en évidence d'importants pics d'émission correspondant au soufre et à l'arsenic dans le cas de $LiAsF_6$, et au soufre dans le cas de $LiCF_3SO_3$.

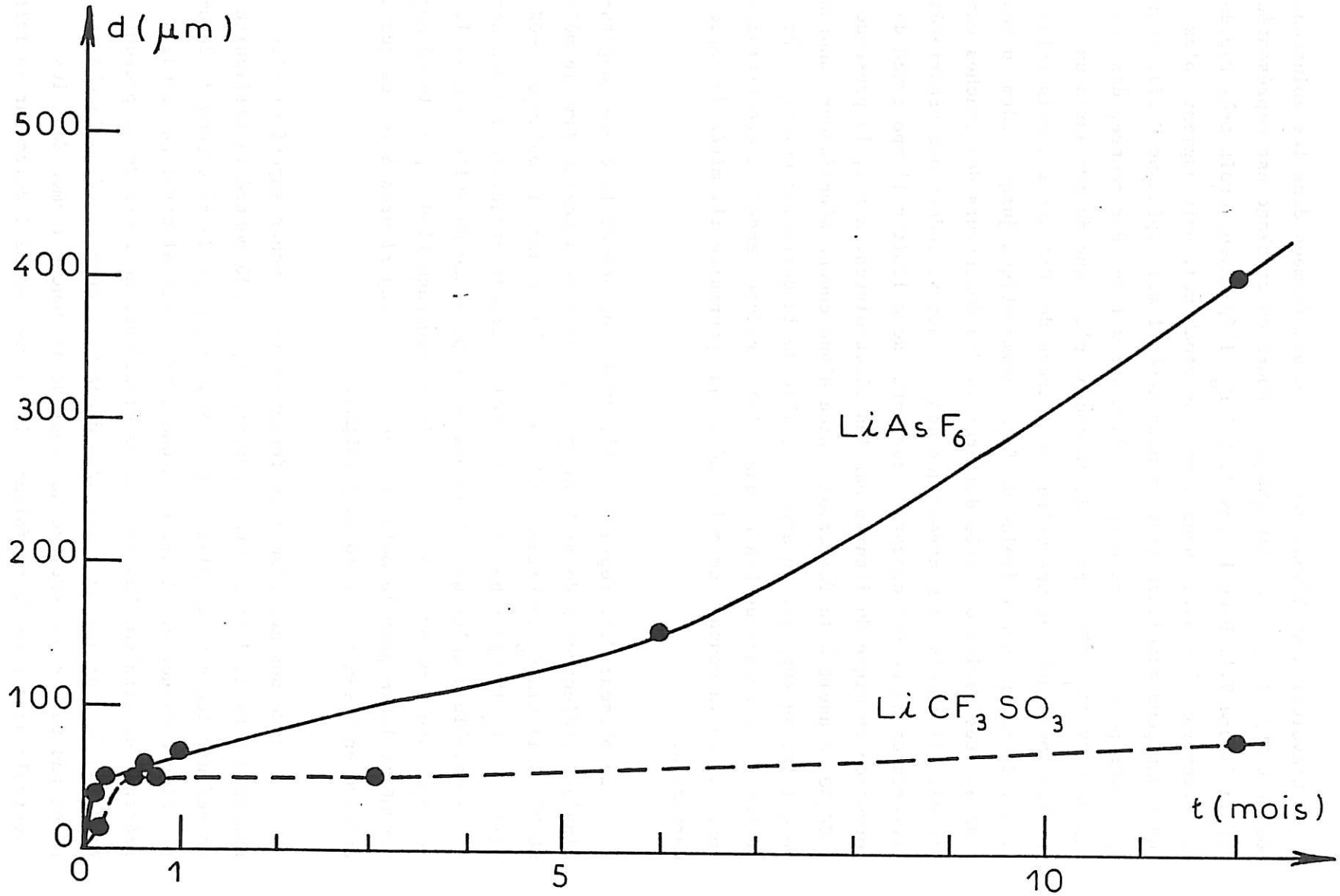
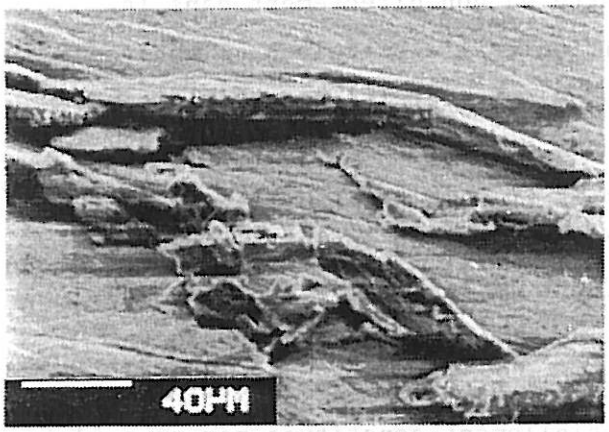
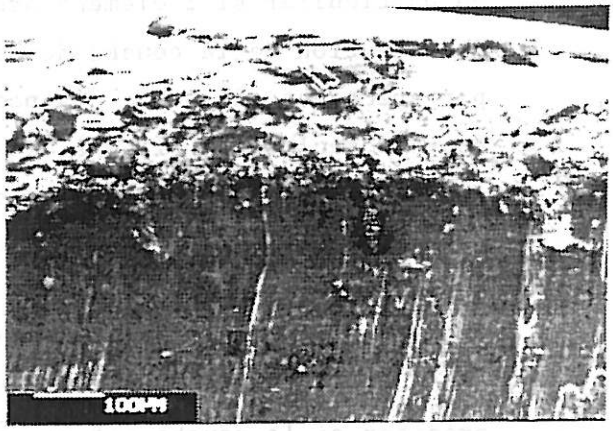


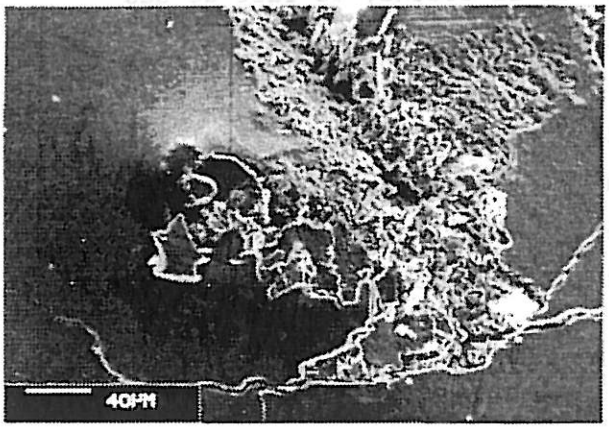
Figure V.1. : Evolution de l'épaisseur des couches superficielles au cours du stockage du lithium dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$.



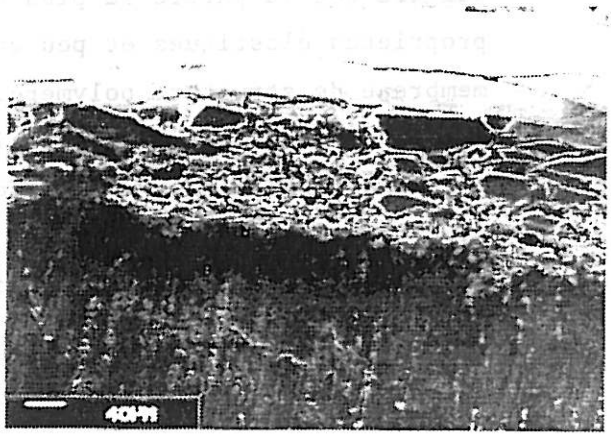
(a) état de surface



(b) coupe longitudinale



(c) état de surface



(d) coupe longitudinale

Planche V. 5. : Morphologie de l'électrode de lithium après 1 mois de stockage dans les solutions molaires SL-DME/$LiAsF_6$ (a et b) et SL-DX/$LiAsF_6$ (c et d).

Cependant, la forte irrégularité de la surface des électrodes ne permet pas d'aller jusqu'à une détermination quantitative des composés responsables de ces pics d'émission. Il n'est donc pas possible de préciser en particulier si l'élément arsenic entre ou non directement dans la constitution de la couche de décomposition de l'électrolyte. L'analyse par spectroscopie Raman n'a pas permis de comparer les spectres obtenus pour le seul électrolyte à ceux obtenus à partir de la couche formée sur l'électrode de lithium en présence de ce même électrolyte, du fait d'un important phénomène de fluorescence qui masque les pics caractéristiques des différents éléments constituant la couche (la fluorescence peut être attribuée à la présence soit d'impuretés, soit de produits de décomposition des solutés comme LiF). Il n'est donc pas possible de préciser si la couche est ou non essentiellement constituée par un produit de polymérisation du sulfolanne ou d'un de ses dérivés.

L'ensemble de ces observations, bien que ne permettant pas de se prononcer définitivement sur la nature des couches formées sur le lithium, suggère que la partie la plus cohérente de la couche, du fait de ses propriétés élastiques et peu conductrices serait constituée par une fine membrane de structure polymère. La partie la plus hétérogène de la couche serait par contre formée par différents produits de polymérisation ou de décomposition du solvant, et des produits de décomposition du soluté, sachant que $LiAsF_6$ et $LiCF_3SO_3$ sont réputés pour donner lieu à des réactions complexes en présence du lithium dans les solvants organiques aprotiques.

V.2. PROPRIETES CINETIQUES

Les propriétés cinétiques des couches de décomposition de l'électrolyte ont été analysées par spectroscopie d'impédance.

A ces couches formées sur la surface de l'électrode de lithium sont associés des diagrammes d'impédance caractéristiques, qui mettent en évidence les processus élémentaires de conduction, de transfert de charge et de diffusion qui sont impliqués dans des couches se comportant comme des électrolytes binaires (chapitre II). L'étude de ces processus conduit à la détermination de paramètres caractéristiques qui dépendent notamment des conditions de préparation des électrodes, de la concentration et la nature du soluté présent dans l'électrolyte.

La spectroscopie d'impédance est une méthode suffisamment sensible pour suivre l'évolution des propriétés des couches au cours de leur formation, et en particulier, de détecter l'élimination progressive de la couche de contamination atmosphérique au profit de la couche de décomposition de l'électrolyte. Cette couche de contamination atmosphérique, qui est essentiellement constituée d'oxyde et d'hydroxyde de lithium, se forme lors de la coupe au scalpel de l'électrode de lithium dans l'atmosphère de la boîte à gants. Elle est éliminée de la surface de l'électrode au cours des premières minutes ou heures de stockage par suite de la corrosion chimique du lithium par l'électrolyte. En admettant que cette couche de faible épaisseur possède une structure microporeuse, l'analyse de l'évolution des diagrammes d'impédance au cours de cette élimination a conduit à considérer l'intervention de trois étapes essentielles comme le présente la figure V.2. :

- Première étape : dès que l'électrode de lithium fraîchement coupée est plongée dans l'électrolyte, la corrosion chimique intervient à la base des pores dans la couche de contamination atmosphérique. La corrosion chimique conduit à une dissolution du métal sous-jacent et à une accumulation des produits de décomposition de l'électrolyte dans les pores.

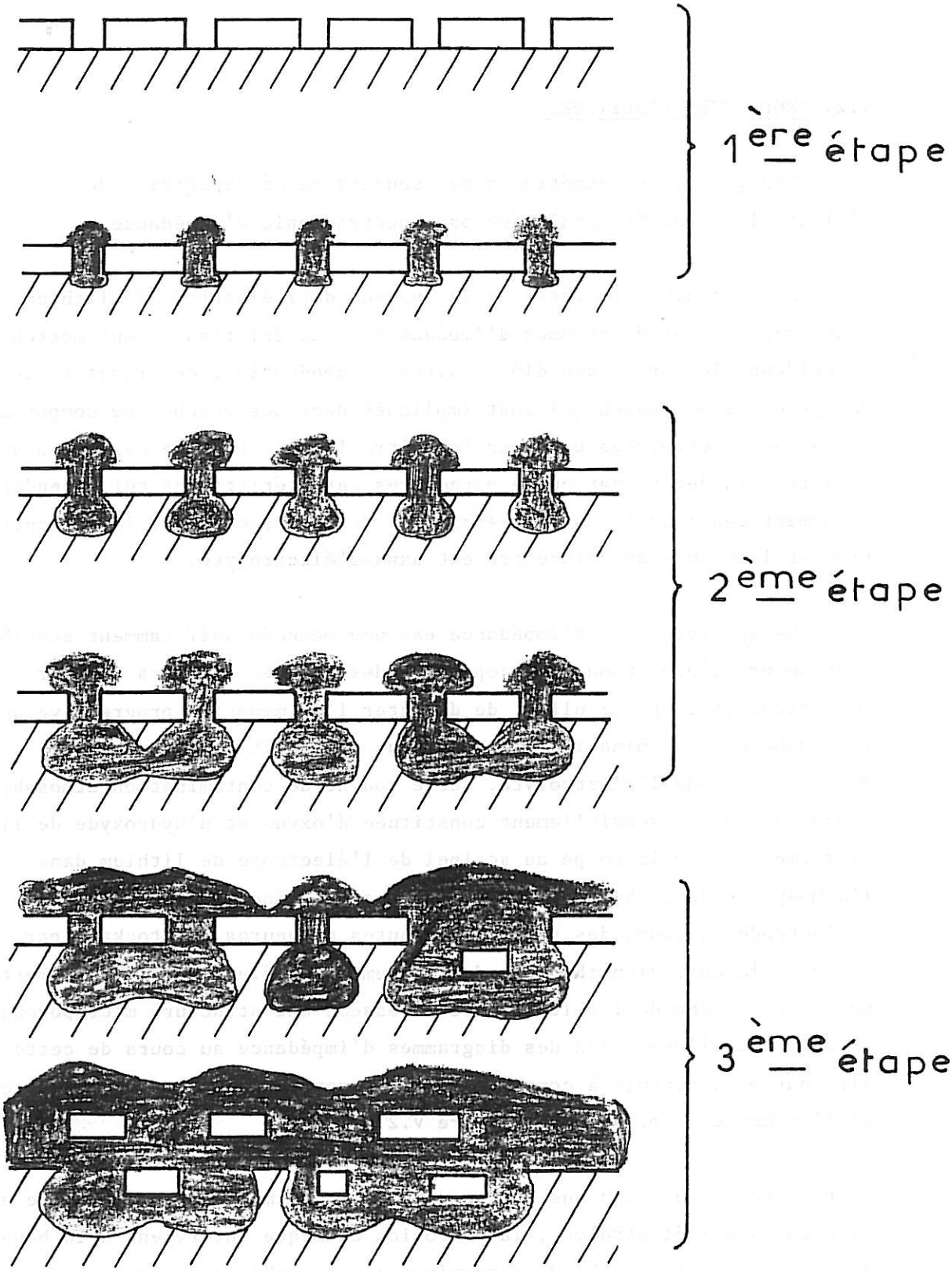


Figure V.2. : Interprétation de mécanismes d'élimination de la couche de contamination atmosphérique et de la formation de la couche de décomposition de l'électrolyte.

- Deuxième étape : sous l'effet de l'augmentation du volume des pores et de tensions provoquées par l'augmentation rapide du volume des produits de décomposition, la couche de contamination atmosphérique se fragmente pour faire place à une multitude de fragments de tailles diverses répartis de façon irrégulière sur la surface de l'électrode de lithium.

- Troisième étape : compte tenu de l'absence de support direct par le lithium sous-jacent et de l'augmentation continue en volume des produits de décomposition, les fragments de la couche de contamination atmosphérique sont progressivement isolés de la surface de l'électrode, et inclus dans la couche de décomposition de l'électrolyte qui s'étend sur toute la surface de l'électrode.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons limité notre étude principalement à celle des propriétés cinétiques des couches formées exclusivement par la décomposition des électrolytes auxquelles nous réserverons le nom de couches superficielles. Nous n'aborderons donc généralement ces études qu'après un temps suffisamment long pour que les perturbations pouvant être provoquées par la couche de contamination atmosphérique soient devenues négligeables.

V.2.1. Analyse préliminaire des processus élémentaires

La figure V.3. présente l'allure générale du diagramme d'impédance caractéristique observé pour les couches formées sur le lithium en présence des électrolytes étudiés. Il est constitué par l'ensemble ou une partie des trois demi-cercles ou boucles correspondant aux processus de conduction, de transfert de charge et de diffusion. Les figures V.4. à V.9. mettent en évidence le fait que ce diagramme caractéristique peut être effectivement obtenu avec les couches formées dans tous les électrolytes étudiés à base de sulfolanne. Ces différentes figures montrent clairement des différences de comportement des couches superficielles selon les solutés ou les cosolvants utilisés.

Afin de mieux décrire les difficultés d'analyse des diagrammes expérimentaux, la présente étude a été développée en considérant séparément tout d'abord chacun des processus élémentaires.

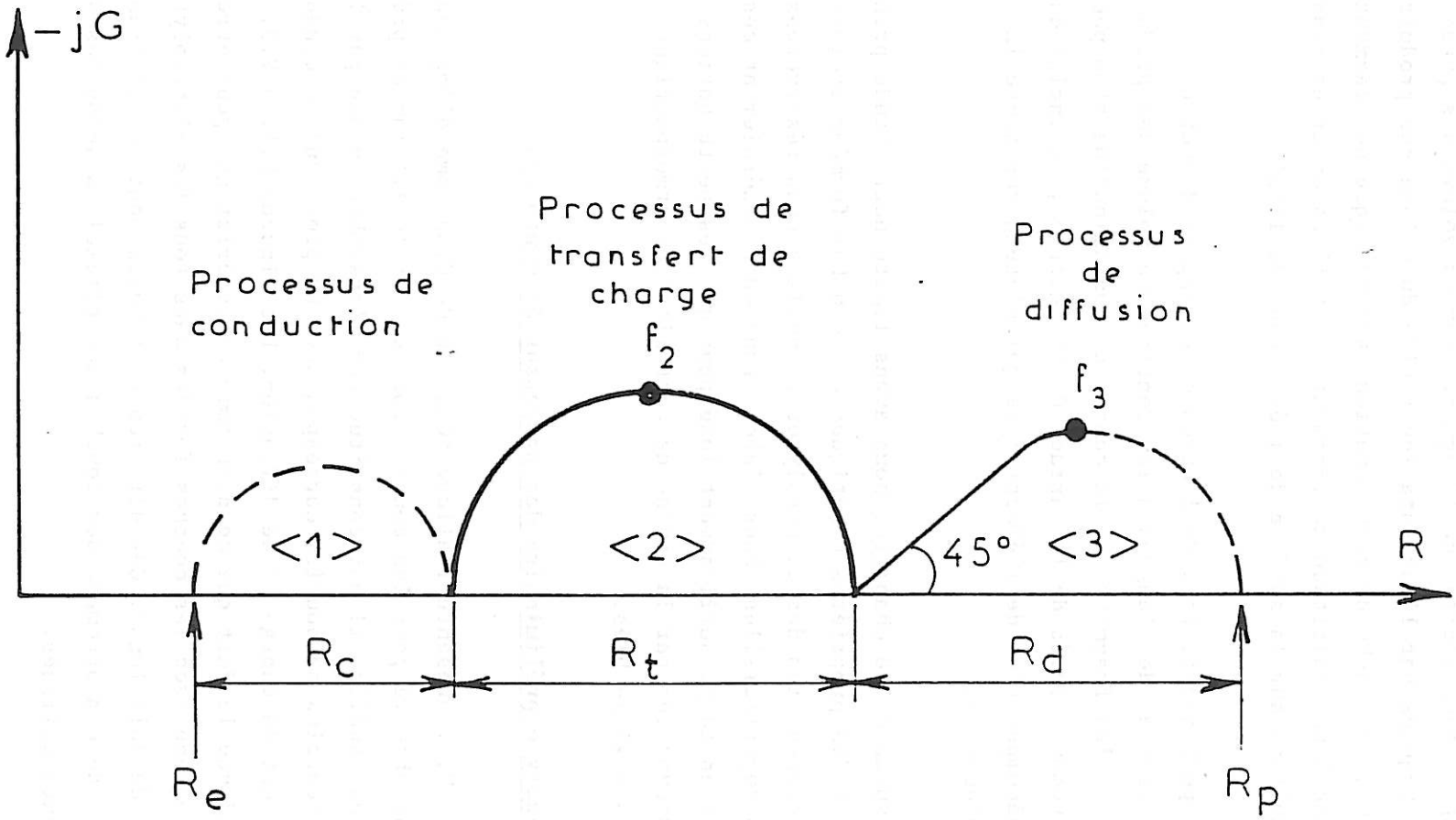


Figure V.3. : Représentation d'un diagramme d'impédance caractéristique des couches superficielles formées au contact du lithium.

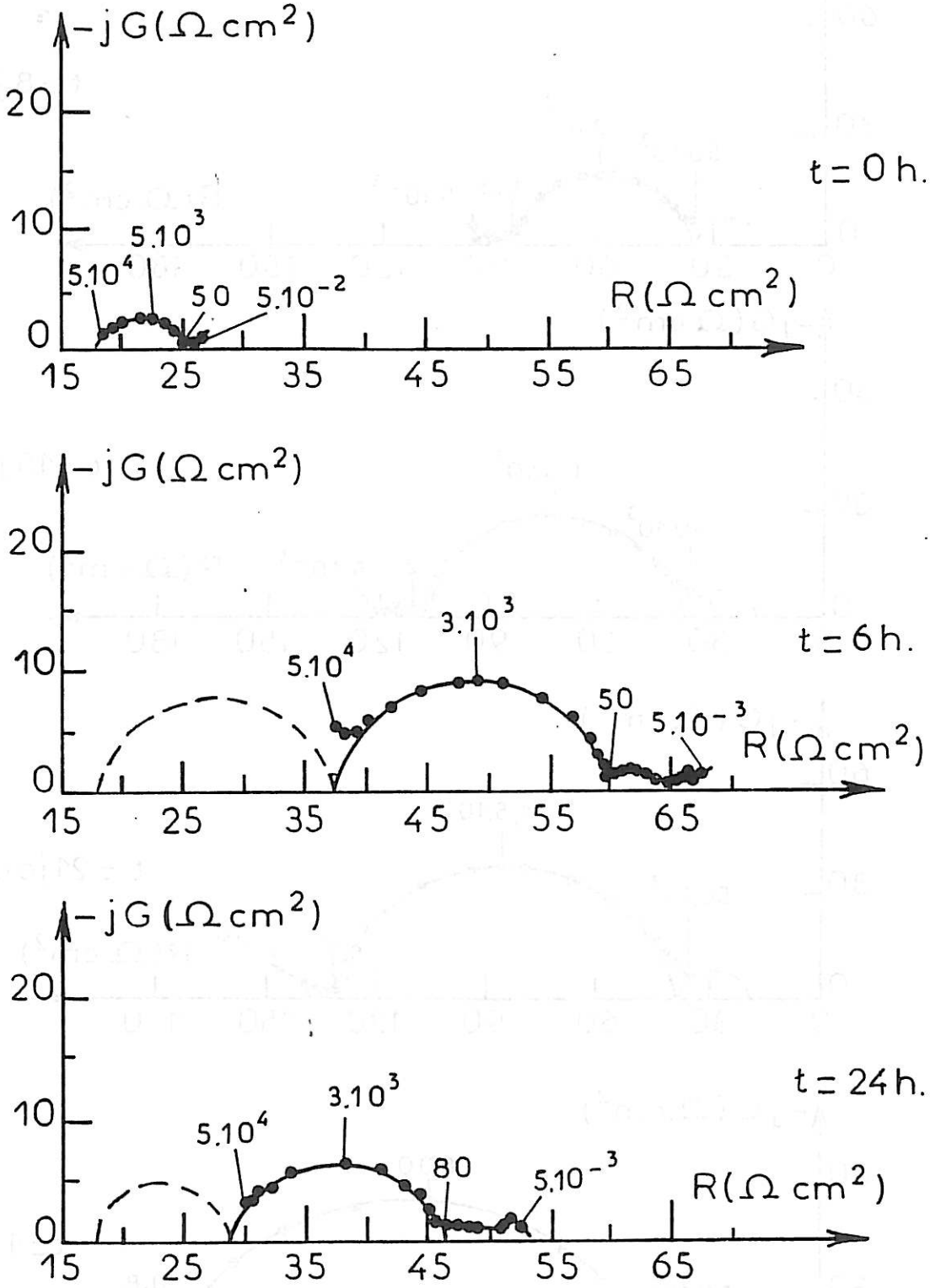


Figure V.4. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du stockage du lithium dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$.

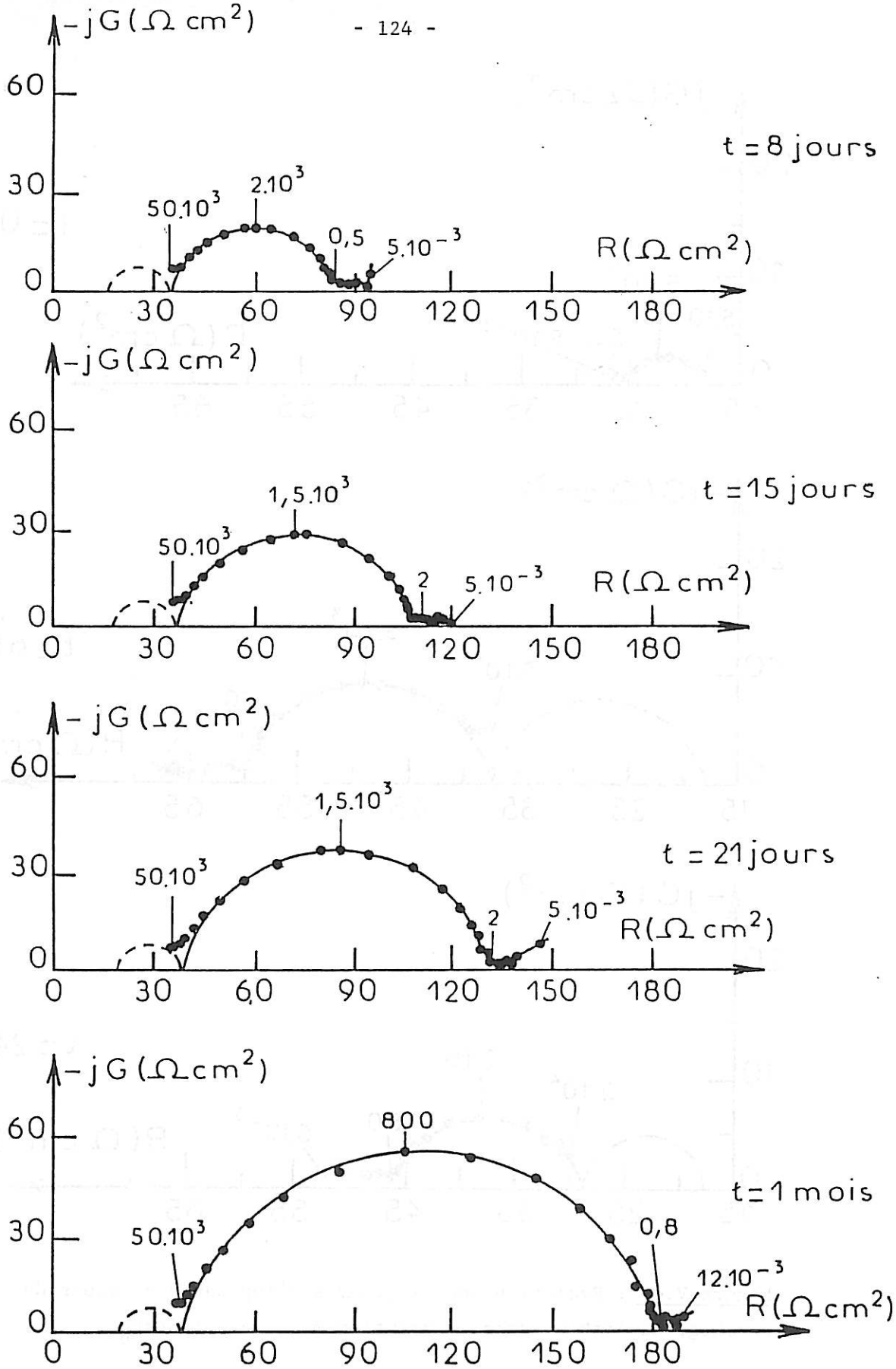


Figure V.5. : Evolution (suite) des diagrammes d'impédance au cours du stockage du lithium dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$.

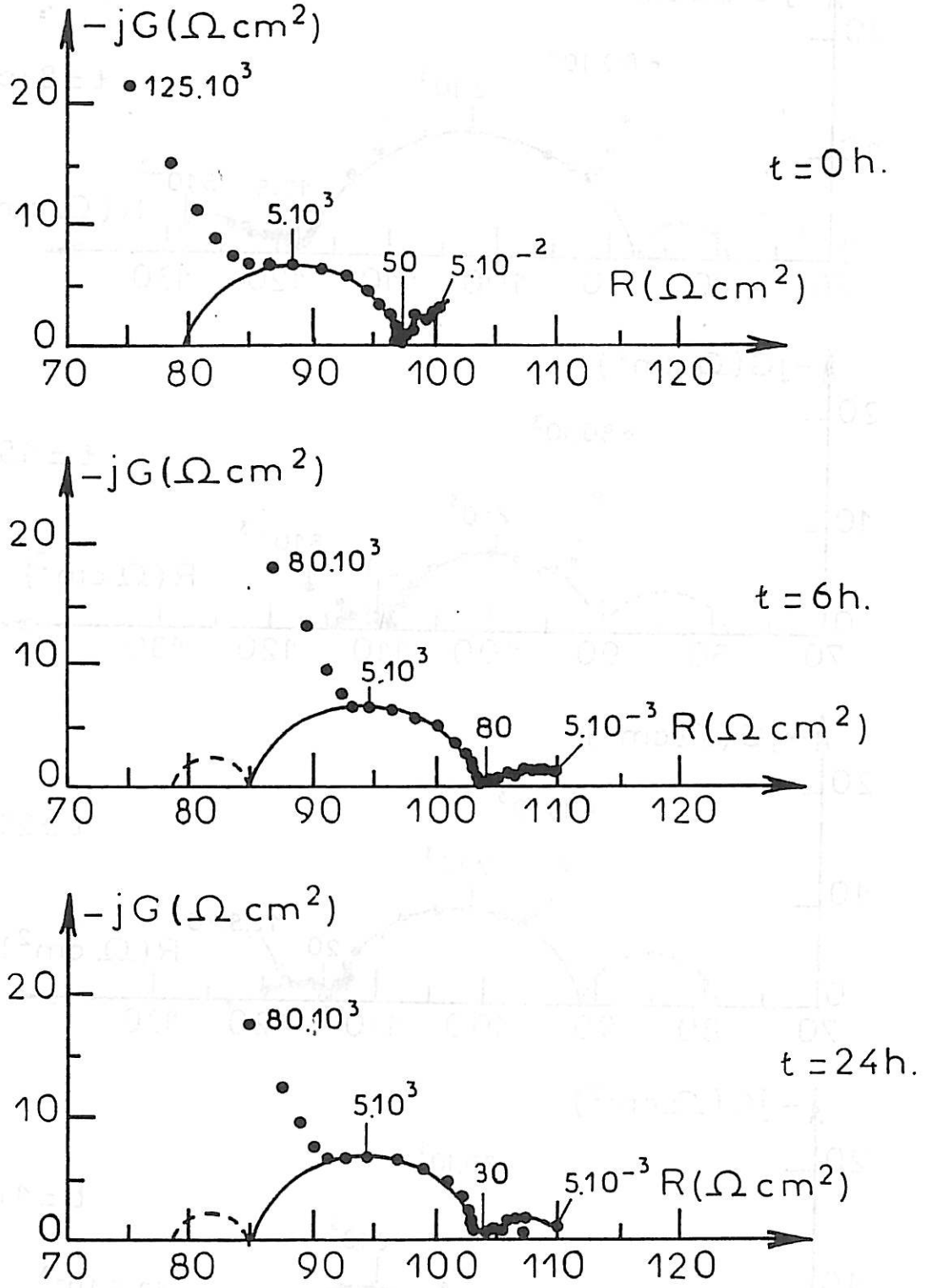


Figure V.6. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du stockage du lithium dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$.

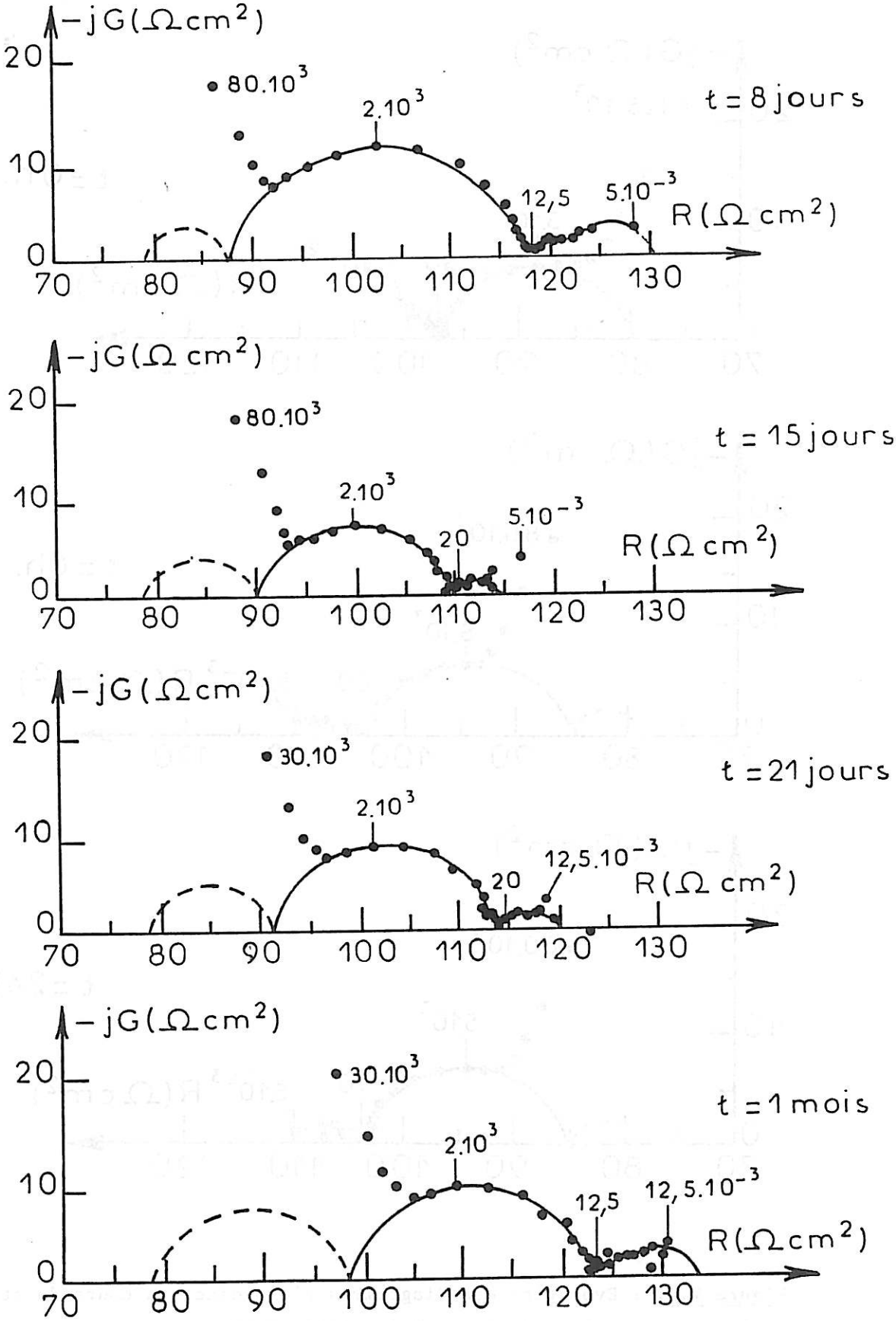


Figure V.7. : Evolution (suite) des diagrammes d'impédance au cours du stockage du lithium dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$.

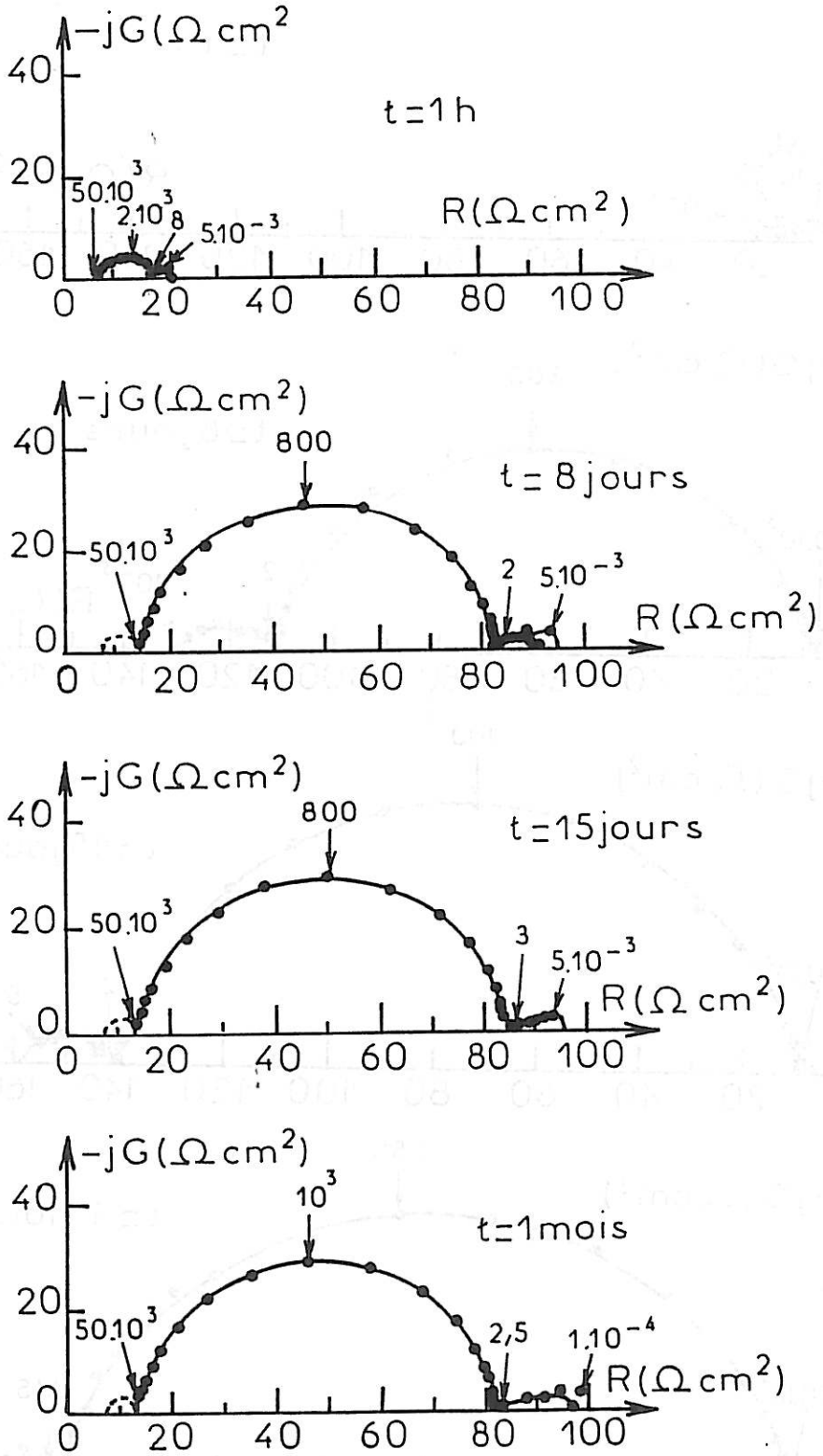


Figure V.8. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du stockage du lithium dans la solution molaire SL-DME(1:1)/$LiAsF_6$.

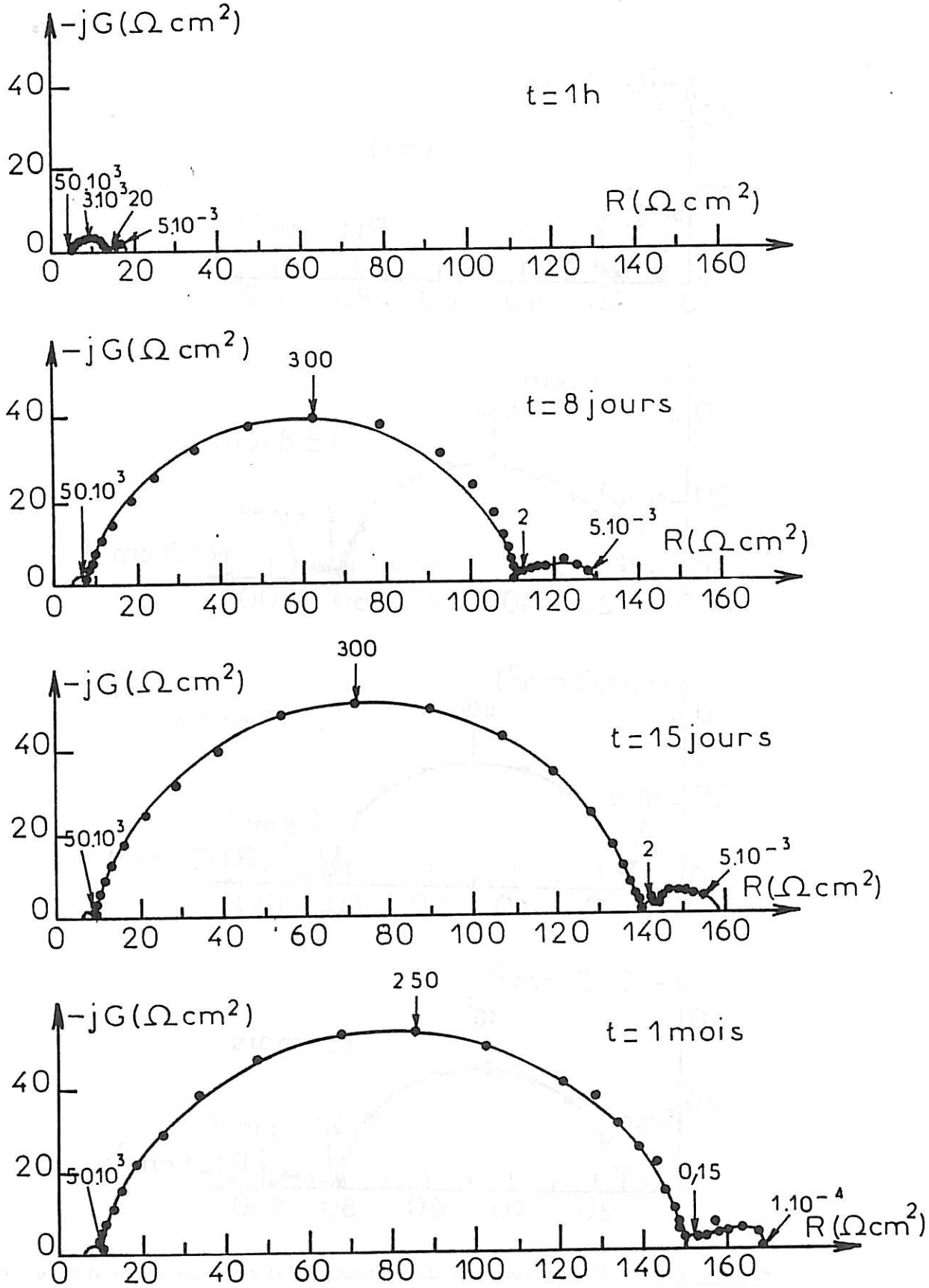


Figure V.9. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du stockage du lithium dans la solution molaire SL-DX(1:1)/$LiAsF_6$.

a) Etude du processus de conduction

Ce processus est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle <1> observable dans le domaine des fréquences élevées (figure V.3.). De nombreux phénomènes peuvent altérer la forme de ce demi-cercle ; les plus importants sont liés à l'impédance du câblage de la cellule, ainsi qu'au déphasage en haute fréquence inhérent à l'appareillage de mesure. En conséquence, il n'est généralement pas possible d'obtenir un tracé complet du demi-cercle dans un domaine de fréquences d'étendue suffisante. Il s'avère nécessaire de déterminer par une autre méthode son origine qui correspond à la résistance de l'électrolyte liquide, si l'on veut pouvoir évaluer la résistance de conduction de la couche superficielle.

La valeur de la résistance d'électrolyte dans la cellule d'impédance peut être calculée à partir de la valeur de la conductivité de l'électrolyte, pourvu que la constante géométrique de cette cellule de mesure soit connue. Elle peut également être estimée à partir des mesures d'impédance obtenues dès les premiers instants de stockage en partant de l'hypothèse que les résistances de la couche de décomposition de l'électrolyte et de la couche de contamination atmosphérique, peuvent être considérées comme négligeables.

α) Mesure de R_e à partir de la cellule de conductivité :

La figure V.10. représente les diagrammes d'impédance obtenus avec une cellule de conductivité, pour les solutions molaires de $LiAsF_6$ et $LiCF_3SO_3$ dans le sulfolanne. Le tableau V.1. rassemble les valeurs de la conductivité (K_e) et de la résistance d'électrolyte (R_e) qui est évaluée avec une incertitude de 20% en admettant une valeur de l'ordre de 0,05 cm pour la constante géométrique de la cellule d'impédance obtenue à partir d'un étalonnage préalable.

β) Mesure de R_e à partir de la cellule d'impédance :

A l'instant initial de stockage, la résistance d'électrolyte apparente est égale à $R'_e = R_e + R_c + R_{ca}$, où R_c est la résistance de la couche de décomposition et R_{ca} la résistance de la couche de contamination atmosphérique. La valeur moyenne de cette résistance R'_e est donnée sur le tableau V.1. pour les solutions molaires $SL/LiAsF_6$ et $SL/LiCF_3SO_3$.

La valeur pratiquement constante du produit $R'_e.K_e$, proche de celle de la constante géométrique de la cellule, met en évidence le fait que les résistances de conduction des différentes couches peuvent être considérées comme négligeables par rapport à la résistance de l'électrolyte. Cette méthode simplifiée donne donc des résultats comparables à ceux obtenus par la précédente méthode. Dans la suite de l'étude, les résistances d'électrolyte utilisées sont celles déterminées ainsi à l'instant initial de stockage avec la cellule de mesure d'impédance.

Electrolyte	K_e ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R'_e ($\Omega.cm^2$)	$R'_e.K_e$ (cm)
$SL/LiAsF_6$ 1M	$2,2.10^{-3}$	25	25	0.055
$SL/LiCF_3SO_3$ 1M	$0,7.10^{-3}$	78	75	0.052

Tableau V.1. : Paramètres des deux électrolytes utilisés.

γ) Evolution de R_c au cours du stockage :

La résistance de conduction de la couche de décomposition de l'électrolyte R_c évolue lentement pour atteindre une valeur sensiblement stationnaire au bout d'un mois de stockage. Une valeur de la conductivité K_c peut être calculée à partir de l'épaisseur observée de la couche et en admettant que sa surface est égale à la surface géométrique de l'électrode (voir équation (2.26), chapitre II). Les tableaux V.1. et V.2. permettent de comparer cette valeur de la conductivité K_c de la couche à celle K_e de l'électrolyte.

La conductivité de la couche après un mois de stockage, apparaît comme étant inférieure de près d'une décade à la conductivité de l'électrolyte. La figure V.11. montre par ailleurs que cette conductivité reste pratiquement constante au-delà d'une semaine de stockage dans le cas de $SL/LiAsF_6$. Par contre, dans le cas de $SL/LiCF_3SO_3$, la conductivité fluctue au cours du stockage, indiquant des variations de composition ou de structure de la couche superficielle.

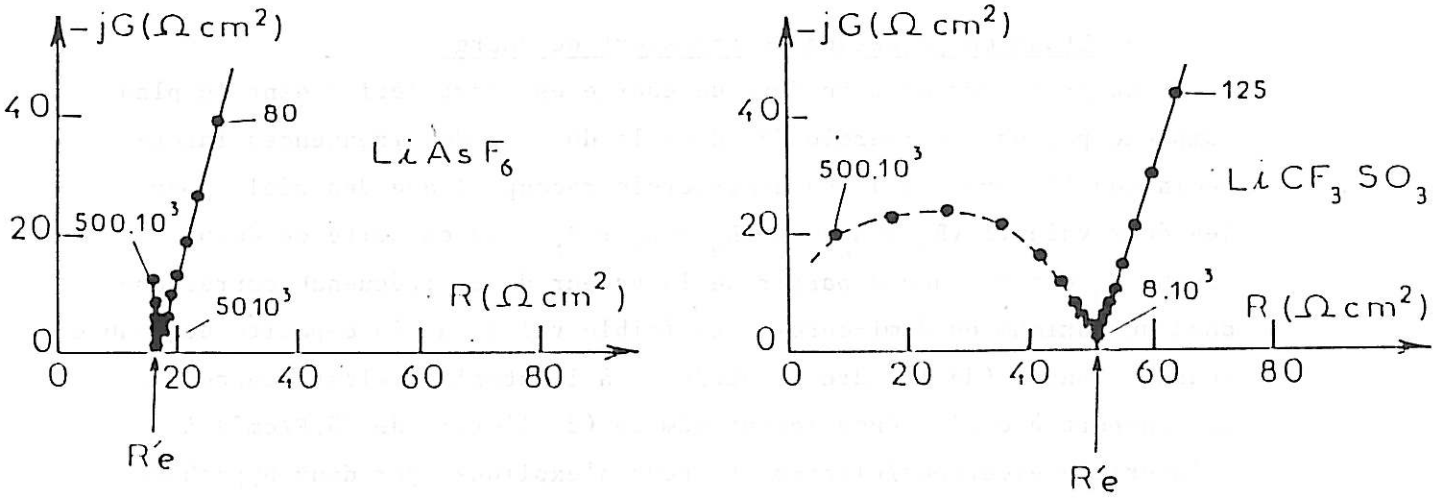


Figure V.10. : Diagrammes d'impédance obtenus avec la cellule de mesure de conductivité dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$.

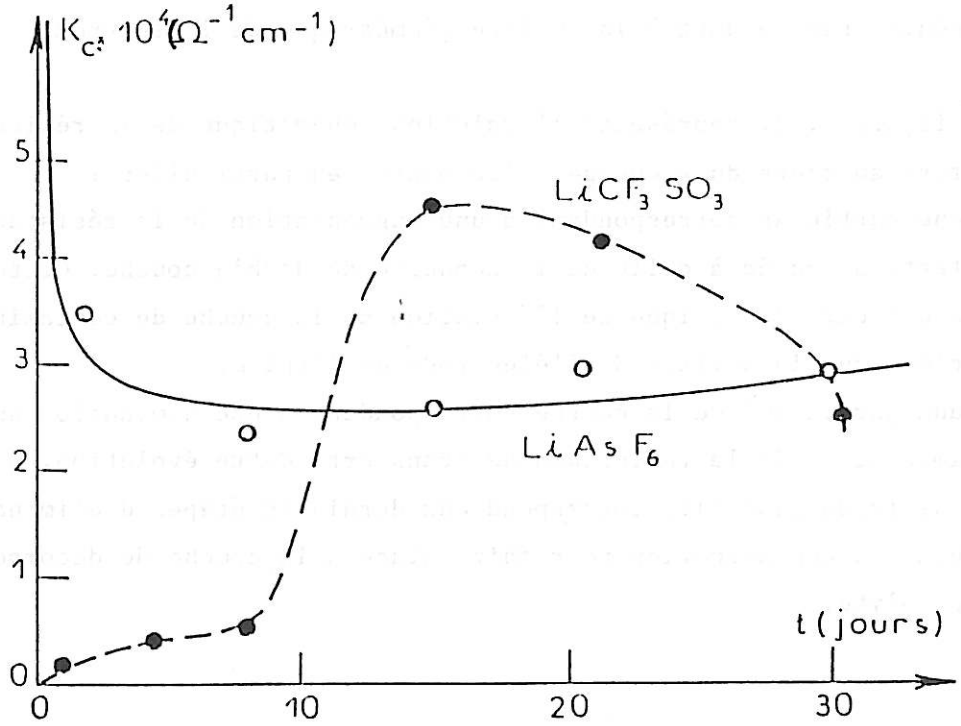


Figure V.11. : Evolution de la conductivité de la couche formée au cours du stockage du lithium dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$.

b) Etude du processus de transfert de charge

Le processus de transfert de charge est caractérisé dans le plan complexe par un demi-cercle <2> dans le domaine des fréquences intermédiaires (figure V.3.). Ce demi-cercle recoupe l'axe des réels pour les deux valeurs ($R_e + R_c$) et ($R_e + R_c + R_t$). La capacité de double couche C_d est évaluée à partir de la valeur de la fréquence correspondant au maximum du demi-cercle. La faible valeur de la capacité de double couche mesurée (de l'ordre de 5µF/cm^2) à l'interface électrode/couche par rapport à celle généralement admise (de l'ordre de 25µF/cm^2) à l'interface électrode/électrolyte peut s'expliquer par deux hypothèses très différentes. La première consiste à admettre que la couche est essentiellement constituée par un électrolyte polymère dont la permittivité est relativement faible par rapport à celle intervenant dans un électrolyte organique. La seconde hypothèse consiste à supposer que la couche se comporte comme une membrane inerte et poreuse ; dans ces conditions, la capacité mesurée représente essentiellement la capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte sur une surface active réduite par rapport à la surface géométrique de l'électrode.

La figure V.12. représente l'évolution schématique de la résistance de transfert au cours du stockage. Elle montre en particulier :

- une partie AB correspondant à une augmentation de la résistance de transfert, associée à celle de la capacité de double couche. Cette variation est caractéristique de l'évolution de la couche de contamination atmosphérique sur la surface de l'électrode de lithium.

- une partie BCD de la courbe correspondant à une diminution suivie d'une augmentation de la résistance de transfert. Cette évolution, qui est observée de façon générale, correspond aux dernières étapes d'élimination de la couche de contamination pour faire place à la couche de décomposition de l'électrolyte.

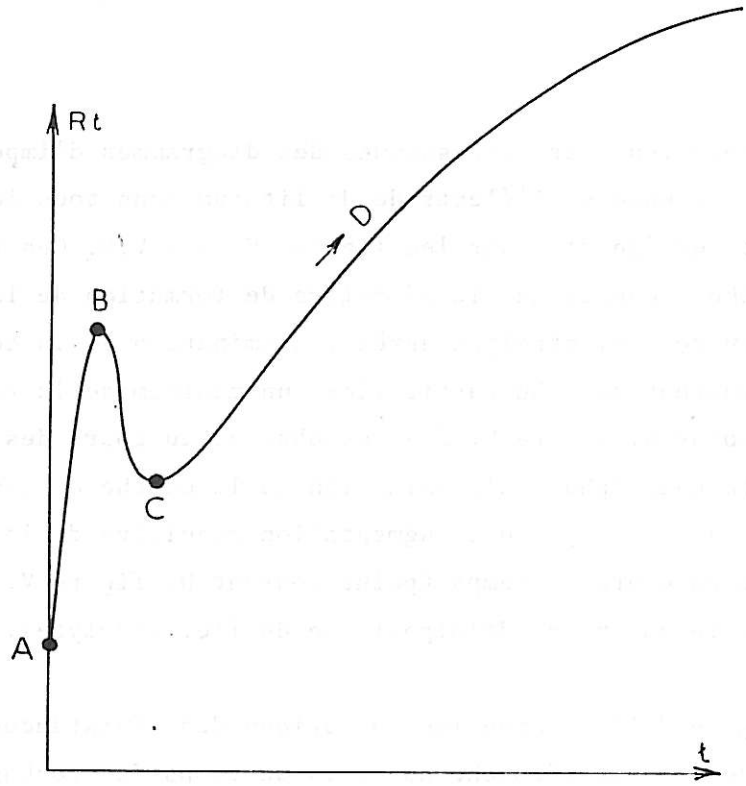


Figure V.12. : Evolution schématique de la résistance de transfert au cours du stockage du lithium dans les différents électrolytes étudiés.

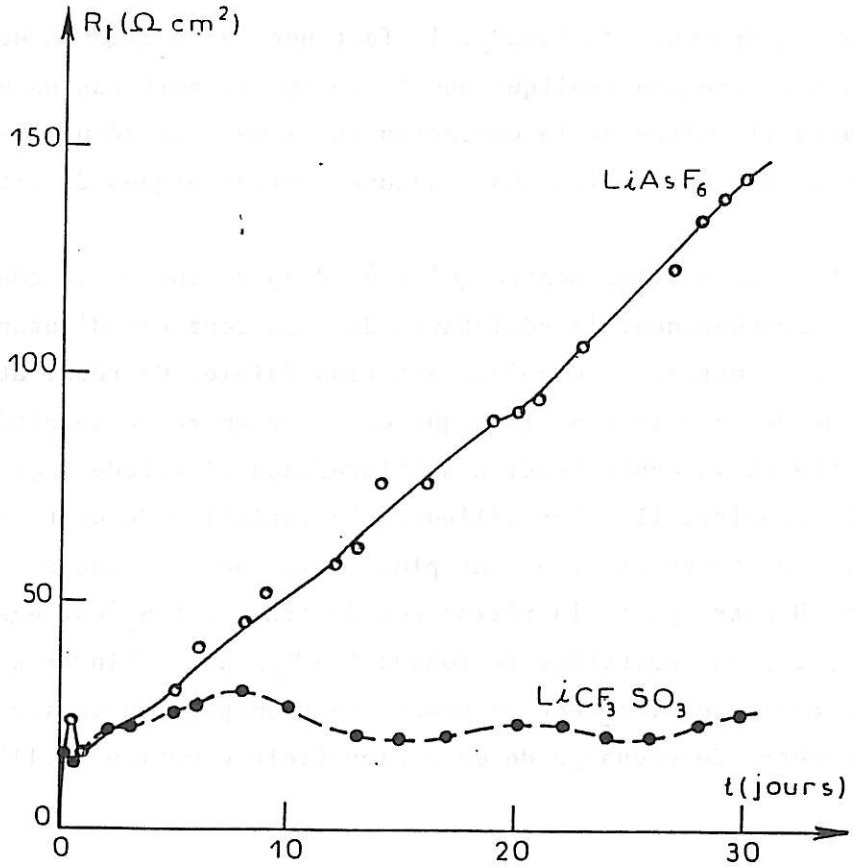


Figure V.13. : Evolution de la résistance de transfert au cours du stockage du lithium dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$.

Les évolutions caractéristiques des diagrammes d'impédance obtenus au cours du stockage de l'électrode de lithium dans tous les électrolytes étudiés sont représentées sur les figures V.4. à V.9. Ces figures confirment l'hypothèse concernant le mécanisme de formation de la couche de décomposition de l'électrolyte après l'élimination de la couche de contamination atmosphérique. En particulier, un maximum de la résistance de transfert (point B, figure V.12.) est observé au cours des premières heures de stockage (phase d'élimination de la couche de contamination atmosphérique) suivie par une augmentation régulière de la résistance de transfert au cours du temps (point courant D, figure V.12., phase de formation de la couche de décomposition de l'électrolyte).

La figure V.13. montre les variations des résistances de transfert à l'interface électrode/couche au cours du temps de stockage pour les deux solutions étudiées SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$. Elle fait clairement apparaître des différences de comportement de la couche superficielle selon l'électrolyte utilisé. En présence de $LiCF_3SO_3$, le fait que la résistance de transfert parvienne à se stabiliser peut être rattaché à la formation d'une couche capable d'arrêter la corrosion chimique. Par contre, en présence de $LiAsF_6$, le fait que la résistance de transfert ne cesse de croître implique que la couche ne soit pas un obstacle à une poursuite illimitée de la corrosion chimique. Ces résultats confirment ceux que suggéraient les observations microscopiques décrites précédemment.

La figure V.14. montre qu'après disparition de la couche de contamination atmophérique, la résistance de transfert est d'autant plus grande que la concentration en soluté est plus faible. Ce résultat est caractéristique de la relation classique existant entre la densité de courant d'échange et la concentration à l'interface électrode/couche (voir équation (2.52), chapitre II). Par ailleurs, la variation de cette résistance en fonction du temps est d'autant plus rapide que la concentration est plus faible. D'autre part, la résistance de transfert R_t est également proportionnelle à la résistance de conduction R_c, et à l'inverse du produit $t_+.r_+$, dans lequel t_+ est le nombre de transport du cation et r_+ représente le paramètre de décharge de ce cation (voir équation (2.115), chapitre II).

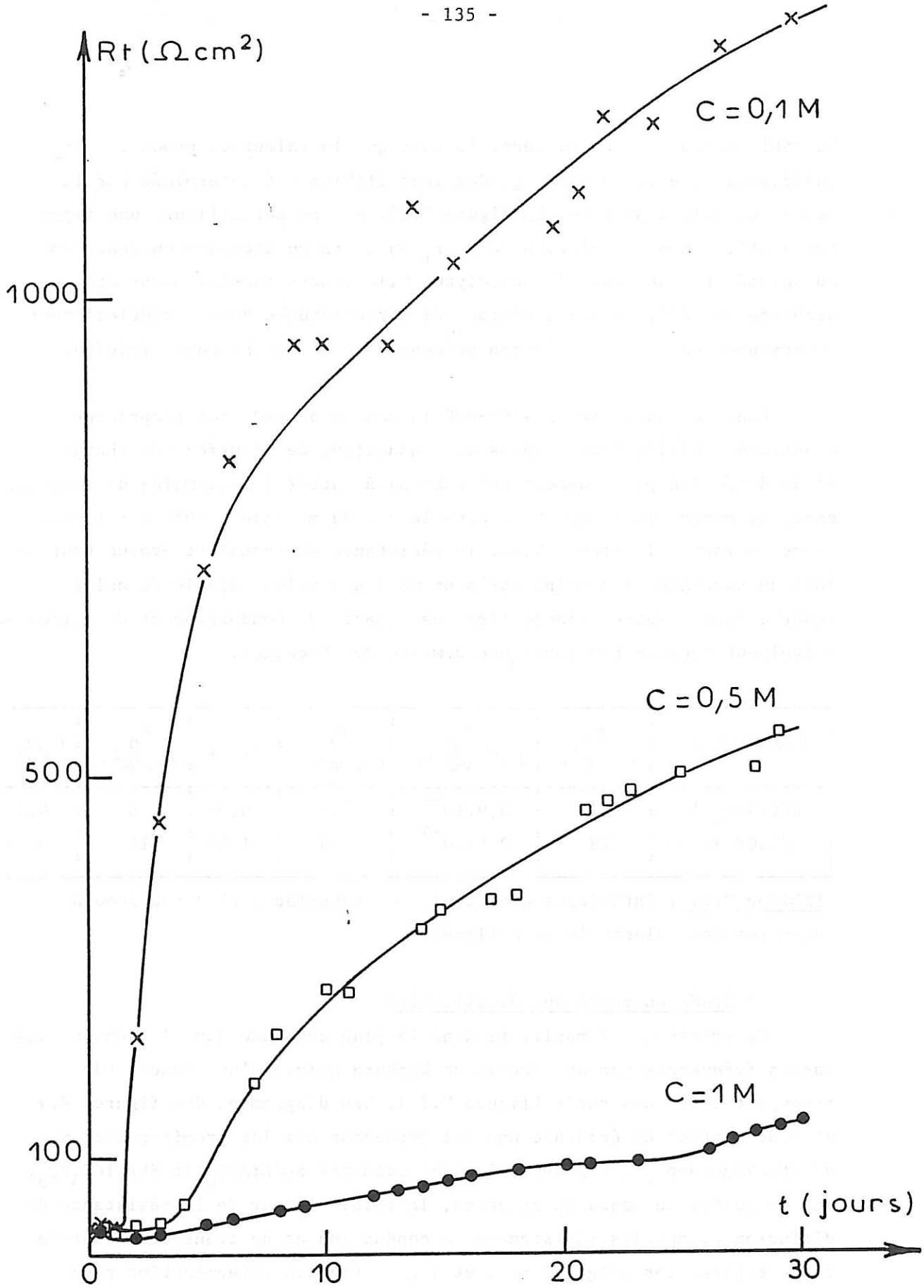


Figure V.14. : Evolution de la résistance de transfert au cours du stockage du lithium dans les électrolytes SL/$LiAsF_6$ aux concentrations 1M, 0,5M et 0,1M.

Le tableau V.2. met en évidence le fait que la valeur du produit $t_+.r_+$ caractéristique de la décharge des ions lithium est déterminée par la nature du soluté utilisé. La figure V.15. montre par ailleurs une importante différence d'évolution de $t_+.r_+$ au cours du stockage en fonction du soluté utilisé dans l'électrolyte. Elle montre que les propriétés de décharge des cations à l'interface électrode/couche sont essentiellement déterminées par le type d'anion présent dans la couche superficielle.

Dans le cas du mélange SL-DME la couche possède des propriétés cinétiques stables (résistances de conduction, de transfert de charge et de diffusion pratiquement constantes) à partir d'une semaine de stockage comme le montre la figure V.8. Dans le cas du mélange SL-DX, par contre, comme le montre la figure V.9., la résistance de transfert évolue tout au long du stockage et atteint après un mois une valeur double de celle mesurée dans l'autre mélange (les résistances de conduction et de diffusion n'évoluent presque pas après une semaine de stockage).

Electrolyte	R_c ($\Omega.cm^2$)	K_c ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	$t_+.r_+$	R_d ($\Omega.cm^2$)	t_-/t_+
SL/$LiAsF_6$ 1M	21	$2,9.10^{-4}$	143	0,30	8	0,38
SL/$LiCF_3SO_3$ 1M	18	$2,8.10^{-4}$	25	1,45	14	0,77

Tableau V.2. : Paramètres cinétiques des interfaces électrode/couche dans les deux électrolytes utilisés.

c) Etude du processus de diffusion

Ce processus se manifeste dans le plan complexe dans le domaine des basses fréquences par une droite de Warburg suivie d'une boucle <3> recoupant l'axe des réels (figure V.3.). Les diagrammes des figures V.4. et V.6. mettent en évidence une tel processus dès les premiers instants de stockage dans le cas des solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$. Par la suite, au cours du stockage, la faible valeur de la résistance de diffusion devant les résistances de conduction et de transfert observée dans certains cas (figures V.5. et V.8.), rend sa détermination plus difficile. Par ailleurs, la pente de la droite peut varier de 45° à moins de 20°, évolution attendue d'une diffusion ionique intervenant dans un milieu métallique hétérogène devenant de plus en plus poreux.

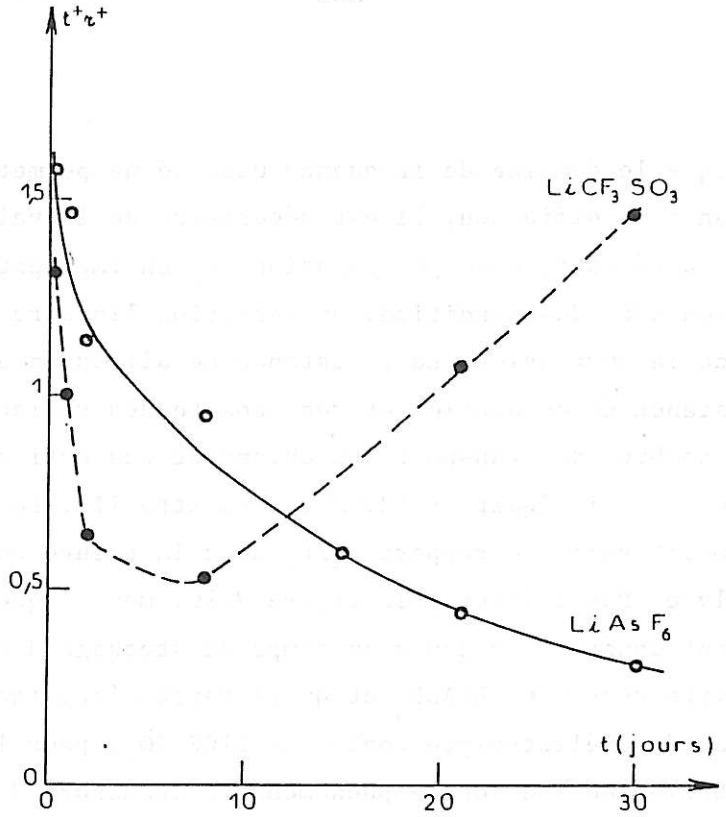


Figure V.15. : Variation du produit t^+r^+ au cours du stockage du lithium dans les solutions molaires $SL/LiAsF_6$ et $SL/LiCF_3SO_3$.

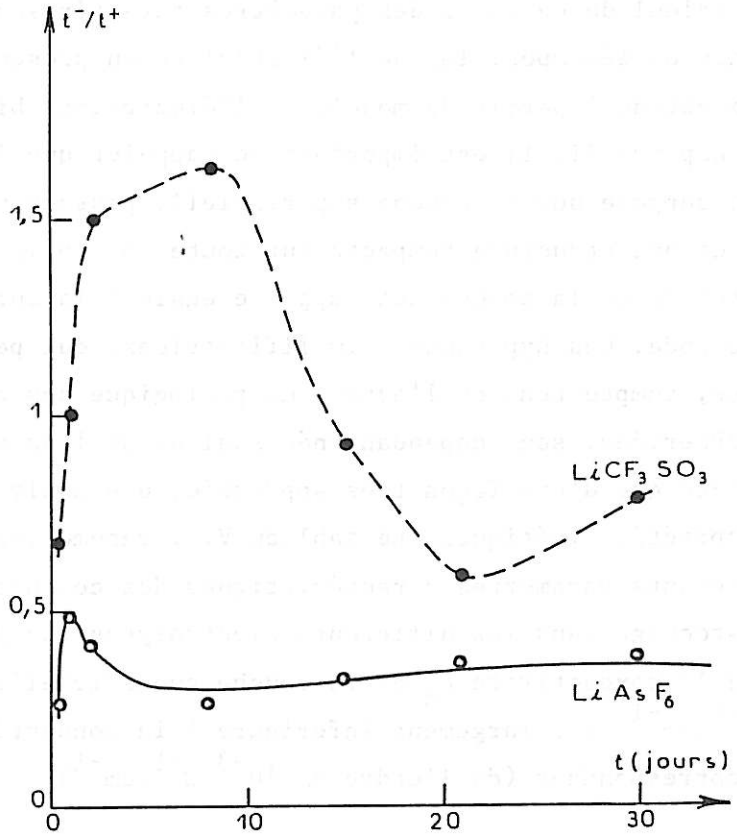


Figure V.16. : Evolution du rapport des nombres de transport t^-/t^+ au cours du stockage du lithium dans les solutions molaires $SL/LiAsF_6$ et $SL/LiCF_3SO_3$.

Lorsque le domaine de fréquence utilisé ne permet pas de définir la résistance de diffusion, il est nécessaire de l'évaluer à partir d'une mesure de la résistance de polarisation, R_p en imposant une très faible polarisation dans des conditions de variation linéaire du courant en fonction de la surtension. La résistance de diffusion est proportionnelle à la résistance de conduction et rend compte des variations du rapport t_-/t_+ des nombres de transport des anions et des cations dans la couche superficielle (voir équation (2.125), chapitre II). Le tableau V.2. montre comment varie le rapport t_-/t_+ avec la nature du soluté dans l'électrolyte. Par ailleurs, la figure V.16. montre que ce rapport est pratiquement constant au cours du temps de stockage dans le cas de l'électrolyte contenant $LiAsF_6$ et qu'il varie d'une façon importante dans le cas de l'électrolyte contenant $LiCF_3SO_3$, pour lequel par ailleurs la contribution de l'anion au phénomène de transport de matière est plus importante.

V.2.2. Caractérisation des propriétés des couches superficielles

Un calcul de certains des paramètres caractérisant les propriétés des couches de décomposition de l'électrolyte en présence de lithium peut être obtenu à partir du modèle de l'électrolyte binaire présenté dans le chapitre II. Il est important de rappeler que l'application de ce modèle suppose que la couche superficielle possède une composition homogène et une structure compacte sur toute son épaisseur. De plus, la surface active de la couche est supposée égale à la surface géométrique de l'électrode. Ces hypothèses simplificatrices, qui peuvent paraître excessives, compte tenu de l'aspect morphologique des couches superficielles observées, sont cependant nécessaires si l'on veut pouvoir aborder, ne serait-ce que d'une façon très approchée, une analyse quantitative de leurs propriétés cinétiques. Le tableau V.3. résume les valeurs calculées pour différents paramètres caractéristiques des couches formées après un mois de stockage dans les différents électrolytes. En particulier, la valeur de la conductivité K_c de la couche superficielle (de l'ordre de $2.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est largement inférieure à la conductivité K_e de l'électrolyte correspondant (de l'ordre de $10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$).

Le nombre de transport cationique est compris entre 0,5 et 0,7. La valeur du coefficient de diffusion du soluté (de l'ordre de $2.10^{-6} cm^2/s$) est pratiquement indépendante de la concentration qui est suffisamment faible pour permettre l'application de la théorie des solutions diluées. Cette concentration comprise entre 0,005 et 0,02M, est très inférieure de près de deux décades logarithmiques à celle existant au sein de l'électrolyte. Les paramètres des couches superficielles obtenues après un mois de stockage dans les deux mélanges étudiés sont également donnés dans le tableau V.3. Ils mettent en évidence l'importance de la présence du cosolvant sur la conductivité de la couche (de l'ordre de $10^{-3} \Omega^{-1}.cm^{-1}$) et sur sa concentration en soluté (de l'ordre de 0,2M). Ces valeurs sont dix fois plus élevées que celles obtenues en présence du seul sulfolanne. Par ailleurs, les couches obtenues en présence des cosolvants DME et DX apparaissent comme des conducteurs plus anioniques (t_+ de l'ordre de 0,3) que les couches formées dans le sulfolanne seul.

Electrolyte	$K_c.10^4$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	$D_*.10^6$ (cm^2/s)	C (M/1)	t_+	d (µm)
SL/$LiAsF_6$ 1M	2,9	1,8	0,02	0,70	60
0,5M	2,1	2,2	0,01	0,48	60
0,1M	0,7	1,8	0,005	0,41	60
SL/$LiCF_3SO_3$ 1M	2,8	0,8	0,05	0,53	50
SL-DME/$LiAsF_6$ 1M	17	0,7	0,3	0,32	130
SL-DX/$LiAsF_6$ 1M	27	1,2	0,2	0,21	140

Tableau V.3. : Paramètres caractéristiques des couches superficielles formées après un mois de stockage dans différents électrolytes utilisés (d'après les équations du paragraphe II.3.2.).

CHAPITRE VI

CARACTERISATION DES PROPRIETES DES COUCHES SUPERFICIELLES AU COURS DU CYCLAGE DU LITHIUM

CHAPITRE VI

CARACTERISATION DES PROPRIETES DES COUCHES SUPERFICIELLES AU COURS DU CYCLAGE DU LITHIUM

Cette étude a pour but d'analyser les propriétés des couches se formant, d'une part au cours de chacune des deux phases successives d'un cycle d'une batterie à anode de lithium, c'est-à-dire la phase de dissolution anodique (décharge) et la phase de dépôt cathodique (charge) de ce métal, d'autre part progressivement tout au long du cyclage. Ces couches seront désignées par "couches de polarisation" afin de les distinguer des couches étudiées au chapitre précédent auxquelles on réservera le terme de "couches de stockage".

L'étude a été réalisée à partir d'électrodes de lithium dont la surface coupée à l'aide d'un scalpel a subi un stockage de durée suffisante dans l'électrolyte pour conduire à l'élimination de l'essentiel de la couche de contamination atmosphérique. En conséquence, la polarisation intervient au départ sur une surface de lithium polycristallin recouverte par une couche de stockage dont l'épaisseur est inférieure au micron. Une telle couche est supposée être sans influence notable sur les propriétés des couches de polarisation anodique et cathodique. Après une étude séparée des phases de décharge et de charge réalisée sur ce type de surface initiale, nous avons analysé l'évolution de la couche au cours du cycle constitué par une phase de dissolution anodique suivie d'une phase de dépôt cathodique de lithium, et nous avons suivi ensuite les modifications intervenant dans cette évolution au cours du cyclage. La succession de ces deux phases conduit généralement à une évolution des propriétés du système électrode/couche différente de celle qui peut être déduite des phases intervenant séparément sur une même surface initiale de lithium.

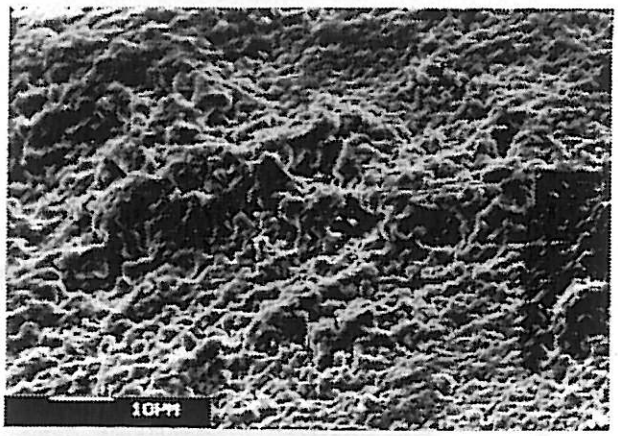
VI.1. PHASE DE DISSOLUTION ANODIQUE (DECHARGE)

VI.1.1. Propriétés morphologiques

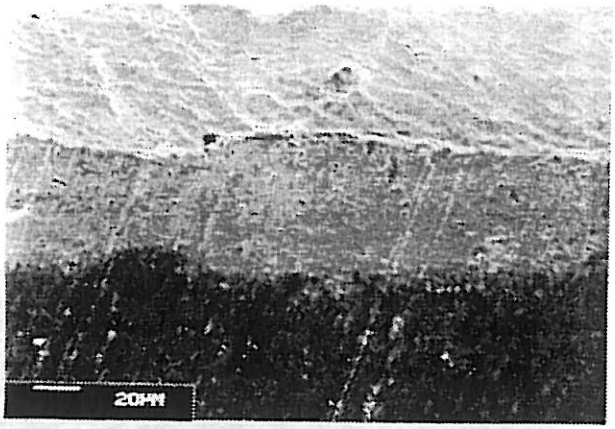
La planche VI.1. présente l'état de surface et la coupe longitudinale d'une électrode de lithium soumise à une surtension anodique de 100 mV (densité de courant moyenne de 3 mA/cm^2), après le passage d'une densité de charge de 30 C/cm^2, dans le cas de l'électrolyte $SL/LiAsF_6$. La couche anodique présente un aspect et une épaisseur (de l'ordre de 60 µm) semblables à ceux de la couche de stockage formée après un mois dans le même électrolyte (planches VI.1a et VI.1b). La membrane qui subsiste après rinçage possède une structure homogène plus ou moins plissée avec une épaisseur inférieure au micron.

La planche VI.1. met également en évidence l'influence des conditions de polarisation sur les propriétés morphologiques des couches. Une surtension anodique élevée (de l'ordre de 300 mV) conduit à la formation d'une couche ayant une structure hétérogène plus ou moins stratifiée (planche VI.1c). La coupe longitudinale de l'électrode montre que la couche atteint une épaisseur de 80µm (planche VI.1d). Une densité de charge importante (de l'ordre de 200 C/cm^2) conduit à la formation d'une couche d'une épaisseur de l'ordre de 100 µm (planche VI.1f), mettant en évidence les effets de la dissolution préférentielle du lithium qui se manifestent par des dénivellations observables sur toute la surface de l'électrode (planche VI.1e). La dissolution préférentielle peut intervenir sur une profondeur de 100µm et conduire à la disparition de grains de plus de 150 µm de diamètre.

Les planches VI.2a et VI.2b présentent l'état de surface et la coupe longitudinale d'une électrode de lithium soumise à une polarisation dans l'électrolyte $SL/LiCF_3SO_3$, à une densité de courant de 1 mA/cm^2 (surtension moyenne de 50 mV), après le passage d'une densité de charge de 5 C/cm^2. La couche anodique qui possède une structure stratifiée, atteint une épaisseur de l'ordre de 50 µm. Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que celle observée après un mois de stockage. La membrane, qui subsiste après rinçage d'une couche formée avec une densité de charge de 10 C/cm^2 est particulièrement fine et permet d'observer l'état de surface du lithium sous-jacent (planche VI.2c). Les parties planes correspondent à la surface

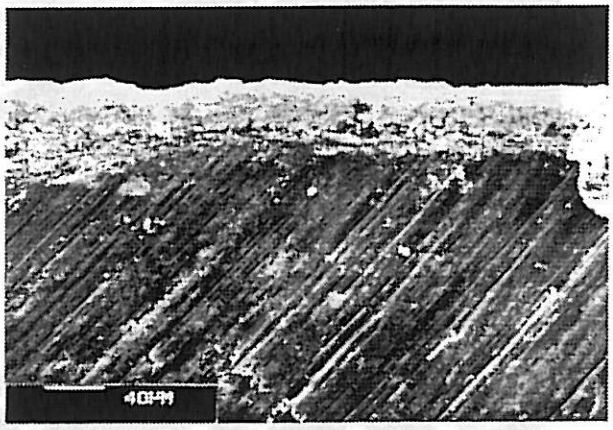


(a) état de surface

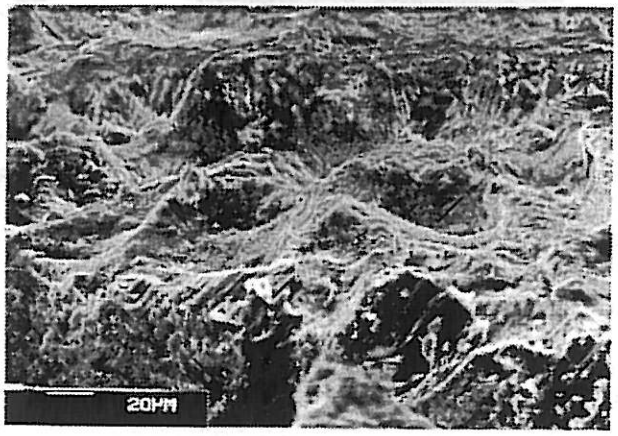


(b) coupe longitudinale

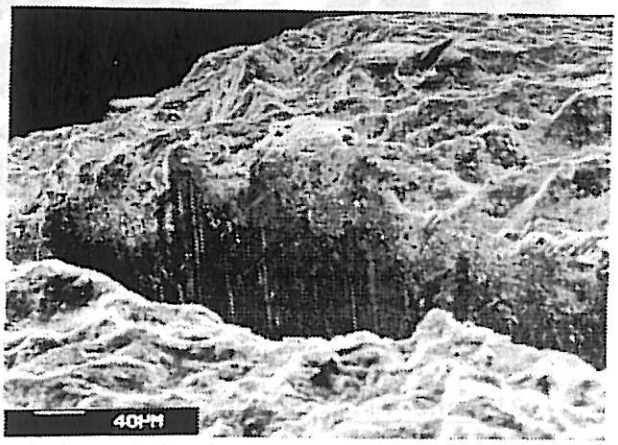
(c) état de surface



(d) coupe longitudinale



(e) état de surface



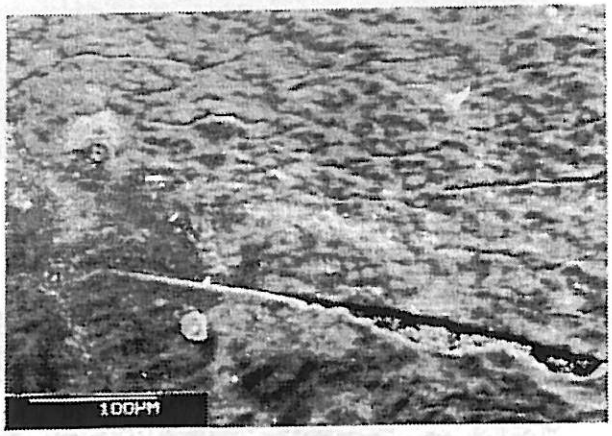
(f) coupe longitudinale

<u>Planche VI.1.</u> : Morphologie de l'électrode de lithium après polarisation anodique dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$. Influence des conditions expérimentales.

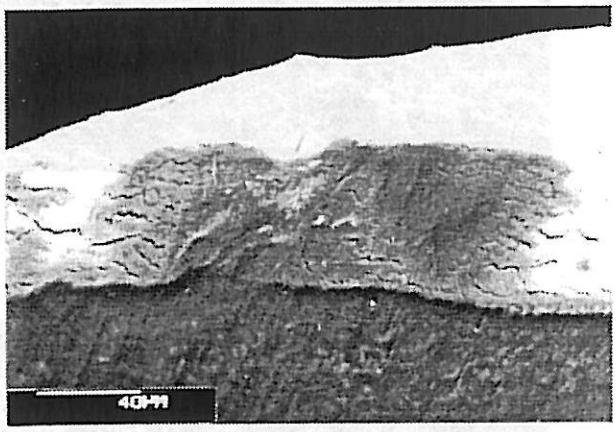
(a) et (b) : Surtension anodique de 100mV et densité de charge de 30C/cm^2.

(c) et (d) : Surtension anodique de 300mV et densité de charge de 30C/cm^2.

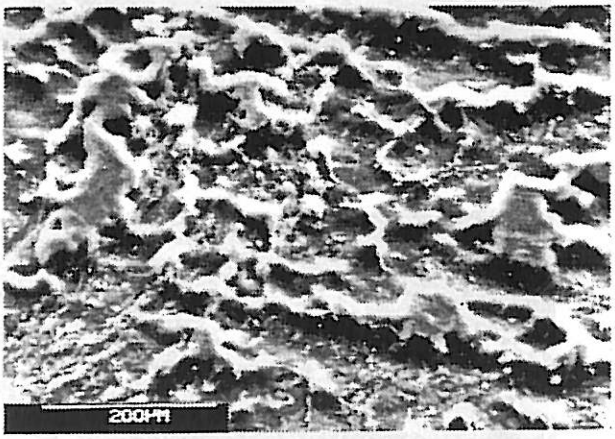
(e) et (f) : Surtension anodique de 300mV et densité de charge de 200C/cm^2.



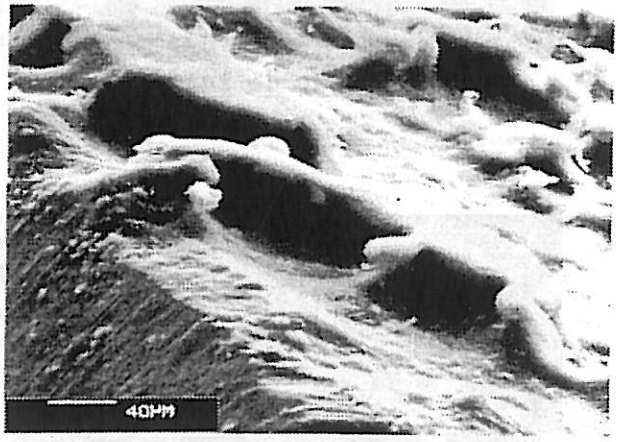
(a) état de surface



(b) état de surface



(c) coupe longitudinale



(d) coupe longitudinale

Planche VI.2. : Morphologie de l'électrode de lithium après polarisation anodique dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$.

Conditions de polarisation :

(a) et (b) : Densité de courant de $1mA/cm^2$ et densité de charge de $5C/cm^2$.

(c) et (d) : Densité de courant de $1mA/cm^2$ et densité de charge de $10C/cm^2$.

initiale de l'électrode. L'importance des dénivellations met en évidence les effets de la dissolution préférentielle du lithium en cours de polarisation anodique (planche VI.2d).

VI.1.2. Propriétés cinétiques

a) Etude des propriétés des couches obtenues aux faibles densités de charge

L'évolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation anodique est représentée sur les figures VI.1. et VI.2., pour de faibles densités de charge, pour les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$ respectivement. Dans le cas de SL/$LiAsF_6$, les diagrammes (b et c) de la figure VI.1. montrent que la dissolution anodique sous une densité de courant de 2 mA/cm^2 conduit à une augmentation de la résistance de conduction et à une diminution de la résistance de transfert. Après le passage d'une densité de charge de 20 C/cm^2, le diagramme (d), obtenu au potentiel d'équilibre met en évidence la présence d'une résistance de diffusion. La couche de polarisation anodique étudiée au potentiel d'équilibre, possède des paramètres caractéristiques proches de ceux de la couche de stockage, comme le montre le tableau VI.1. (lignes a et b).

Dans le cas de l'électrolyte SL/$LiCF_3SO_3$, les diagrammes (b et c) de la figure VI.2. montrent que la dissolution sous une densité de courant de 5 mA/cm^2 se traduit par une forte augmentation de la résistance de conduction et par une légère diminution de la résistance de transfert. Le diagramme (d) obtenu au potentiel d'équilibre, après le passage d'une densité de charge de 5 C/cm^2, met en évidence l'apparition d'une résistance de diffusion contrairement à ce qui est observé en cours de polarisation. Les paramètres de la couche de polarisation anodique qui sont présentés sur le tableau VI.1. (lignes f et g), sont différents de ceux de la couche de stockage. La conductivité et le coefficient de diffusion sont plus élevés alors que la concentration du soluté (0,001M) est plus faible que celle déterminée dans la couche de stockage (0,05M). D'autre part, la couche de polarisation anodique est un conducteur plus cationique (t_+ = 0,7) que la couche de stockage (t_+ = 0,5).

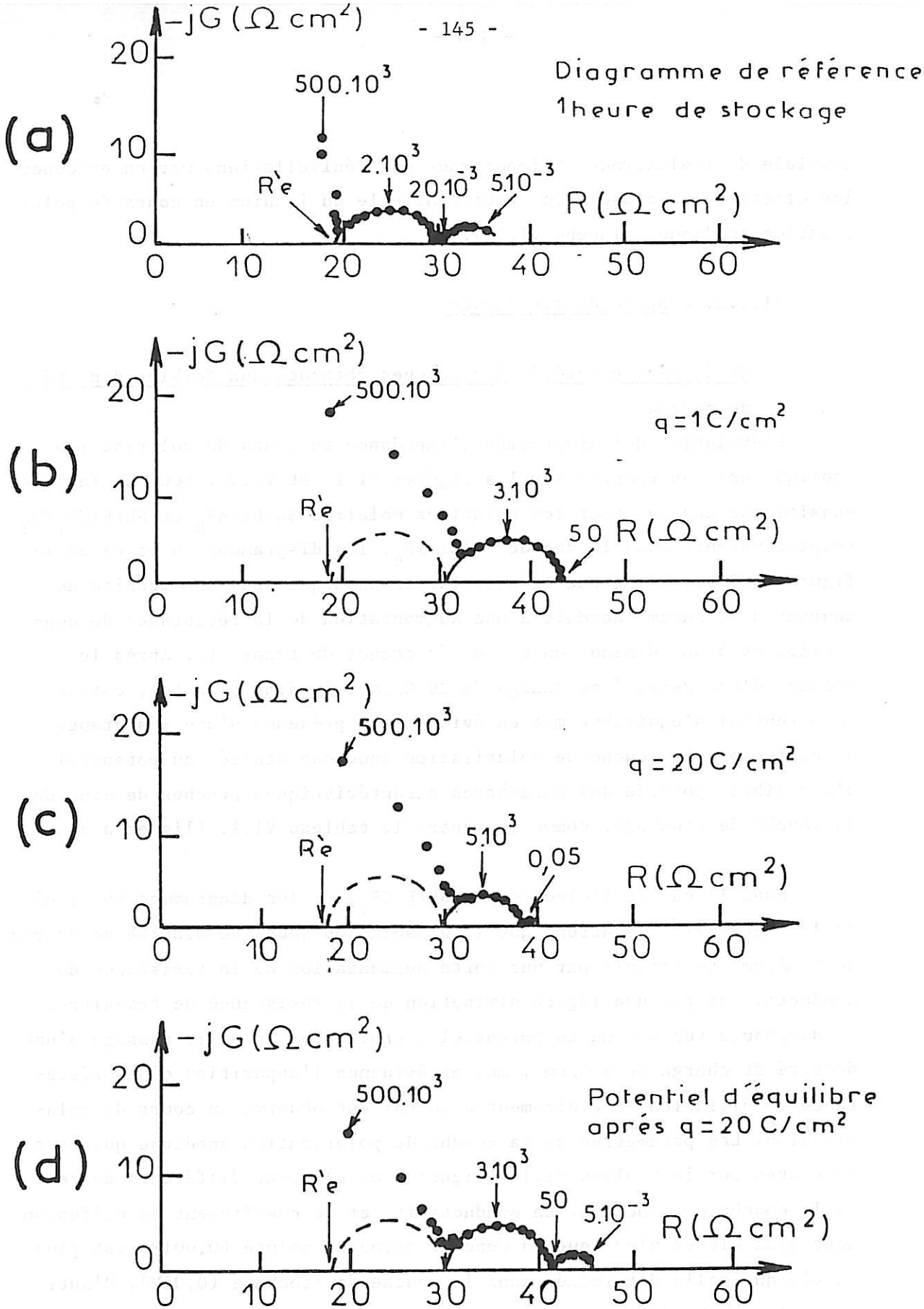


Figure VI.1. : Evolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation anodique en mode galvanostatique dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$. Densité de courant de 2mA/cm^2. Influence des faibles densités de charge.

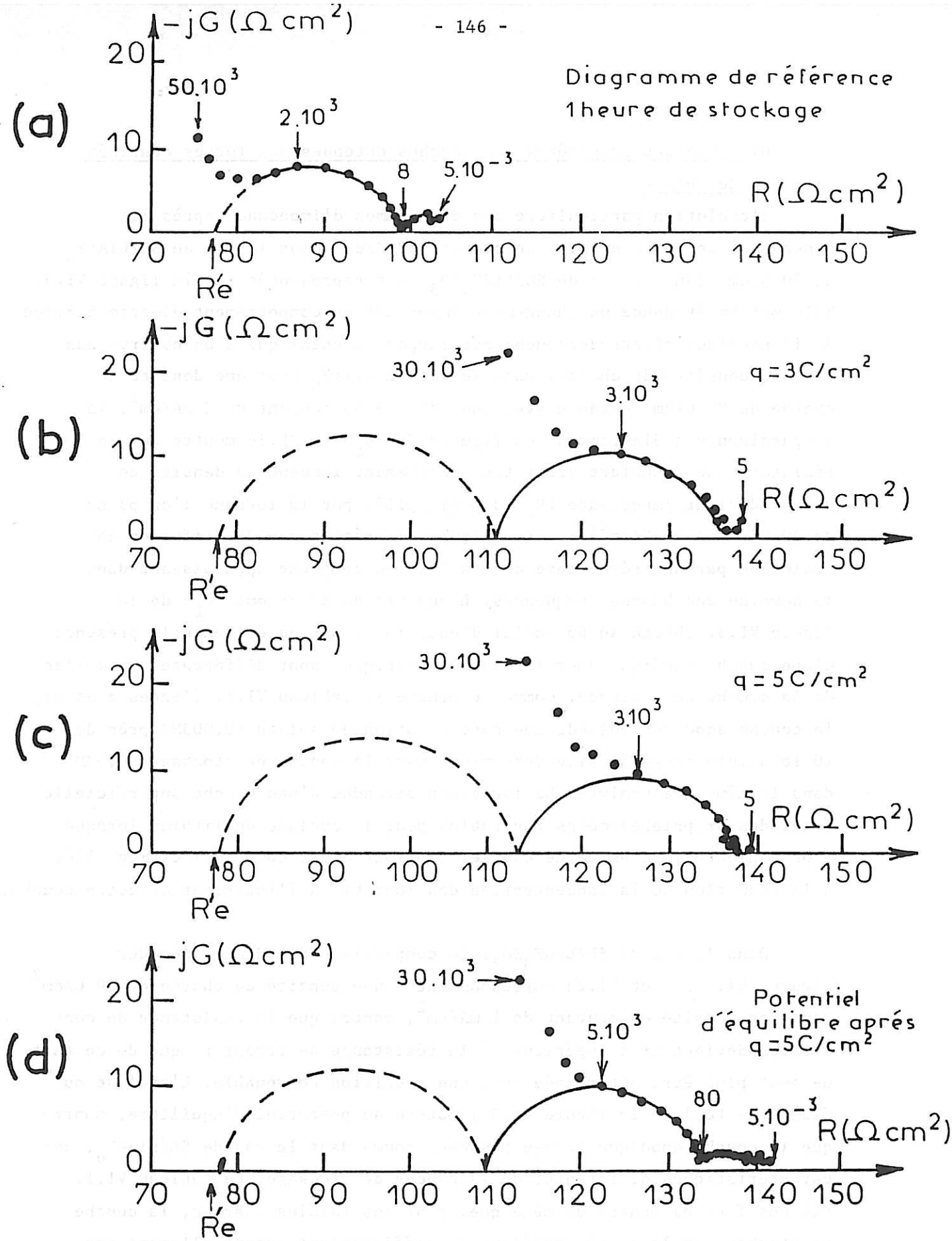


Figure VI.2. : Evolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation anodique en mode galvanostatique dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$. Densité de courant de 1mA/cm^2. Influence des faibles densités de charge.

b) Etude des propriétés des couches obtenues aux fortes densités de charge

L'évolution particulière des diagrammes d'impédance après le passage d'une forte densité de charge (90 C/cm^2 dans le cas de $SL/LiAsF_6$ et 10 C/cm^2 dans le cas de $SL/LiCF_3SO_3$) est représentée sur la figure VI.3. Elle met en évidence un changement important du comportement électrochimique de l'interface électrode/couche par rapport à celui que l'on observe aux faibles densités de charge. Dans le cas de $LiAsF_6$ pour une densité de charge de 90 C/cm^2 obtenue avec une densité de courant de 2 mA/cm^2, la comparaison des diagrammes des figures VI.$3b_1$ et VI.1c montre que la résistance de transfert croît très rapidement lorsque la densité de charge devient importante (R_t est multipliée par 10 lorsque l'on passe de 20 C/cm^2 à 90 C/cm^2) ; par ailleurs, la résistance de diffusion est prolongée par une résistance de passivation complexe apparaissant dans le domaine des basses fréquences. L'analyse du diagramme (c_1) de la figure VI.3. obtenu au potentiel d'équilibre, met en évidence la présence d'une couche anodique dont les caractéristiques sont différentes de celles de la couche de stockage. Comme le montre le tableau VI.1. (lignes a et c), la couche anodique possède une concentration en soluté (0,003M) près de 10 fois inférieure à celle déterminée dans la couche de stockage (0,02M) dans le même électrolyte. La formation attendue d'une couche superficielle ayant des propriétés moins favorables pour le cyclage du lithium lorsque l'on augmente la densité de charge, apparaît ainsi comme directement liée à la réduction de la concentration des ions Li^+ à l'intérieur de cette couche.

Dans le cas de $SL/LiCF_3SO_3$, la comparaison des diagrammes des figures VI.$3b_2$ et VI.2c correspondant à une densité de charge de 10 C/cm^2 sous une densité de courant de 1 mA/cm^2, montre que la résistance de conduction devient très supérieure à la résistance de transfert qui de ce fait ne peut plus être déterminée avec une précision convenable. L'analyse du diagramme (c_2) de la figure VI.3., obtenu au potentiel d'équilibre, montre que la couche anodique formée possède, comme dans le cas de $SL/LiAsF_6$, des caractéristiques différentes de la couche de stockage. Le tableau VI.1. (lignes f et h) montre de même que, pour les faibles charges, la couche de stockage et la couche anodique se différencient essentiellement par les valeurs du nombre de transport cationique (passage de 0,53 à 0,89) et de leur concentration en soluté (de 0,05 à 0,002M).

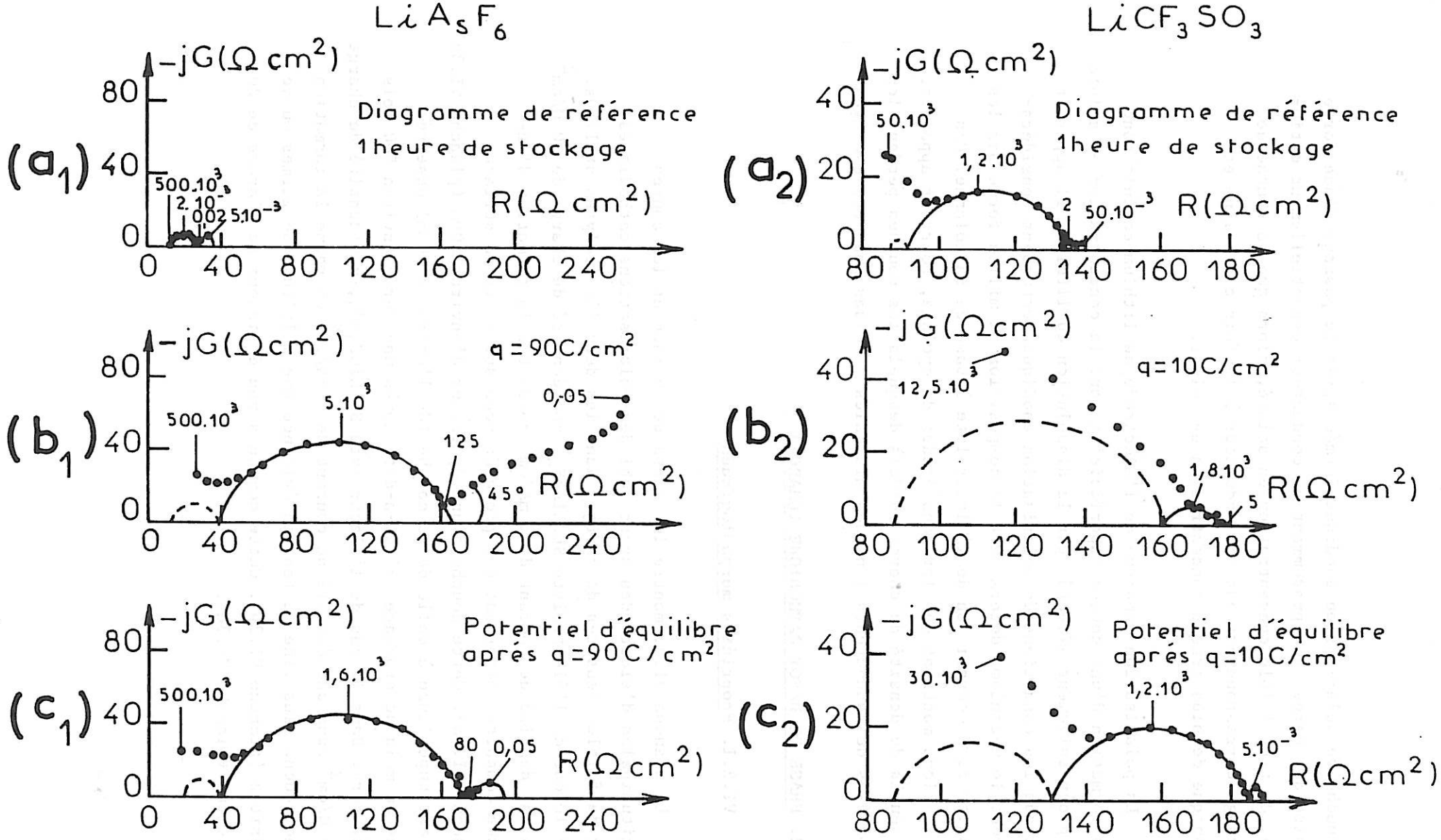


Figure VI.3. : Evolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation anodique en mode galvanostatique dans les solutions molaires : - SL/$LiAsF_6$ sous une densité de courant de $2mA/cm^2$

- SL/$LiCF_3SO_3$ sous une densité de courant de $1mA/cm^2$

Influence des fortes densités de charge.

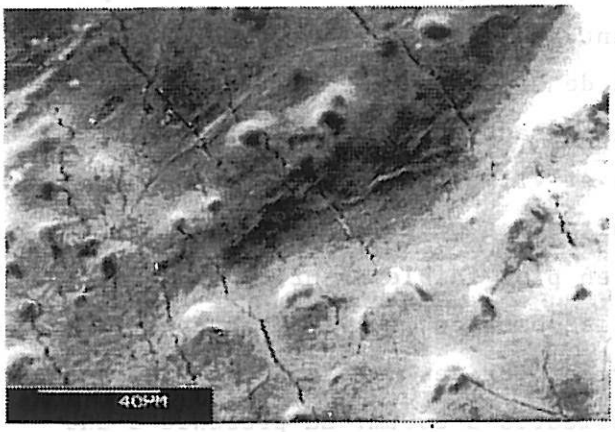
La couche de polarisation anodique formée après le passage d'une forte densité de charge est apparemment un conducteur essentiellement cationique de très faible concentration en soluté, alors que la couche de stockage correspondante est un conducteur à la fois cationique et anionique de plus grande concentration en soluté.

La polarisation anodique de l'électrode de lithium conduit donc à la formation d'une couche superficielle dont la concentration en soluté est progressivement affectée par la dissolution du lithium. Il apparaît donc que les conditions de polarisation anodique perturbent considérablement le mécanisme déterminant la composition du milieu formé par les produits de décomposition de l'électrolyte à base de sulfolanne. Ces observations montrent que lors des études de cyclage, pourront apparaître des seuils de densité de charge au-delà desquels les couches perdent les propriétés de conducteurs ioniques minimales requises pour ces cyclages.

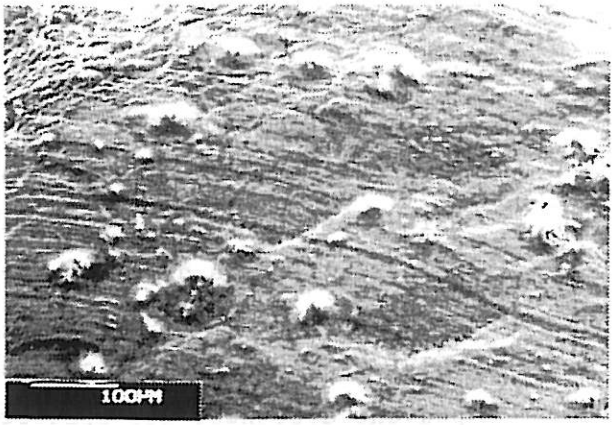
VI.2. PHASE DE DEPOT CATHODIQUE (CHARGE)

VI.2.1. Propriétés morphologiques

La planche VI.3. montre les états de surface et les coupes longitudinales d'électrodes ayant subi des polarisations cathodiques, pour de faibles densités de charge, dans les deux électrolytes utilisés. Dans le cas de l'électrolyte SL/$LiAsF_6$, une densité de charge de 10 C/cm^2 sous une densité de courant de 2 mA/cm^2 conduit à la formation d'une couche compacte comportant des protubérances sur toute la surface (planche VI.3a). Cette couche a une épaisseur d'environ 80µm (planche VI.3c) qui est supérieure à celle de la couche (de l'ordre de 60µm) observée après un mois de stockage, c'est-à-dire après une durée environ 500 fois supérieure. Dans le cas de l'électrolyte SL/$LiCF_3SO_3$, une densité de charge de 5 C/cm^2 sous une densité de courant de 1 mA/cm^2 entraîne la formation d'une couche plus fine mettant en évidence une multitude de germes ou de dendrites (planche VI.3b). Cette couche a une épaisseur de l'ordre de 20µm seulement (planche VI.3d).

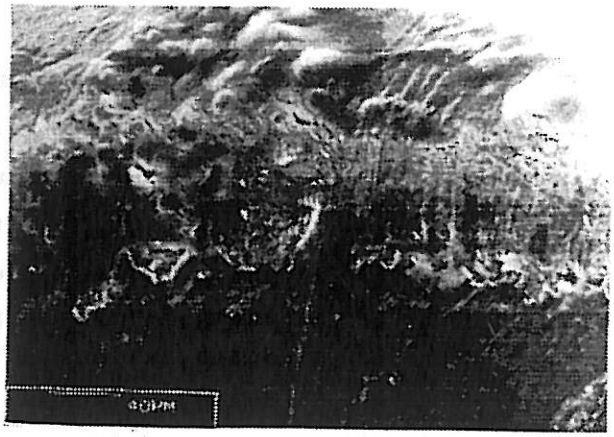


(a) état de surface



(b) état de surface

(c) coupe longitudinale



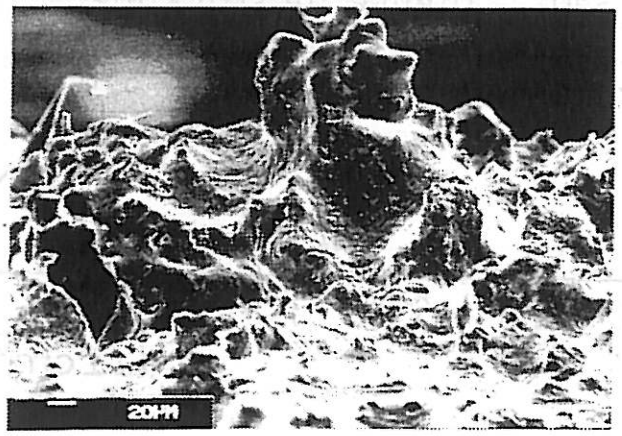
(d) coupe longitudinale

Planche VI.3. : Morphologie de l'électrode de lithium après polarisation cathodique dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ (a et c) et SL/$LiCF_3SO_3$ (b et d).
Conditions de polarisation :
(a) et (c) : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.
(b) et (d) : densité de courant de 1mA/cm^2 et densité de charge de 5C/cm^2.

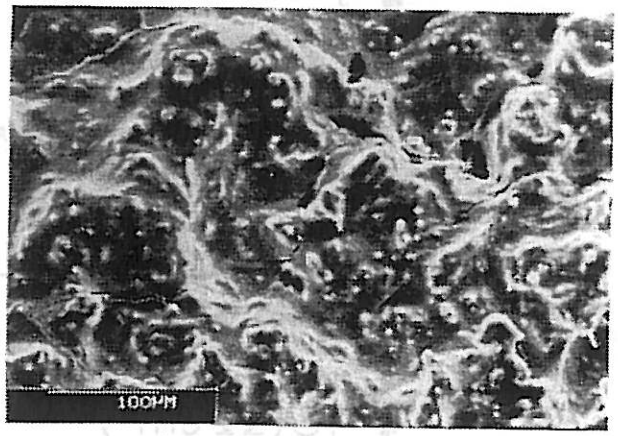
L'utilisation de fortes densités de charge (de l'ordre de 100 C/cm^2) conduit à la formation de dendrites de plusieurs centaines de microns de longueur et d'une dizaine de microns de diamètre qui sont recouvertes par la couche formée par les produits de décomposition de l'électrolyte. Les états de surface d'électrodes ayant subi une polarisation cathodique dans l'électrolyte $SL/LiAsF_6$ (densité de courant de 5 mA/cm^2) et dans l'électrolyte $SL/LiCF_3SO_3$ (densité de courant de 1 mA/cm^2), sont présentés respectivement sur les planches VI.4a et VI.4b. Des détails de ces couches (planches VI.4c et VI.4d) font apparaître des excroissances lamellaires et/ou filiformes déjà observées mais en plus faible quantité sous faible polarisation. Les coupes longitudinales observées sur les planches VI.4e et VI.4f montrent que les couches formées sur ces dépôts dendritiques peuvent atteindre des épaisseurs supérieures à 200µm. La présence d'une couche de polarisation cathodique d'une telle épaisseur formée d'un enchevêtrement de dendrites de lithium ne peut conduire qu'à des surfaces actives très supérieures à la surface géométrique de l'électrode.

VI.2.2. Propriétés cinétiques

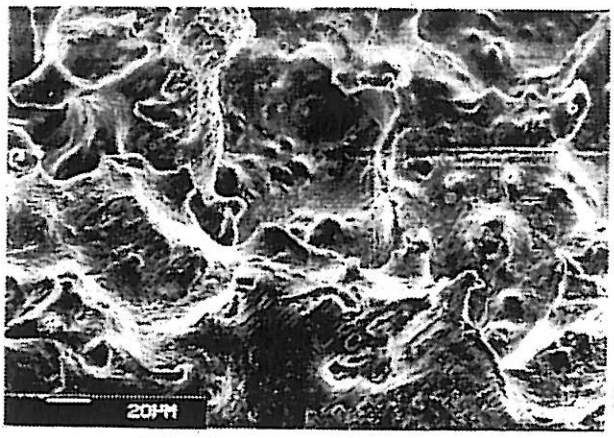
L'évolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation cathodique est représentée sur les figures VI.4. et VI.5. respectivement pour les deux électrolytes étudiés. Elle montre comment la polarisation cathodique conduit à des effets contraires à ceux observés avec la polarisation anodique. Dans les deux cas comme le montrent les diagrammes (b et c) des figures VI.4. ($SL/LiAsF_6$) et VI.5. ($SL/LiCF_3SO_3$), l'augmentation de surface active de l'électrode due à la croissance dendritique du dépôt de lithium conduit à une diminution de la somme ($R_e + R_c$) des résistances d'électrolyte et de conduction. La polarisation cathodique détermine par ailleurs une importante diminution des résistances de transfert de charge et de diffusion. La figure VI.6. montre que l'augmentation de surface active de l'électrode de lithium en présence des deux électrolytes se traduit également par une augmentation de la capacité de double couche C_d dans les deux électrolytes étudiés. Dans une première analyse, on peut en conclure que le rapport des capacités de double couche avant et après polarisation cathodique, constitue en première approximation une mesure du rapport des surfaces actives présentées par des électrodes avec ou sans dépôt cathodique de lithium.



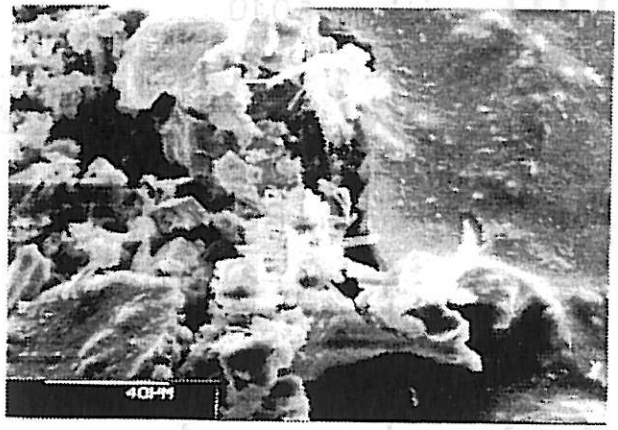
(a) état de surface



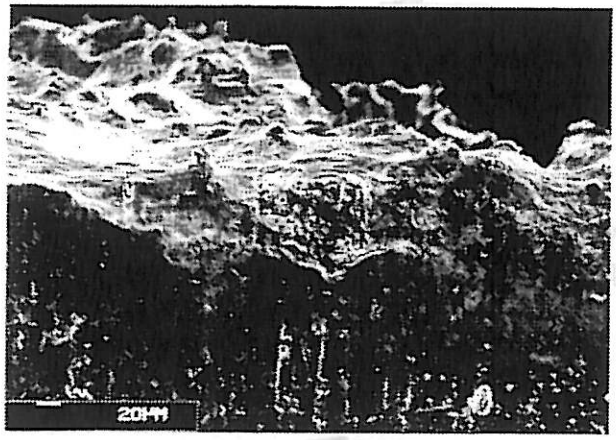
(b) état de surface



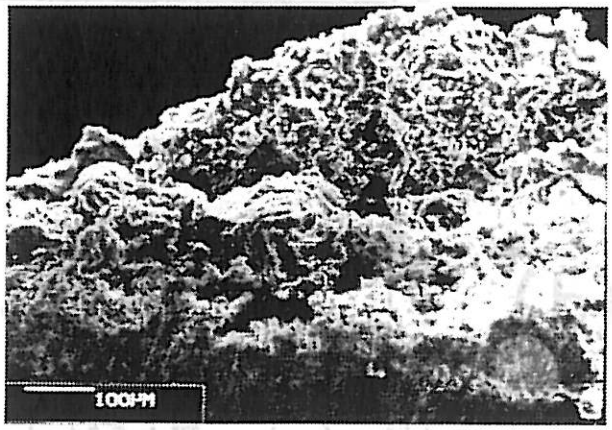
(c) état de surface



(d) état de surface



(e) coupe longitudinale



(f) coupe longitudinale

Planche VI.4. : Morphologie de l'électrode de lithium après une polarisation cathodique dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ (a,c,e) et SL/$LiCF_3SO_3$ (b,d,f). Conditions de polarisation : densité de courant de 5mA/cm^2 (SL/$LiAsF_6$) et de 1mA/cm^2 (SL/$LiCF_3SO_3$) et densité de charge de 100C/cm^2.

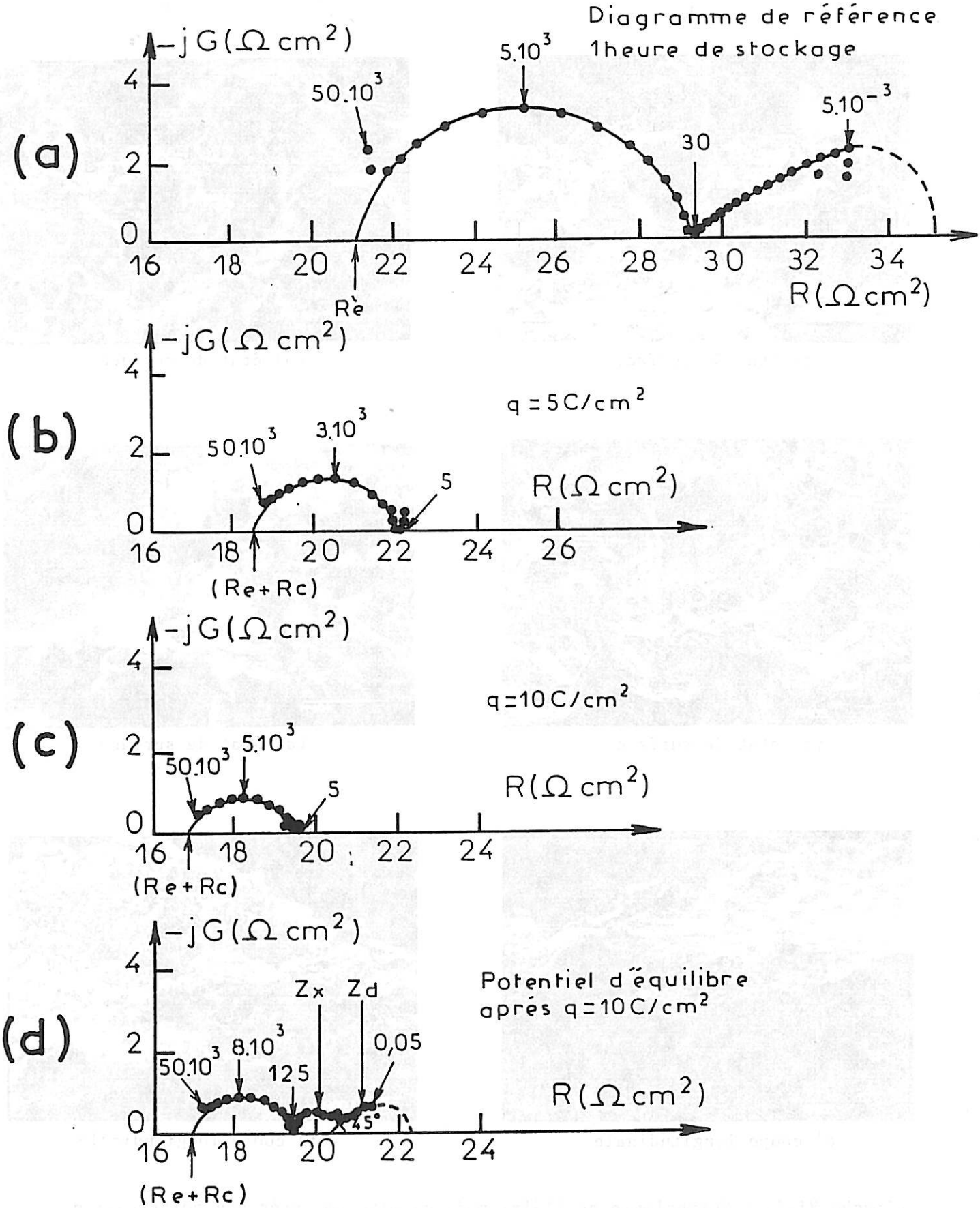


Figure VI.4. : Evolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation cathodique en mode galvanostatique dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$. Densité de courant de 2mA/cm². Influence de la densité de charge.

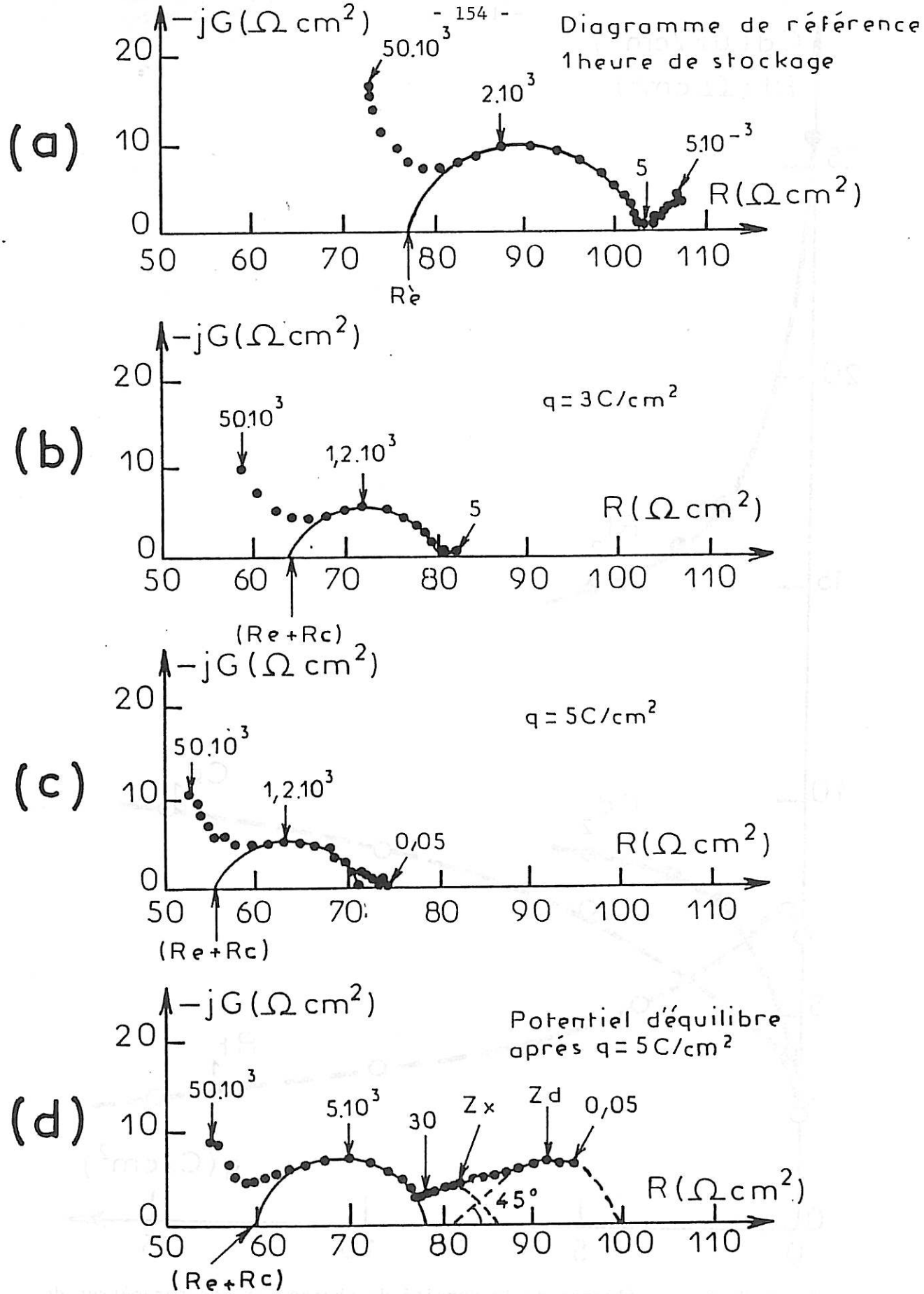


Figure VI.5. : Evolution des diagrammes d'impédance en cours de polarisation cathodique en mode galvanostatique dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$. Densité de courant de 1mA/cm². Influence de la densité de charge.

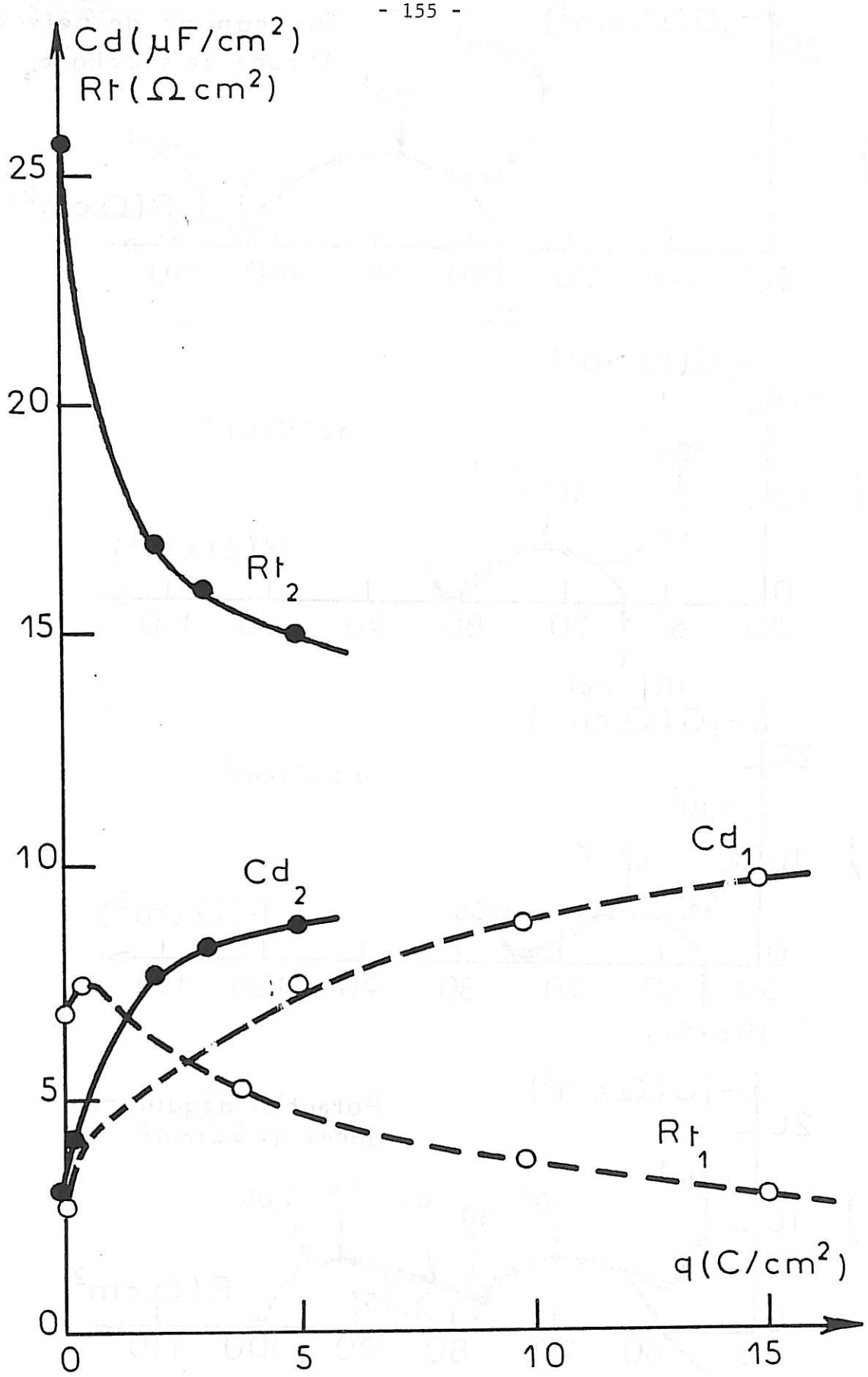


Figure VI.6. : Influence de la densité de charge sur les paramètres de transfert de charge en cours de polarisation cathodique dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ (Rt_1 et Cd_1) pour une densité de courant de 2mA/cm^2 et SL/$LiCF_3SO_3$ (Rt_2 et Cd_2) pour une densité de courant de 1mA/cm^2.

L'analyse des diagrammes (d) des figures VI.4. et VI.5., obtenus au potentiel d'équilibre, montre que l'impédance d'électrode dans le domaine des basses fréquences fait intervenir non seulement un processus de diffusion (caractérisé par l'impédance Z_d) mais aussi un processus supplémentaire (représenté par l'impédance Z_x). Ce dernier processus peut être attribué à des phénomènes lents par rapport aux processus de relaxation des phénomènes de diffusion, qui seraient liés à la décomposition de l'électrolyte en présence d'un lithium déposé très actif chimiquement. Compte tenu du fait que les nombres de transport ne peuvent être déterminés en raison de l'impossibilité de définir la résistance de conduction, seule reste possible une estimation des paramètres caractéristiques de la couche de polarisation cathodique en considérant que les nombres de transport sont égaux ($t_+ = t_- = 0,5$). En admettant que les surfaces active et géométrique de l'électrode sont égales, on obtient les valeurs du tableau VI.1. (lignes a et d, f et i) qui font apparaître une concentration en soluté près de dix fois supérieure à celle obtenue pour les couches de stockage formées dans les deux électrolytes étudiés (0,02 et 0,05M). En tenant compte de la variation de la surface active de l'électrode qui peut être évaluée à partir de la variation de la capacité double couche (figure VI.6.), on obtient pour les paramètres des couches de polarisation cathodique (tableau VI.1., lignes a et e, f et j) des valeurs qui restent de toute façon supérieures à celles des couches de stockage correspondante.

Electrolyte	$K_c.10^4$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	$D_*.10^6$ (cm^2/s)	C (M/l)	t_+	d (µm)	
SL/$LiAsF_6$ 1M						
couche de stockage	2,9	1,8	0,02	0,70	60	(a)
couche anodique						
faible charge	5	1,2	0,05	0,63	50	(b)
forte charge	5,9	20	0,003	0,74	100	(c)
couche cathodique calculée à partir de :						
- la surface géométrique	26	0,9	0,4	0,5	60	(d)
- la surface active	14	0,9	0,2	0,5	60	(e)
SL/$LiCF_3SO_3$ 1M						
couche de stockage	2,8	0,8	0,05	0,53	50	(f)
couche anodique						
faible charge	0,9	12	0,001	0,72	30	(g)
forte charge	0,8	1,9	0,002	0,89	50	(h)
couche cathodique calculée à partir de :						
- la surface géométrique	1	0,1	0,14	0,5	20	(i)
- la surface active	0,5	0,1	0,07	0,5	20	(j)

Tableau VI.1. : Paramètres caractéristiques des couches superficielles formées en cours de polarisation anodique et cathodique dans les deux électrolytes étudiés (d'après les équations du paragraphe II.3.2.).

V.3. CYCLAGE DU LITHIUM

V.3.1. Propriétés morphologiques

a) Début de cyclage

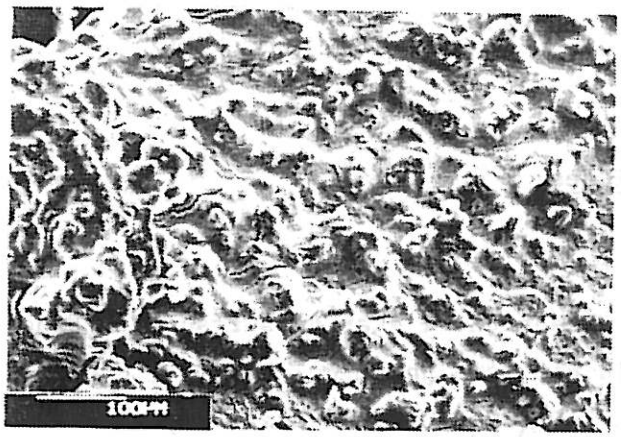
Les planches VI.5a et VI.6a présentent l'état de surface des couches superficielles formées en fin de la deuxième phase de charge, dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$. Ces couches d'aspect hétérogène peuvent comporter quelques excroissances filiformes (planches VI.5c et VI.6c) semblables à celles que nous avons déjà observées au cours de la première charge. L'épaisseur moyenne de la couche observée en fin de dépôt est de 250 µm dans le cas de SL/$LiAsF_6$ (planche VI.5e) et de 150 µm dans le cas de SL/$LiCF_3SO_3$ (planche VI.6e).

Les planches VI.5b et VI.6b présentent l'état de surface des couches formées en fin de la troisième phase de décharge, dans les mêmes solutions molaires. Les couches hétérogènes formées sont constituées par les excroissances lamellaires déjà observées en fin de première charge (planches VI.5d et VI.6d). L'épaisseur moyenne de la couche est de 180 µm dans le cas de $LiAsF_6$ (planche VI.5f) et de 150 µm dans le cas de $LiCF_3SO_3$ (planche VI.6f).

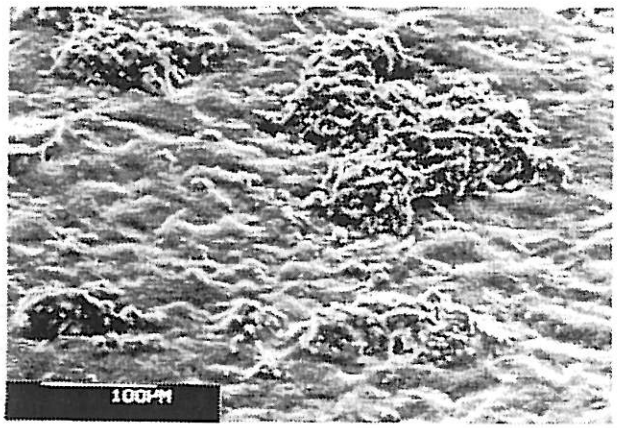
Le rinçage des électrodes dans le cas de SL/$LiAsF_6$, permet par ailleurs de mettre en évidence le fait que les excroissances plus ou moins filiformes sont présentes dans la couche quelle que soit la phase de cyclage. Elles sont cependant beaucoup plus nombreuses en fin de deuxième dépôt qu'en fin de troisième dissolution (planches VI.7a et VI.7b). Compte tenu de ces observations, la présence de ces excroissances semble être due à des produits de réaction des dendrites avec l'électrolyte, constituant des formes plus ou moins amorphes ou cristallisées des produits de décomposition de cet électrolyte en présence du lithium.

2e Dépôt

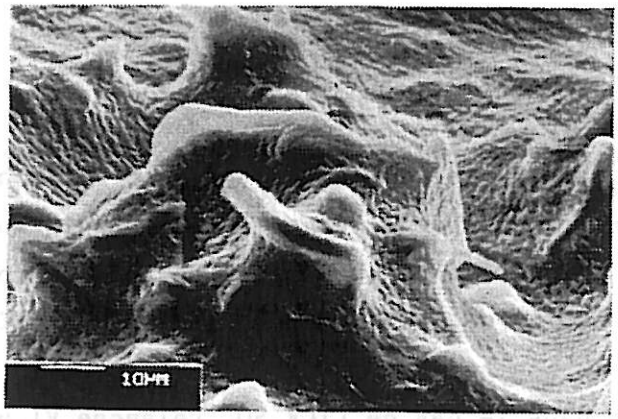
3e Dissolution



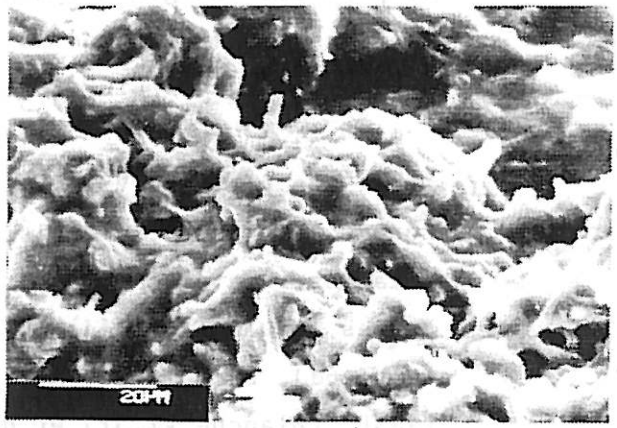
(a) état de surface



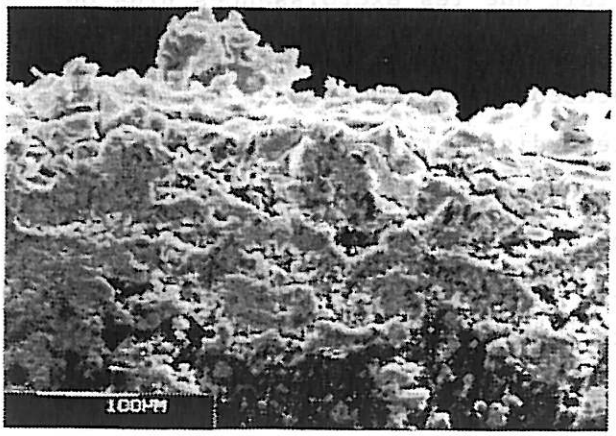
(b) état de surface



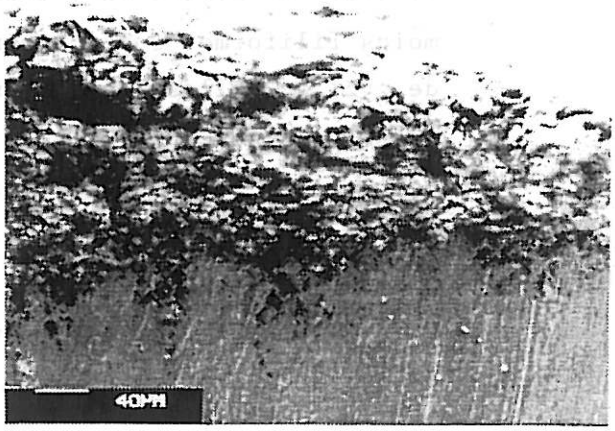
(c) état de surface



(d) état de surface



(e) coupe longitudinale



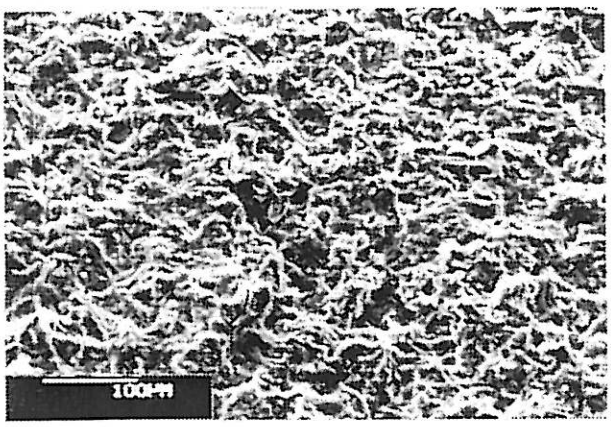
(f) coupe longitudinale

<u>Planche VI.5.</u> : Morphologie de l'électrode de lithium en début de cyclage dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$.

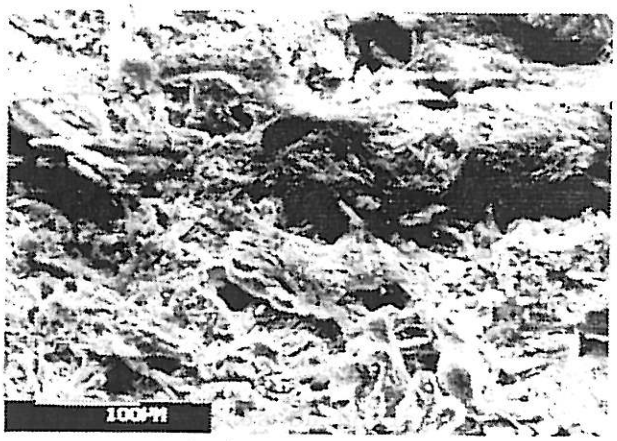
Conditions de cyclage : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/c

a, c et e : second dépôt ; b, d et f : troisième dissolution.

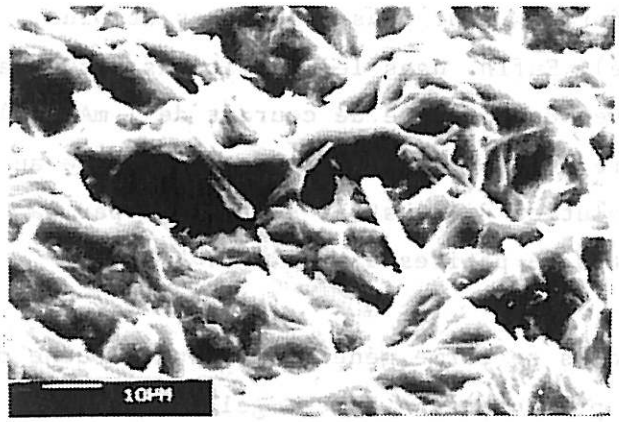
2e Dépôt 3e Dissolution



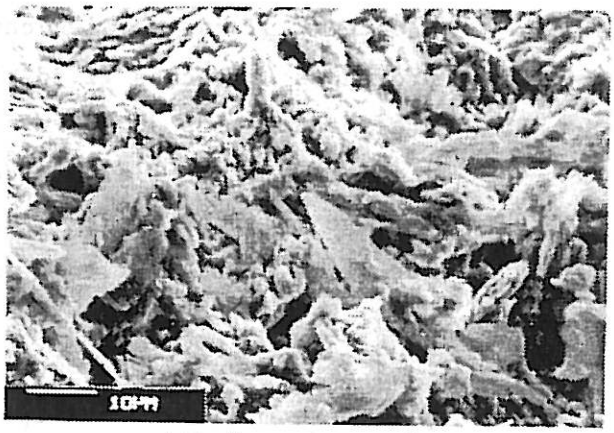
(a) état de surface



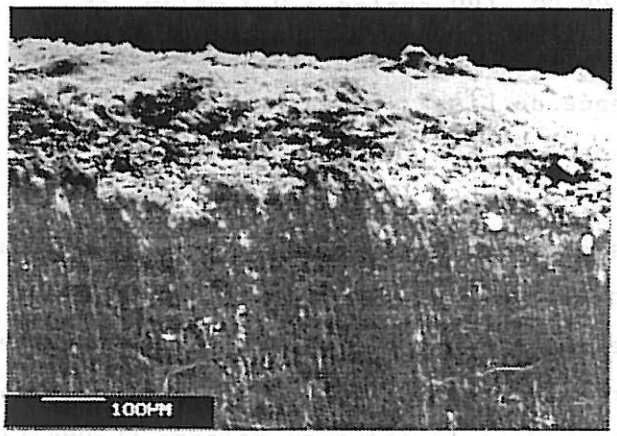
(b) état de surface



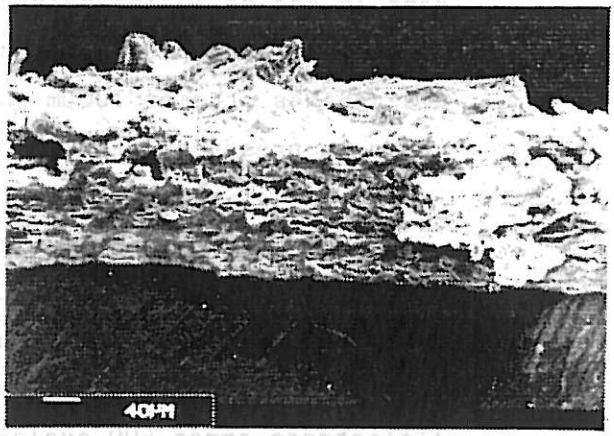
(c) état de surface



(d) état de surface



(e) coupe longitudinale



(f) coupe longitudinale

Planche VI.6. : Morphologie de l'électrode de lithium en début de cyclage dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$.

Conditions de cyclage : densité de courant de $1mA/cm^2$ et densité de charge de $5C/cm^2$.

a, c et e : second dépôt ; b, d et f : troisième dissolution.

b) Fin de cyclage

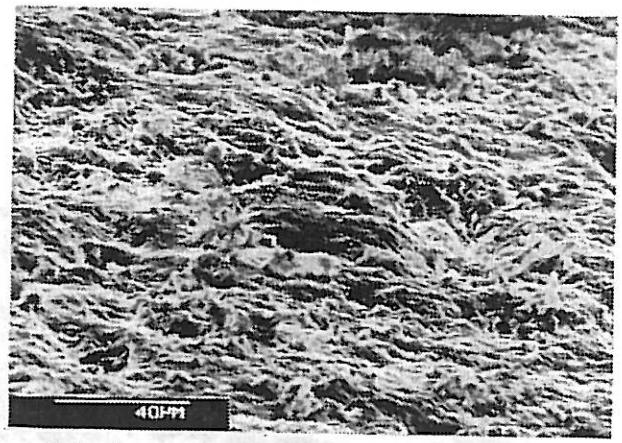
Le rinçage des électrodes de lithium obtenues en fin de cyclage, dans le cas de $SL/LiAsF_6$, permet de mettre en évidence (planches VI.7c à VI.7f) l'évolution de l'état de surface du lithium sous-jacent en fonction de la densité de courant utilisée, pour une même densité de charge de 10 C/cm^2. Après un cyclage s'interrompant après 3 cycles seulement, réalisé avec une densité de courant de 3 mA/cm^2, la participation du substrat est mise en évidence par une dissolution du lithium n'intervenant que sur une faible épaisseur et sur un pourcentage très réduit de la surface de l'électrode (planche VI.7c). Dans des conditions de cyclage plus favorables (densité de courant de 2 mA/cm^2) permettant d'obtenir 37 cycles, les cavités formées sont plus nombreuses et plus profondes (planches VI.7d et VI.7e). Enfin, dans les conditions permettant d'effectuer plus de 300 cycles (avec une densité de courant de 1 mA/cm^2), l'observation de l'électrode montre que toute sa surface a participé au cyclage (planche VI.7f) ; la dissolution du substrat se traduit par la formation d'une multitude de cavités de petites dimensions.

Après un grand nombre de cycles se forme généralement une couche de plusieurs millimètres d'épaisseur présentant un aspect gélatineux. Les états de surface des couches obtenues après la rupture du cyclage dans le cas de l'électrolyte $SL/LiAsF_6$ (30 cycles à 2 mA/cm^2 et 10 C/cm^2) et dans le cas de l'électrolyte $SL/LiCF_3SO_3$ (90 cycles à 0,3 mA/cm^2 et 10 C/cm^2), sont présentées sur les planches VI.8a et VI.8b. L'épaisseur des couches atteint 100µm en présence de $LiAsF_6$ (planche VI.8c) et environ 400µm en présence de $LiCF_3SO_3$ (planche VI.8d).

Ces couches sont constituées à partir de longues dendrites de métal, mises en évidence par leur importante réactivité en présence d'eau, qui sont enrobées dans les produits de réaction de l'électrolyte. Une partie d'une telle couche, comme le montre la planche VI.9a a pu être isolée de l'électrode après 400 cycles réalisés dans la solution molaire $SL\text{-}DME/LiAsF_6$ (planche VI.9b). Cette couche très hétérogène contient une multitude d'excroissances filiformes décrites précédemment (planche VI.9c). La coupe longitudinale (planche VI.9d) effectuée sur l'électrode de lithium débarrassée par rinçage de la majeure partie de la couche, montre encore une épaisseur de couche résiduelle supérieure à 200µm.

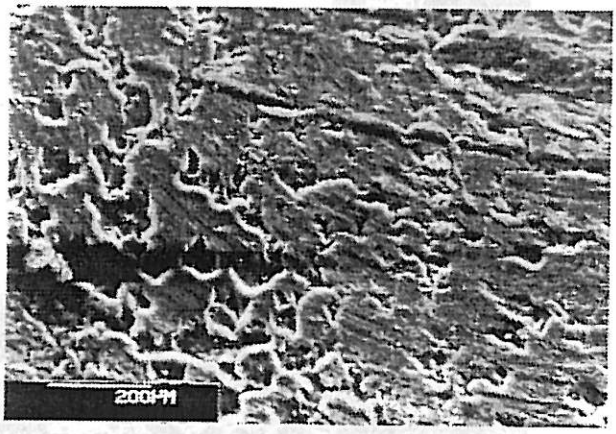
Début de cyclage

(a) état de surface du second dépôt

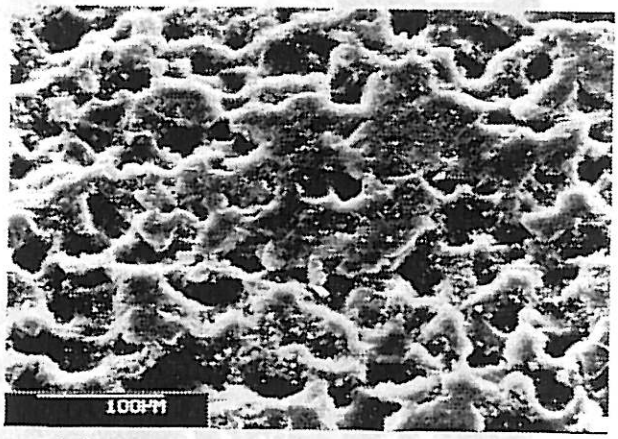


(b) état de surface de la troisième dissolution

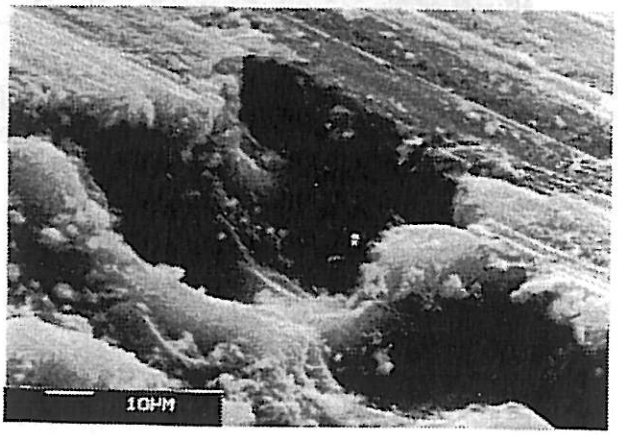
Fin de cyclage



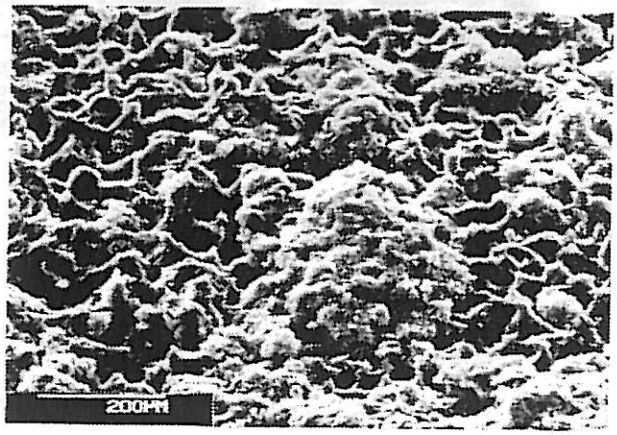
(c) état de surface après 3 cycles



(d) état de surface après 37 cycles

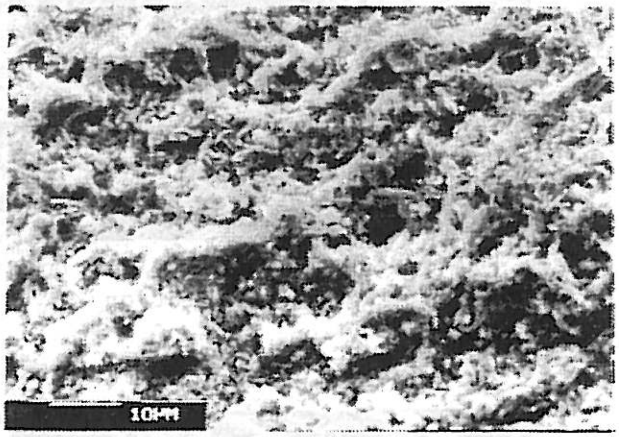


(e) état de surface après 37 cycles

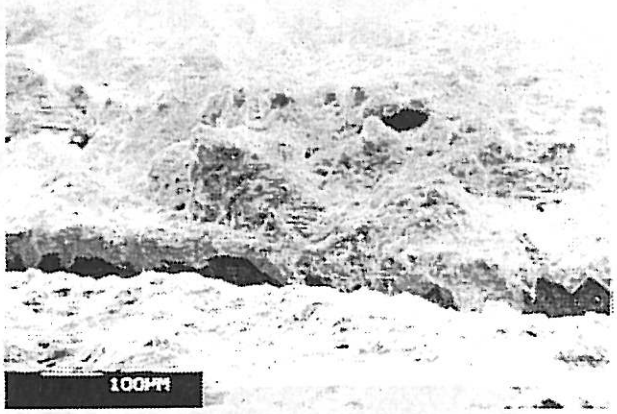


(f) état de surface après 300 cycles

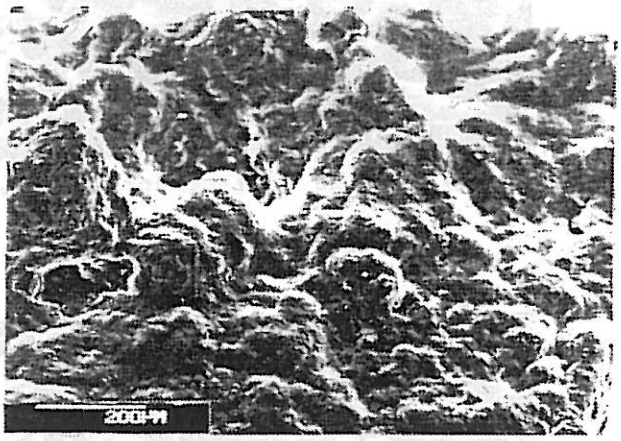
<u>Planche VI.7.</u> : Morphologie de l'électrode de lithium au cours du cyclage dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$ après rinçage de l'électrode dans le sulfolanne.
Conditions de cyclage : densité de charge de $10C/cm^2$.
(a), (b), (d) et (e) : densité de courant de $2mA/cm^2$
(c) : densité de courant de $3mA/cm^2$
(f) : densité de courant de $1mA/cm^2$



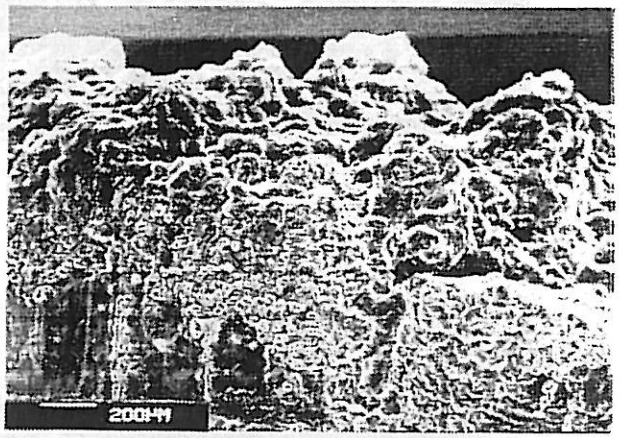
(a) état de surface



(b) coupe longitudinale



(c) état de surface



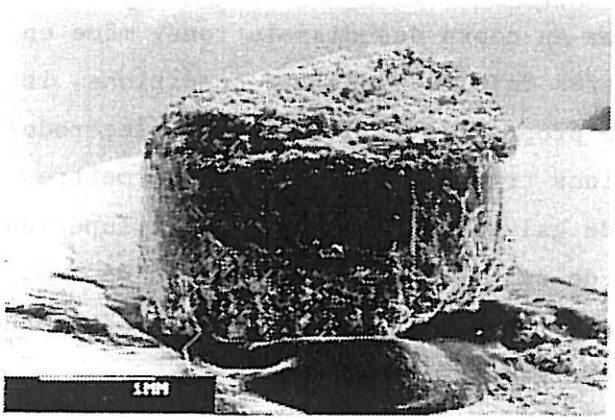
(d) coupe longitudinale

Planche VI.8. : Morphologie de l'électrode de lithium en fin de cyclage dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ (a et c) et SL/$LiCF_3SO_3$ (b et d).

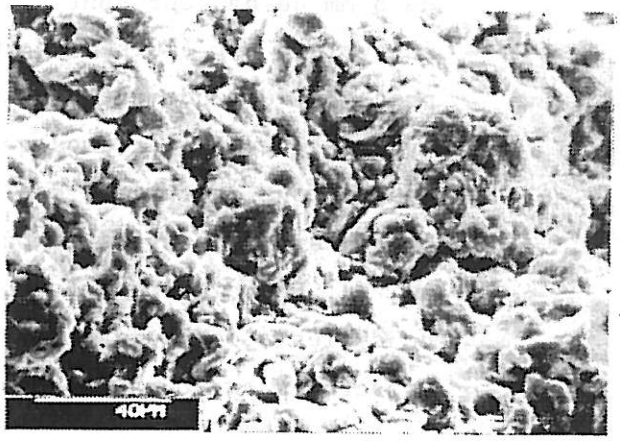
Conditions de cyclage :

(a) et (c) : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.

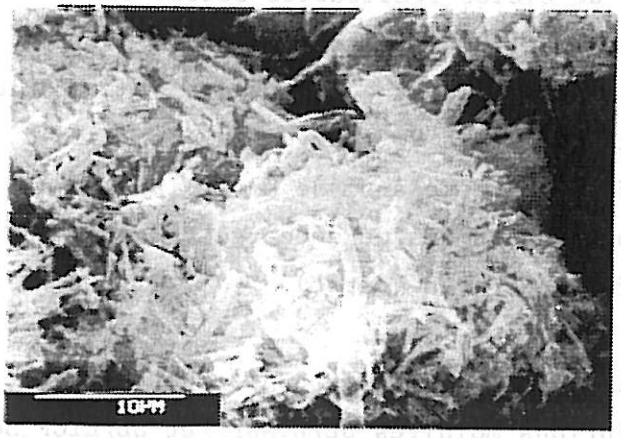
(b) et (d) : densité de courant de 0,3mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.



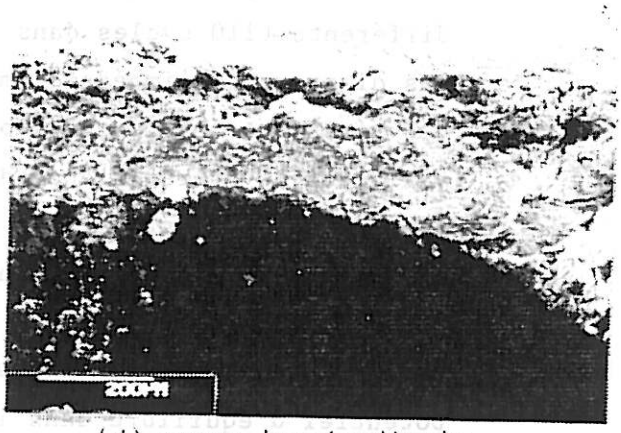
(a) vue générale de la couche



(b) état de surface



(c) état de surface



(d) coupe longitudinale

<u>Planche VI.9.</u> : Morphologie de l'électrode de lithium en fin de cyclage dans la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$.

Conditions de cyclage : densité de courant de $2mA/cm^2$ et densité de charge de $10C/cm^2$.

VI.3.2. Propriétés cinétiques

Les électrodes de lithium constituées par des cyclindres de 8 mm de hauteur sont suffisamment épaisses pour éviter une rupture du cyclage par épuisement du lithium au cours des dissolutions, même en présence de rendements faradiques très faibles. Dans ces conditions, le cyclage n'est interrompu que si les propriétés de l'interface électrode/couche font intervenir des surtensions trop importantes pour permettre le passage du courant imposé en mode galvanostatique (potentiel supérieur à 1 V). L'évolution des propriétés de cet interface en fonction du nombre de cycles a été suivie tout au long du cyclage par des mesures d'impédance effectuées au cours des phases de charge et de décharge.

Les figures VI.7. et VI.8. représentent l'évolution des diagrammes d'impédance obtenus dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ (densité de courant de 2 mA/cm^2 et densité de charge de 10 C/cm^2) et SL/$LiCF_3SO_3$ (densité de courant de 1 mA/cm^2 et densité de charge de 5 C/cm^2). Dans les deux cas, bien que les nombres de cycles réalisables soient très différents (110 cycles dans SL/$LiAsF_6$ et 50 cycles dans SL/$LiCF_3SO_3$), les diagrammes d'impédance mettent en évidence une importante augmentation des résistances de conduction et de transfert de charge pour une faible variation de la résistance de diffusion. Cette analyse est valable aussi bien pour les diagrammes (A à D) obtenus en fin de décharge (dissolution) que pour ceux (E à H) obtenus en fin de charge (dépôt).

La figure VI.9. représente les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre dans les solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$ au tout début du cyclage (3e cycle, figures VI.9a et VI.9b) ou juste avant la rupture du cyclage (110e cycle, figure VI.9c et 50e cycle, figure VI.9d). En admettant que le modèle de l'électrolyte binaire (établi pour des surfaces métalliques planes) reste encore valable avec des surface métalliques plus ou moins rugueuses, les diagrammes obtenus au tout début du cyclage, permettent d'évaluer les paramètres caractéristiques des couches superficielles formées dans les deux électrolytes étudiés.

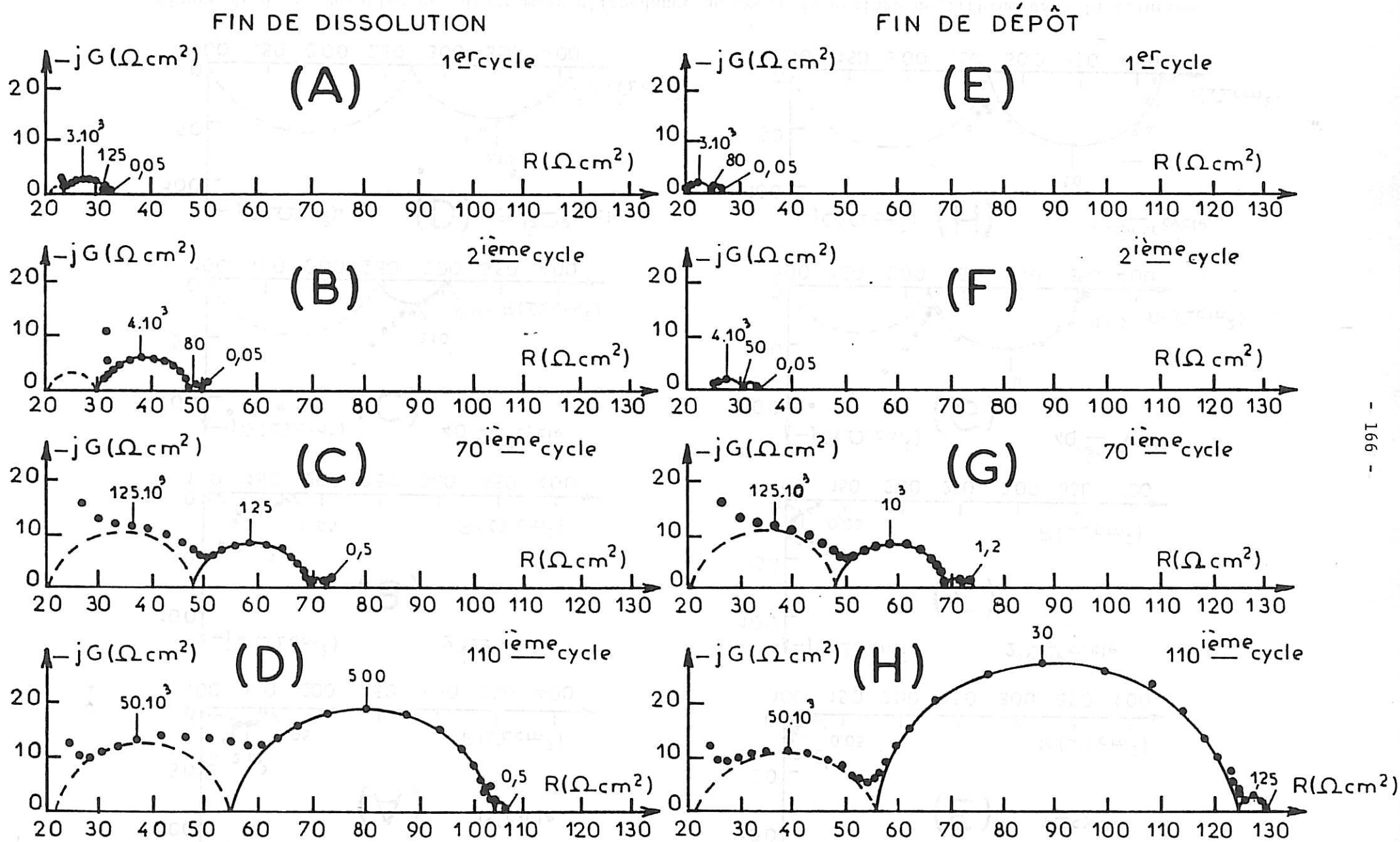


Figure VI.7. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$ 1M.
Conditions de cyclage : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.

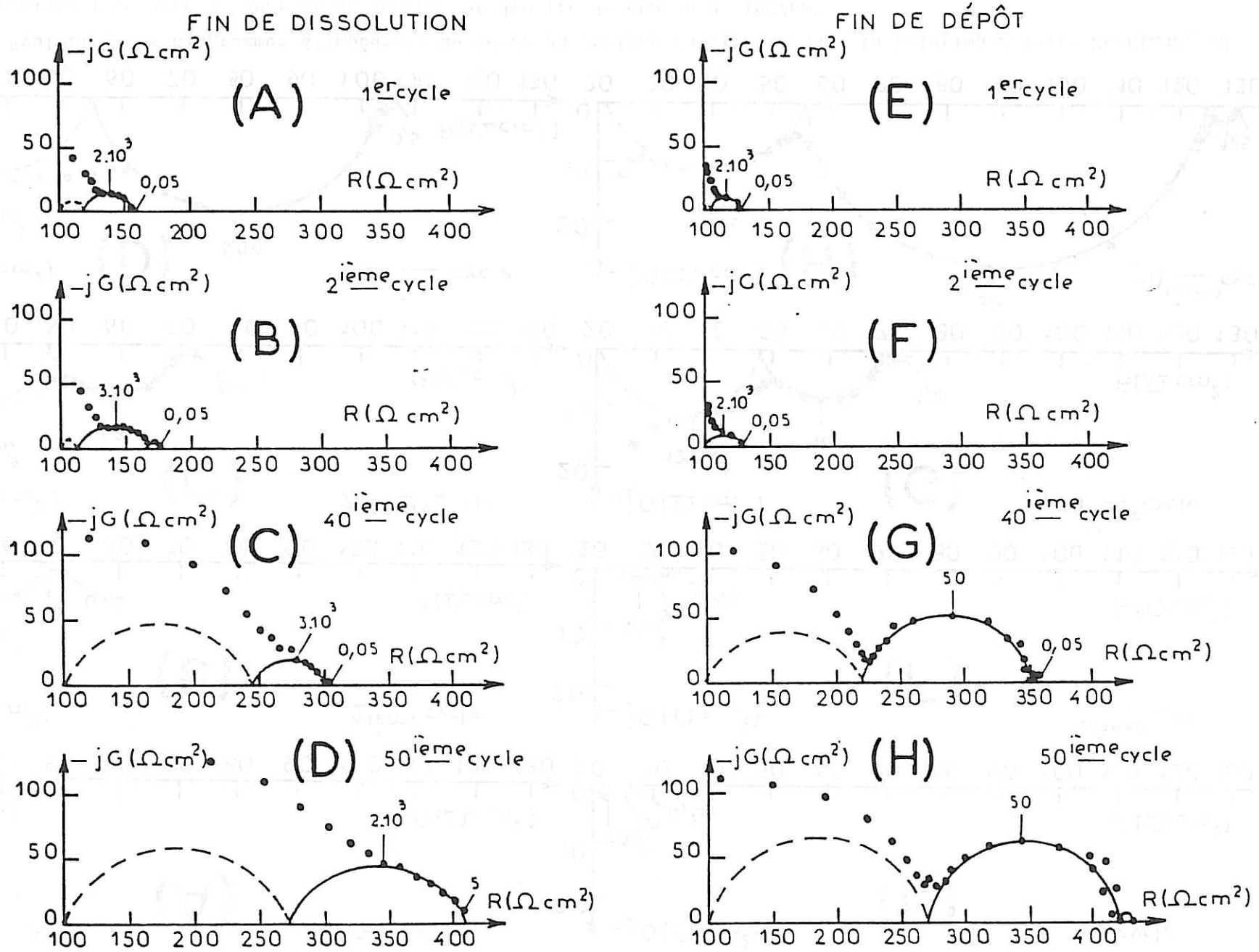


Figure VI.8. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire SL/$LiCF_3SO_3$. Conditions de cyclage : densité de courant de $1mA/cm^2$ et densité de charge de $5C/cm^2$.

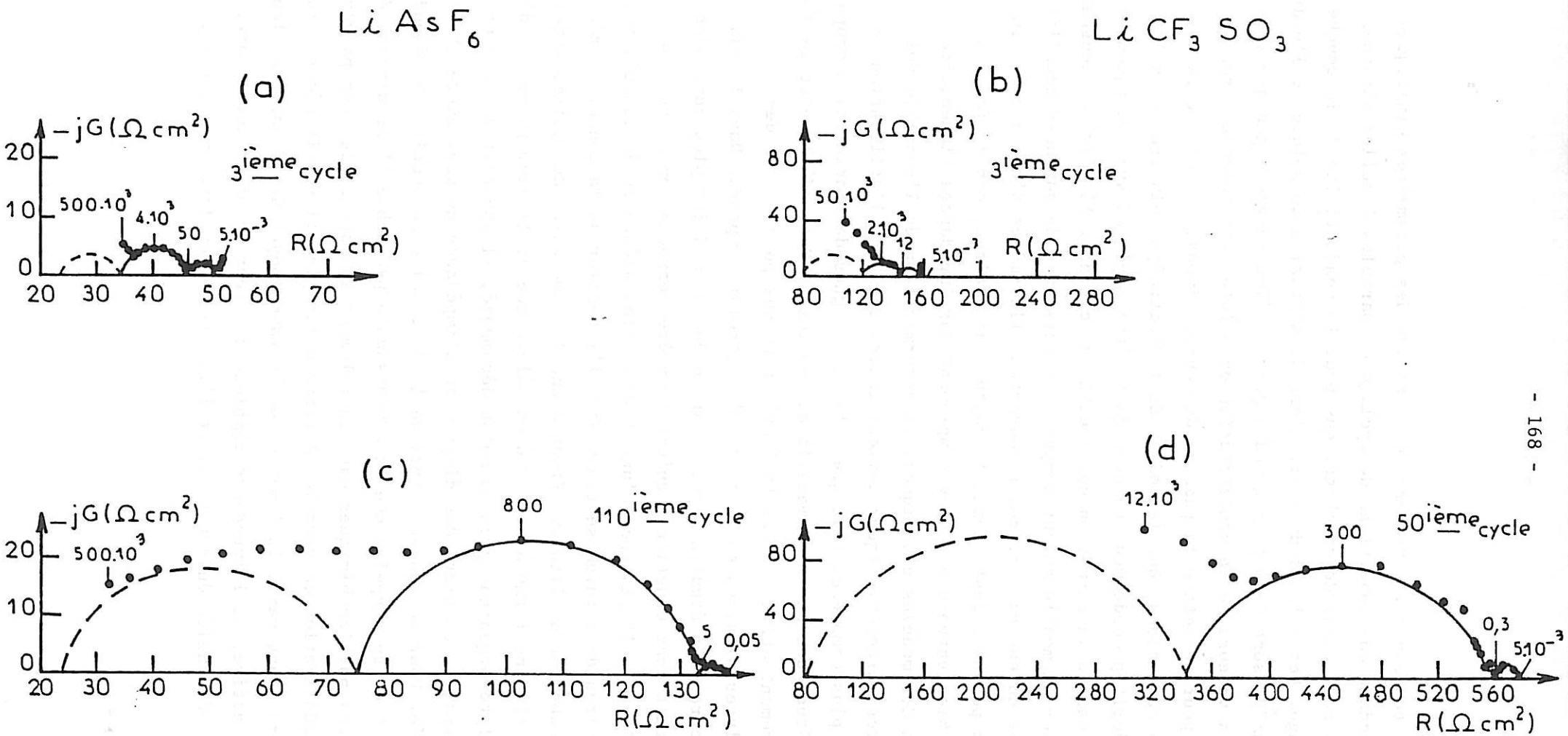


Figure VI.9. : Diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre après cyclage du lithium dans les solutions molaires $SL/LiAsF_6$ (a et c) et $SL/LiCF_3SO_3$ (b et d).

Conditions de cyclage dans l'électrolyte $SL/LiAsF_6$: densité de courant de $2mA/cm^2$ et densité de charge de $10C/cm^2$

$SL/LiCF_3SO_3$: densité de courant de $1mA/cm^2$ et densité de charge de $5C/cm^2$

Le tableau VI.2. ne donne des valeurs des paramètres cinétiques correspondant aux conditions de cyclage comparables à celles obtenues dans les conditions de stockage, que pour la conductivité de la couche de cyclage. Les valeurs du coefficient de diffusion du soluté de l'ordre de $10^{-4} cm^2/s$ sont bien trop grandes pour un électrolyte organique ; de plus, les valeurs de la concentration en soluté sont beaucoup trop faibles pour permettre le passage du courant imposé. Il est certain, dans ces conditions, que le modèle de l'électrolyte binaire tel qu'il a été décrit précédemment ne peut guère être appliqué systématiquement dans le cas de la formation des couches de cyclage. Il s'avère nécessaire d'utiliser un modèle tenant compte de l'existence de surfaces métalliques rugueuses ou encore poreuses recouvertes elles-mêmes d'une couche plus ou moins poreuse. Juste avant la rupture de cyclage, ces surfaces ne peuvent bien entendu conduire simplement aux impédances élémentaires relevant des modèles classiques. La détermination de l'ensemble des paramètres caractéristiques devient impossible sans l'utilisation de modèles plus complexes tels que celui des lignes de transmission proposé pour l'étude des surfaces métalliques poreuses. Ces modèles d'étude n'ont été effectivement utilisés dans la littérature que pour le cas des électrolytes binaires en présence d'électrolyte support. Dans le cas des électrolytes étudiés, l'utilisation de ces modèles plus complexes ne pourrait donc constituer qu'une première approche compte tenu en particulier de l'existence d'une distribution aléatoire de la multitude de dendrites de lithium se trouvant à l'intérieur de la couche formée sur le substrat de lithium. Etant donné la complexité du système étudié qui serait donc formé à partir d'une électrode de lithium poreux et d'un électrolyte organique plus ou moins décomposé, il apparaît clairement qu'une analyse complète des diagrammes d'impédance ne peut guère être envisagée. Pour se rendre compte de la difficulté du problème à résoudre, il suffit de se rappeler que la connaissance préalable d'une dizaine de paramètres physicochimiques est généralement indispensable pour parvenir à une modélisation convenable. A titre d'exemple, il serait nécessaire de connaître d'une part, la longueur et le rayon moyen des dendrites, leur surface active, et l'impédance complexe sur leur paroi, d'autre part, la surface résiduelle du substrat, et l'impédance complexe sur sa base.

Sachant que les impédances sur la paroi des dendrites et sur la base du substrat peuvent faire intervenir des impédances de conduction, de transfert et de diffusion, il apparaît tout à fait vain dans l'état actuel des connaissances, de vouloir déduire du diagramme d'impédance, avec une précision raisonnable, en toute circonstance, l'ensemble des paramètres significatifs des propriétés des couches de cyclage.

Malgré ces difficultés d'analyse des diagrammes d'impédance, il n'en reste pas moins intéressant d'examiner les variations des paramètres cinétiques de l'impédance d'électrode au cours du cyclage. Toutefois, compte tenu des remarques précédentes, les valeurs de ces paramètres cinétiques ne peuvent être introduites sans précaution dans les équations établies au chapitre II, ce que nous rappellerons en utilisant les notations précédentes suivies d'une astérisque et en notant les calculs menés à partir de ces paramètres entre des parenthèses.

Les principaux résultats sont présentés sur les figures VI.10. et VI.11. dans le cas des solutions molaires SL/$LiAsF_6$ et SL/$LiCF_3SO_3$. La variation de la somme des résistances apparentes d'électrolyte R_e* et de conduction R_c* est représentée sur le graphe (a) de chacune des figures. La résistance de conduction apparente R_c* augmente au cours de la décharge puis diminue au cours de la charge durant les premiers cycles. Cette évolution peut traduire une modification des propriétés ou plus simplement de l'épaisseur de la couche de cyclage. Cette variation tend toutefois à s'atténuer au cours des opérations de cyclage. Un mécanisme plus complexe intervient au cours des derniers cycles donnant lieu à un minimum ou un maximum de la résistance de conduction durant les phases de charge et de décharge.

Les variations de la résistance de transfert apparente R_t* et de la capacité de double couche apparente C_d* méritent une attention particulière (graphes (b) et (c) de chacune des figures).

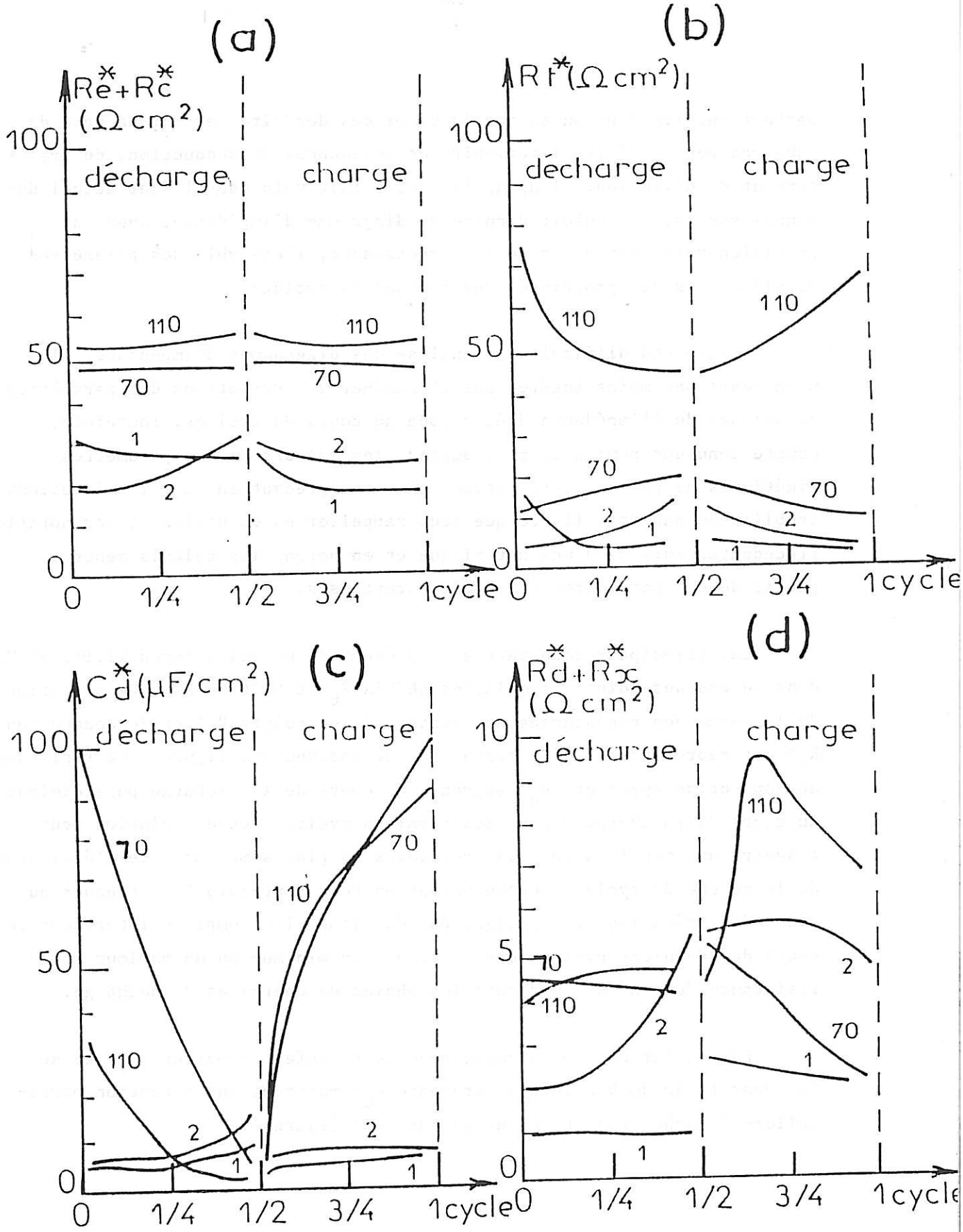


Figure VI.10. : Evolution des paramètres cinétiques au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire SL/$LiAsF_6$.

Conditions de cyclage : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.

(a) résistances d'électrolyte et de conduction ; (b) résistance de transfert ; (c) capacité de double couche ; (d) résistance de diffusion.

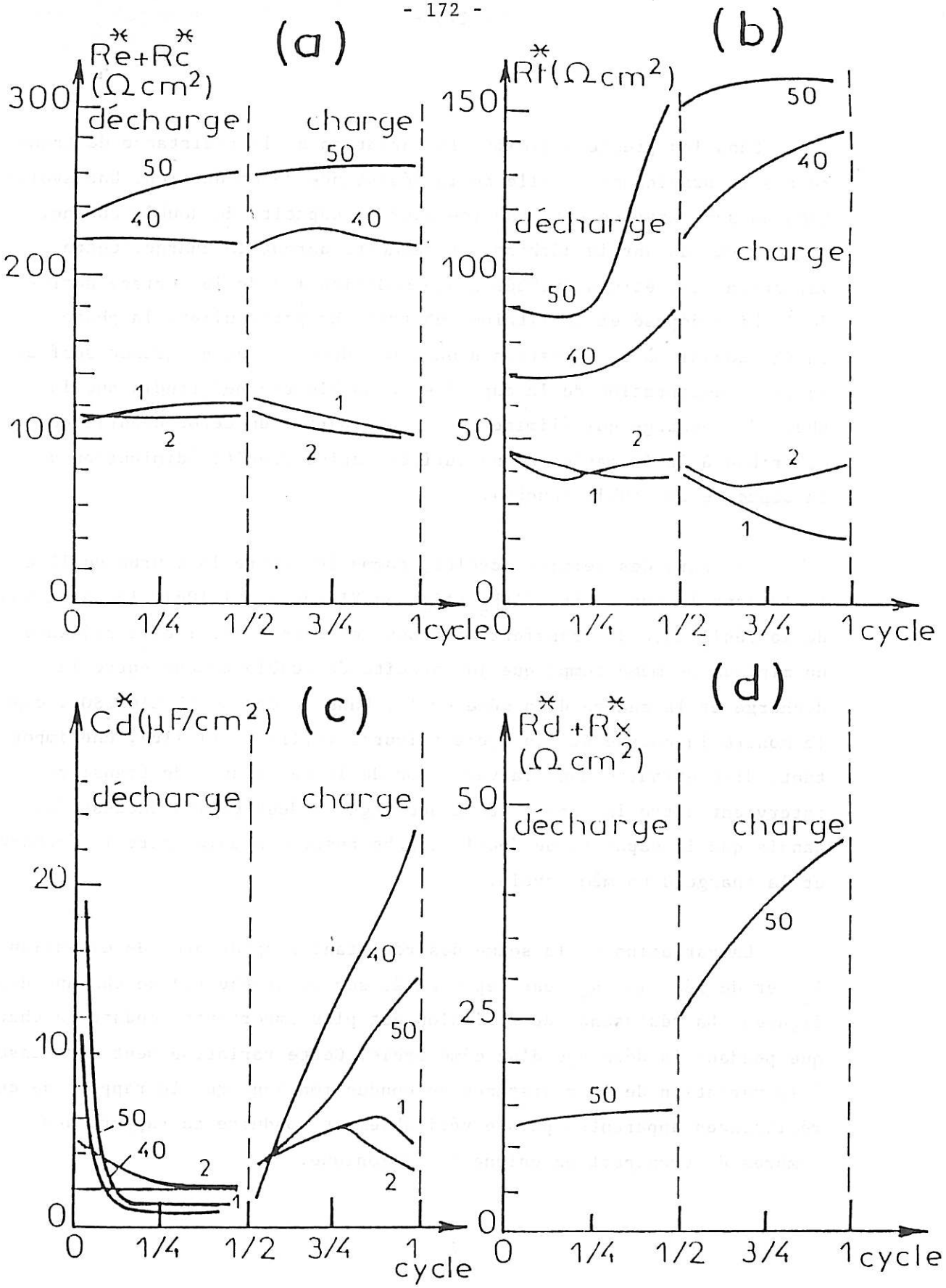


Figure VI.11. : Evolution des paramètres cinétiques au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire $SL/LiCF_3SO_3$.

Conditions de cyclage : densité de courant de $1mA/cm^2$ et densité de charge de $5C/cm^2$.

(a) résistances d'électrolyte et de conduction ; (b) résistance de transfert ; (c) capacité de double couche ; (d) résistance de diffusion.

Dans les premiers cycles, la variation de la résistance de transfert suit pratiquement celle de la résistance de conduction. Une évolution en sens inverse est observée pour la capacité de double couche, qui diminue durant la décharge et augmente durant la charge. Cette variation peut être attribuée à une modification de la surface active de lithium déposé et du lithium substrat. En particulier, la phase de charge conduit à la formation d'un dépôt dendritique de grande surface active (augmentation de la capacité de double couche) tandis que la phase de décharge qui élimine la majeure partie du dépôt dendritique contribue à la formation d'une surface active réduite (diminution de la capacité de double couche).

Au cours des derniers cycles, comme le montre la courbe du 110e cycle dans le cas de SL/$LiAsF_6$ (figures VI.10b et VI.10c), la variation de la résistance de transfert se trouve être inversée : elle présente un minimum en même temps que la capacité de double couche entre la décharge et la charge d'un même cycle. Dans le cas de SL/$LiCF_3SO_3$, comme le montre la courbe du 50e cycle (figures VI.11b et VI.11c), une importante discontinuité dans la variation de la résistance de transfert intervient entre la charge et la décharge de deux cycles successifs, tandis que la capacité de double couche reste minimale entre la décharge et la charge d'un même cycle.

La variation de la somme des résistances apparentes de diffusion R_d* et de réaction R_x* est représentée sur le graphe (d) de chacune des figures. La résistance de diffusion est plus importante pendant la charge que pendant la décharge d'un même cycle. Cette variation peut être associée à la variation de la résistance de conduction sans que le rapport de ces résistances apparentes puisse véritablement conduire au rapport des nombres de transport anionique et cationique.

Electrolyte	$K_c.10^4$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$	$D_*.10^6$ (cm^2/s)	$C.10^3$ (M/l)	t_+	d (µm)
SL/$LiAsF_6$ 1M					
couche de stockage	2,9	1,8	20	0,70	60
couche de cyclage					
début	5	(78)	(0,8)	(0,62)	50
rupture	26	pas de caractérisation possible			1000
SL/$LiCF_3SO_3$ 1M					
couche de stockage	2,8	0,8	50	0,53	50
couche de cyclage					
début	2,3	(120)	(0,1)	(0,8)	100
rupture	4	pas de caractérisation possible			1000

Tableau VI.2. : Paramètres caractéristiques des couches superficielles formées après stockage et cyclage dans les deux électrolytes utilisés (d'après les équations du paragraphe II.3.2.).

Une autre étude a été réalisée dans le cas de la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$ en présence ou en l'absence d'un séparateur (Celgard 2400). Les diagrammes d'impédance les plus intéressants sont présentés sur les figures VI.12. (sans séparateur) et VI.13. (avec séparateur), et les principaux résultats sont représentés sur la figure VI.14. Une étude comparative des résistances de transfert apparentes R_t* et des capacités de double couche apparentes C_d* déterminées avec ou sans séparateur a mis en évidence le fait que le Celgard 2400 permet de limiter les variations de ces paramètres au cours des phases de décharge et de charge d'un même cycle. On peut conclure de cette étude que le séparateur permet effectivement, comme il est généralement attendu, de réduire d'une façon très importante, les variations de surface active dues à la formation puis à la dissolution d'un dépôt dendritique de lithium au cours d'un même cycle. Cette amélioration ne se traduit pas par contre, dans les conditions où nous avons utilisé ce séparateur, par un accroissement du nombre de cycles réalisables, dans les conditions de cyclage imposées (tableau IV.3., chapitre IV).

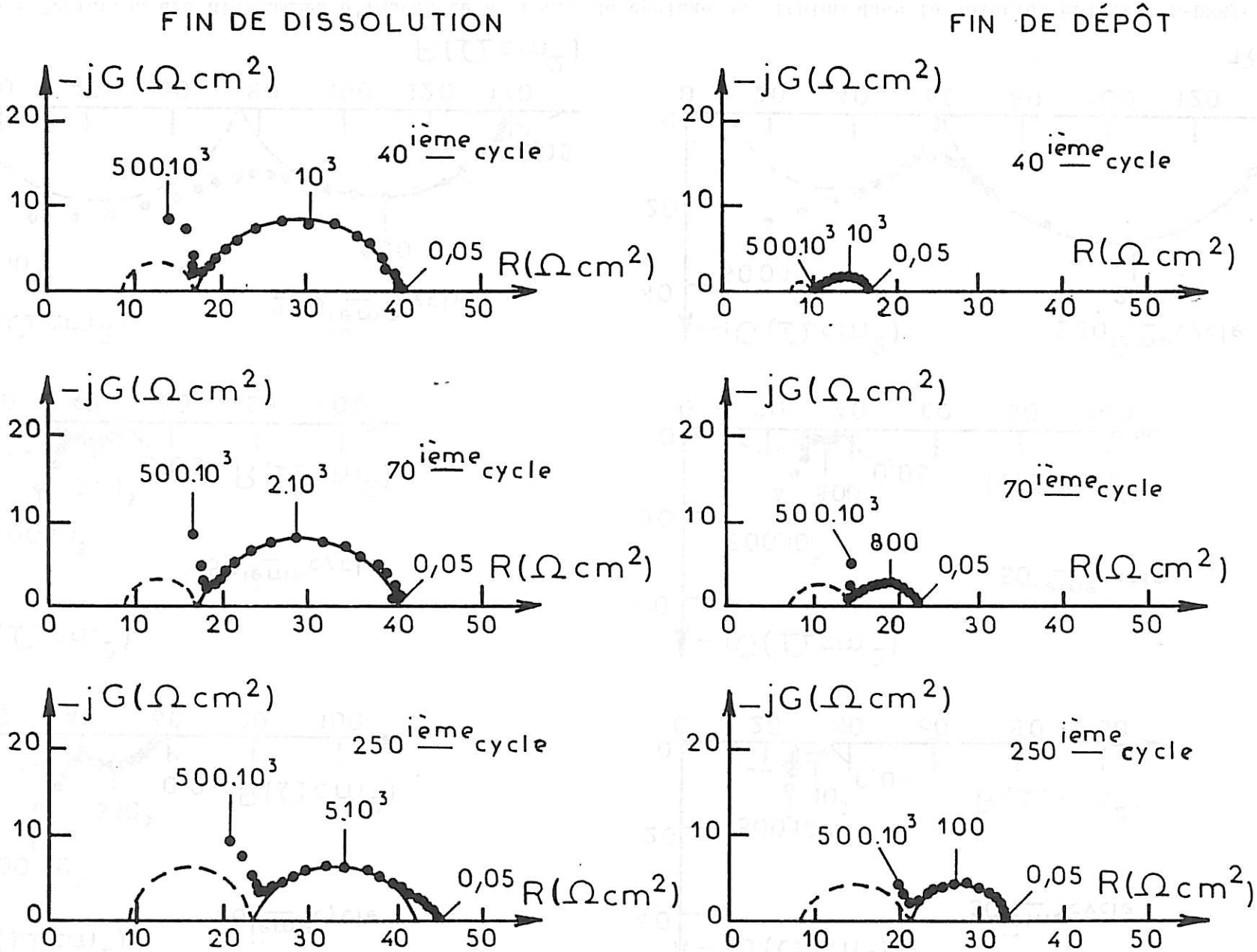


Figure VI.12. : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$. Conditions de cyclage : densité de courant de 2mA/cm^2 et densité de charge de 10C/cm^2.

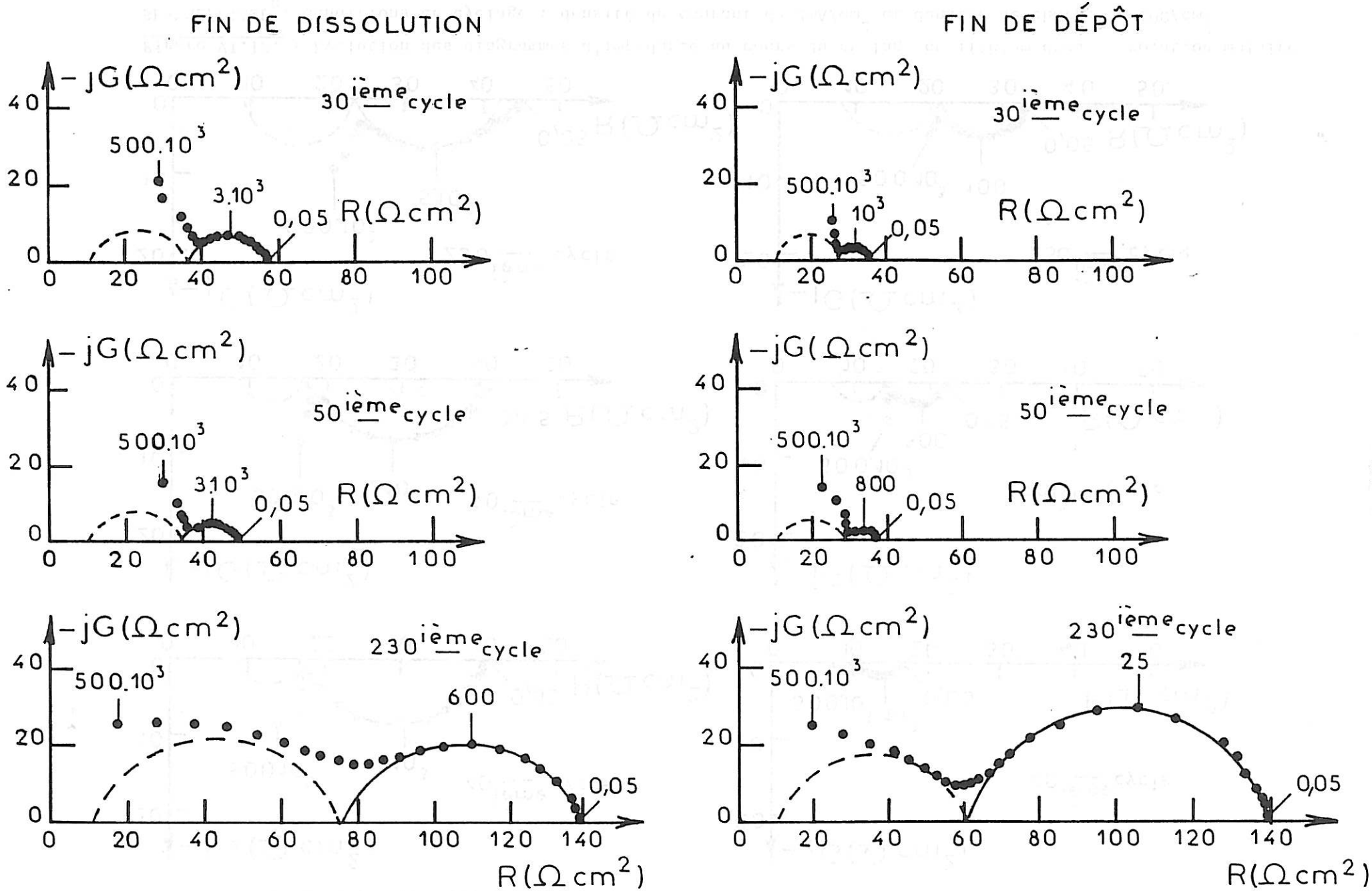


Figure VI.13 : Evolution des diagrammes d'impédance au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$ en présence d'un séparateur Celgard 2400. Conditions de cyclage : densité de courant de $2mA/cm^2$ et densité de charge de $10C/cm^2$.

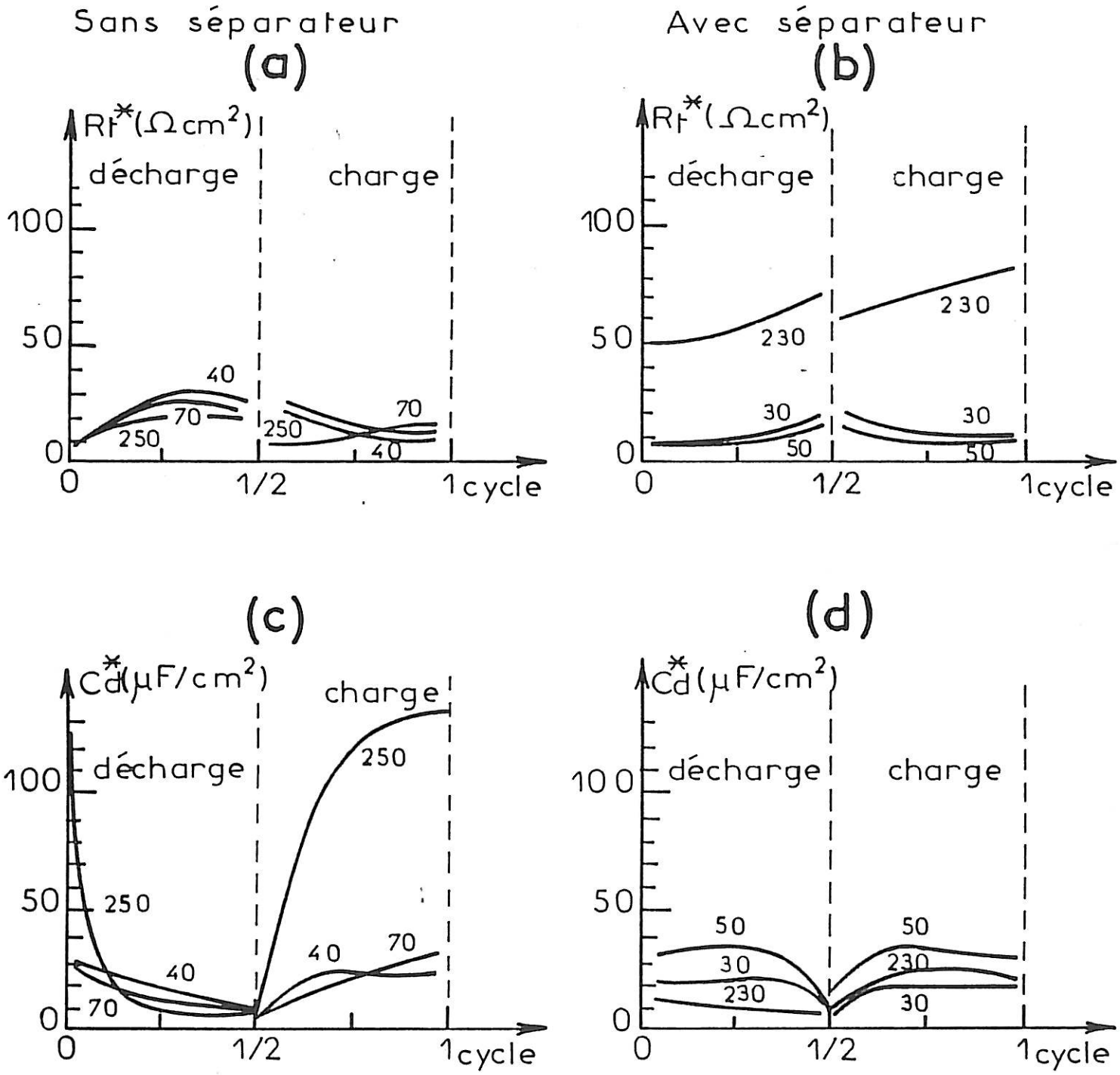


Figure VI.14. : Evolution des paramètres de transfert de charge au cours du cyclage du lithium dans la solution molaire SL-DME/$LiAsF_6$.
Influence de la présence du séparateur Celgard 2400.
Conditions de cyclage : densité de courant de $2mA/cm^2$ et densité de charge de $10C/cm^2$.
(a) et (b) résistance de transfert
(c) et (d) capacité de double couche

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont illustré un grand nombre de problèmes posés par l'instabilité thermodynamique du lithium en présence de divers électrolytes et plus particulièrement ceux rencontrés en présence de sulfolanne.

La caractérisation des couches superficielles liées à cette instabilité a été obtenue à partir d'un modèle d'étude dit de l'électrolyte binaire idéal et d'un système d'analyse dit de l'impédance d'électrode plane qui peuvent paraître rudimentaires compte tenu de la complexité des structures observées au cours des stockages et des cyclages. Il convient donc de discuter des conditions de validité de ce modèle d'étude et de ce système d'analyse pour bien en définir les limites d'utilisation, et montrer comment, à l'intérieur de ces limites, cette discussion a conduit à proposer des méthodes de sélection des électrolytes et de prévision des possibilités de cyclage du lithium.

VII.1. CONDITIONS DE VALIDITE DU MODELE D'ETUDE

Le modèle d'étude présenté au chapitre II est basé sur l'hypothèse que les couches superficielles se comportent comme des électrolytes binaires en solutions idéales (infiniment diluées). Sachant que les concentrations en soluté déduites de ce modèle sont comprises entre 0,5 et 0,005M, il est bien évident que l'ensemble des résultats ne permet pas en effet de justifier cette hypothèse très restrictive. Dans ces conditions, le modèle demandait à être complété par une étude des modifications apportées par l'utilisation de solutions concentrées.

Afin d'éviter une présentation trop détaillée dans un domaine théorique largement développé par ailleurs dans la littérature <1,2>, cette discussion a été limitée à une comparaison des paramètres des équations utilisées pour décrire les solutions idéales et les solutions concentrées. Les paramètres et équations valables pour les solutions concentrées sont marqués par le préfixe (°) et écrits avec les mêmes conventions que les paramètres et équations valables pour les solutions idéales (présentés en détail dans le chapitre II). Dans la suite de ce paragraphe, les interactions entre les espèces (i) en présence (les cations (+), les anions (-) et le solvant (o)) sont repérées par les indices correspondants.

L'approche globale du transport de matière par unité de temps et de surface peut être représentée à partir de l'équation suivante :

(7.1) $$\Sigma_i {}^{\circ}C_i . U_i = \Sigma_i \Sigma_j K_{ij} . ({}^{\circ}v_j - {}^{\circ}v_i)$$

dans laquelle :

- U_i est le potentiel électrochimique de l'espèce (i) défini par :

(7.2) $$U_i = U_{io} + R.T. \, Ln(a_i) + z_i . F . V$$

où $U_{io} + R.T.Ln(a_i)$ représente le potentiel chimique, a_i est l'activité de l'espèce (i), et V le potentiel électrostatique.

- K_{ij} est le coefficient d'interaction entre les espèces (i) et (j) défini par :

(7.3) $$K_{ij} = R.T. \, {}^{\circ}C_i . {}^{\circ}C_j \, / \, C_t . D_{ij}$$

en fonction de D_{ij} qui est le coefficient de diffusion décrivant l'interaction entre les espèces (i) et (j).

- ${}^{\circ}v_i$ est la vitesse moyenne de l'espèce (i)
- ${}^{\circ}C_i$ est la concentration de l'espèce (i)

Dans le cas d'un électrolyte binaire, les paramètres dans les solutions idéales et les solutions concentrées sont définis successivement par :

(2.14) $C = - C_+/z_- = C_-/z_+$

(7.4) $^\circ C = {}^\circ C_+/\nu_+ = {}^\circ C_-/\nu_-$

où ν_i est un nombre lié à la dissociation d'un ion (i) du soluté dans le solvant considéré, avec :

(7.5) $\nu = \nu_+ + \nu_-$

(7.6) $C_t = {}^\circ C_+ + {}^\circ C_- + C_o$ incluant la concentration du solvant.

(2.20) $D_* = (z_+ - z_-).D_+.D_-/(z_+.D_+ - z_-.D_-)$

(7.7) $^\circ D_* = (z_+ - z_-).D_{o+}.D_{o-}/(z_+.D_{o+} - z_-.D_{o-})$

où $^\circ D_*$ est le coefficient de diffusion du soluté décrivant les interactions entre les anions et les cations, sachant que :

(7.8) $D_*.C_o = {}^\circ D_*.C_t.(1 + dLn\ (\gamma)/dLn\ (m))$

avec γ le coefficient d'activité molaire et m la molalité.

(2.22) $t_+ = + z_+.D_+ / (z_+.D_+ - z_-.D_-)$

(7.9) $^\circ t_+ = + z_+.D_{o+} / (z_+.D_{o+} - z_-.D_{o-})$

(2.25) $1/K = - (R.T / z_-.z_+.F^2).(t_+/z_+.C.D_+)$

(7.10) $1/^\circ K = - (R.T / z_-.z_+.F^2).(1 / C_t.D_{+-} + C_o.^\circ t_+/C_t.\nu_+.C.D_{o+})$

Compte tenu de ces paramètres, les équations nécessaires aux modélisations des solutions idéales et des solutions concentrées sont développées à partir de :

(2.1 et 2.9) $\vec{N}_+ = - \vec{i}.t_+/F.z_+ - D_+.\vec{grad}C + C_+.\vec{v}$

(7.11) $^\circ\vec{N}_+ = - \vec{i}.^\circ t_+/F.z_+ - (\nu_+.^\circ D_*.C_t.C.\vec{grad}U_e \ / \ \nu.R.T.C_o) + {}^\circ C_+.^\circ\vec{v}_o$

dans laquelle U_e est le potentiel chimique du soluté défini par :

(7.12) $U_e = \nu_+.U_+ + \nu_-.U_- = \nu.R.T.Ln(\gamma C)$

(2.18) $dC/dt + \vec{v}.\vec{grad}C = D_*\Delta C$

(7.13) $d^\circ C/dt + div(^\circ\vec{v}_o.^\circ C) = \{\vec{grad}\ (D_*\vec{grad}^\circ C(1-\frac{dLn(C_o)}{dLn(^\circ C)})\}-\{\frac{^\circ\vec{i}.\vec{grad}(^\circ t_+)}{z_+.\nu_+.F}\}$

(2.28, 2.29 et 2.25) $\vec{i} = -K.\vec{grad}V - (K.R.T/F.C).\vec{grad}C$

(7.14) $^\circ\vec{i} = -^\circ K.\vec{grad}V - (^\circ K/F).\vec{grad}U_e.\{s_+/z_+.\nu_+ + {}^\circ t_+/z_+.\nu_+ - s_o.^\circ C/z_+.C_o\}$

sachant que s_i est un nombre lié à l'intervention de l'espèce (i) dans la réaction d'oxydo-réduction considérée, pour que soit satisfaite l'équation :

(7.15) $s_+.\vec{grad}U_+ + s_-.\vec{grad}U_- + s_o.\vec{grad}U_o = -z_+.F.\vec{grad}V$

Cette étude comparative met en évidence deux faits importants. Le premier fait est que les paramètres, tels que le nombre de transport $^{\circ}t_{+}$ (équation (7.9)) et le coefficient de diffusion du soluté $^{\circ}D_{*}$ (équation (7.8)) ne sont pas des constantes comme dans le cas des solutions idéales mais des fonctions des concentrations C_o et C_t dans le cas des solutions concentrées. Le second fait est que les équations de la densité de courant (équation (7.14)) et de la conservation de la charge (équation (7.13)), qui comportent des termes supplémentaires dus aux variations de $^{\circ}t_i$ et $^{\circ}D_{*}$ et à l'importance de C_o et s_o du solvant, ne peuvent être résolues que par des méthodes numériques dans le cas des solutions concentrées.

Cependant, des approximations peuvent être utilisées dans le cas des solutions suffisamment diluées en admettant que $^{\circ}C_i \ll C_o$ pour écrire l'équation (7.11) sous la forme :

$$(7.16) \qquad {}^{\circ}\vec{N}_i = - D_{oi}.{}^{\circ}C_i.\vec{grad}U_i/R.T + {}^{\circ}C_i.{}^{\circ}\vec{v}_o$$

Compte tenu de l'équation (7.2), cette équation s'écrit encore :

$$(7.17) \qquad {}^{\circ}\vec{N}_i = - D_{oi}.{}^{\circ}C_i.\vec{grad}\ (Ln(a_i)) - D_{oi}.{}^{\circ}C_i.z_i.F.\vec{grad}V/R.T) + {}^{\circ}C_i.{}^{\circ}\vec{v}_o$$

telle que le flux spécifique de diffusion peut être comparé aisément à celui déterminé dans les solutions idéales.

$$(7.18) \qquad {}^{\circ}\vec{N}_{idiff} = - D_{oi}.{}^{\circ}C_i\vec{grad}\ (Ln(a_i))$$

$$(2.1) \qquad \vec{N}_{idiff} = - D_i.\vec{grad}C_i$$

Ces deux équations diffèrent essentiellement par les termes $^{\circ}C_i.\vec{grad}\ (Ln(a_i))$ et $\vec{grad}C_i$.

Dans le cas d'une solution idéale pour laquelle :

(7.19) $a_i = {}^\circ C_i / C_t$

il est facile de montrer que pour un système unidimensionnel,

(7.20) $${}^\circ C_i . \partial Ln(a_i)/\partial x = ({}^\circ C_i . \partial Ln(a_i)/\partial a_i).(\partial a_i)/\partial x) = ({}^\circ C_i/a_i).(\partial a_i/\partial x) = C_t . \partial a_i/\partial x = \partial {}^\circ C_i/\partial x$$

si bien que les deux termes sont équivalents.

Dans le cas d'une solution non idéale (mais suffisamment diluée) pour laquelle :

(7.21) $a_i = \gamma_i . {}^\circ C_i / C_t$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce (i), il apparaît (si la concentration est constante) que :

(7.22) $${}^\circ C_i . \partial Ln(a_i)/\partial x = ({}^\circ C_i/a_i).(\partial a_i/\partial x) = (C_t/\gamma_i).(\partial a_i/\partial x) = (C_t/\gamma_i).(d(\gamma_i . {}^\circ C_i/C_t)/\partial x) = \partial {}^\circ C_i/\partial x + ({}^\circ C_i/\gamma_i)(\partial \gamma_i/\partial x)$$

si bien que les deux termes ${}^\circ C_i . \vec{grad}\, Ln(a_i)$ et $\vec{grad} C_i$ diffèrent par la fonction $({}^\circ C_i/\gamma_i).\vec{grad}(\gamma_i)$. En conséquence, le flux spécifique de diffusion dans le cas des solutions non idéales peut s'écrire sous la forme :

(7.23) $${}^\circ \vec{N}_{diff} = - D_{oi}\ {}^\circ(\vec{grad}\, {}^\circ C_i + ({}^\circ C_i/\gamma_i).\vec{grad}\gamma_i)$$

Une méthode expérimentale comme la spectroscopie d'impédance ne permet pas de séparer ces deux fonctions, si bien que cette méthode ne peut rendre compte de la complexité des phénomènes impliqués dans les électrolytes binaires en solutions non idéales. En conséquence, seules les valeurs déduites du modèle de l'électrolyte binaire idéal peuvent être proposées pour caractériser les couches étudiées. Elles permettent toutefois d'accéder à des ordres de grandeur et de mener des études comparatives des influences relatives par exemple d'un soluté ou d'un cosolvant.

L'obtention d'une concentration en soluté comprise entre 0,5 et 0,005M par exemple peut être retenue dans la mesure où tous les autres paramètres mesurés possèdent des valeurs compatibles avec celles des électrolytes binaires organiques ; en particulier, le fait de trouver un coefficient de diffusion du soluté compris entre 0,5 et 5.10^{-6} cm^2/s constitue certainement un critère encourageant indiquant que le modèle proposé bien qu'imparfait permet cependant de décrire convenablement les couches superficielles formées sur les électrodes de lithium dans les conditions expérimentales où ces valeurs satisfaisantes sont obtenues.

VII.2. CONDITIONS DE VALIDITE DU SYSTEME D'ANALYSE

Le système d'analyse est basé sur l'hypothèse que les couches superficielles se forment sur des surfaces d'électrode parfaitement planes. En fait, les observations en microscopie électronique à balayage ont montré que seules les couches formées au début du stockage des électrodes de lithium dans les différents électrolytes pouvaient être considérées comme des couches homogènes d'épaisseur constante en contact avec des surfaces planes. Dès qu'interviennent les phases de décharge et de charge du lithium qui sont accompagnées de dissolutions anodiques préférentielles et de dépôts cathodiques dendritiques, il est bien évident que les surfaces de lithium doivent par contre être considérées comme au moins des surfaces métalliques rugueuses dès les premiers cycles, et plus généralement comme des surfaces métalliques poreuses au cours des opérations ultérieures de cyclage.

Afin de situer l'importance des difficultés spécifiques d'interprétation des diagrammes d'impédance liées à la structure non plane de la surface métallique en contact avec la couche superficielle, il peut être utile de rappeler brièvement le modèle d'analyse de l'impédance des surfaces métalliques poreuses déjà proposé dans la littérature <3,4>. Pour faciliter la présentation de ce paragraphe, seules les équations générales décrivant les impédances totales pour des électrodes planes et des électrodes poreuses sont proposées en admettant que l'impédance locale est la même dans les deux cas. Cette comparaison permet de mettre en évidence l'importance de la structure de l'électrode, d'une part sur la forme des diagrammes observés, et par suite sur les paramètres cinétiques mesurés.

La représentation schématique d'une surface métallique poreuse en présence d'un électrolyte binaire (couche et électrolyte) est proposée sur la figure VII.1b. Cette représentation est également utilisable pour une surface de lithium couverte par une multitude de dendrites de lithium. Les pores, qui constituent les espaces libres entre les dendrites sont complètement remplis par la couche constituée par les produits de décomposition de l'électrolyte organique.

Tous les pores sont identiques, parallèles, cyclindriques de rayon (r), de longueur (x), en nombre (N). La surface géométrique (S_g) de l'électrode plane est recouverte sur une fraction (θ) par les dendrites. En conséquence, la surface active à la base des pores (S_a) est définie par :

(7.24) $$S_a = (1 - \theta).S_g$$

La surface de base de chaque pore (S_{bp}) est déterminée par :

(7.25) $$S_{bp} = S_a / N$$

Le rayon moyen (r) est calculé par :

(7.26) $$r = (S_{bp}/\pi)^{1/2}$$

pour une surface latérale S_{lp} calculée par :

(7.27) $$S_{lp} = 2.\pi.r.x$$

Le schéma électrique équivalent d'une surface métallique poreuse en présence d'un électrolyte binaire (couche et électrolyte) est proposé sur la figure VII.2b sous la forme d'une ligne de transmission.

Les résistances d'électrolyte et de couche pour une surface unité plane sont représentées respectivement par R_e et R_c ($\Omega.cm^2$). La résistance de couche par unité de longueur de pore R_C ($\Omega.cm^{-1}$) est déterminée par :

(7.28) $$R_C = R_c/S_{bp}.x$$

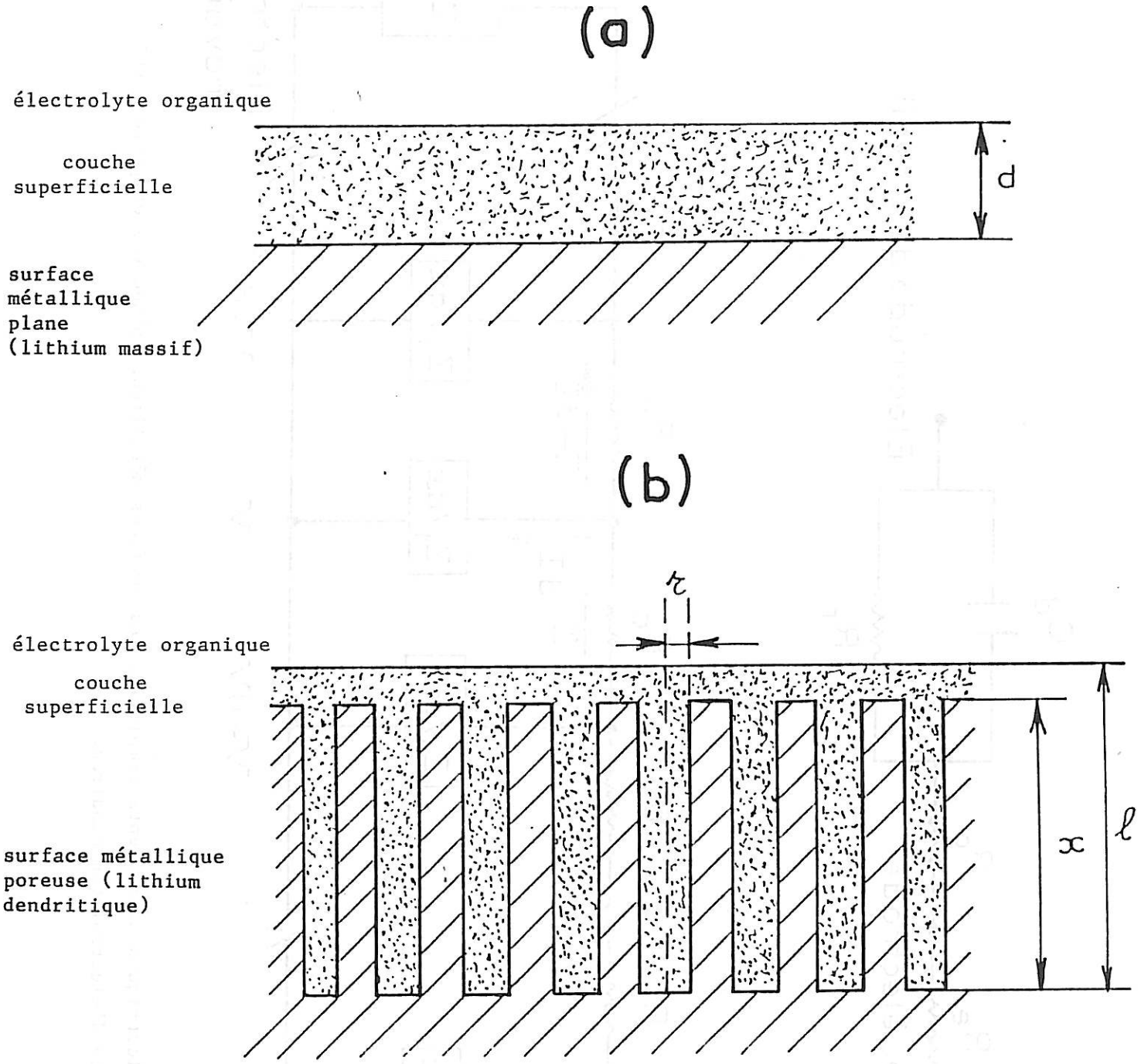


Figure VII.1. : Représentations schématiques des surfaces métalliques plane (a) et poreuse (b) en présence d'une couche superficielle et d'un électrolyte organique.

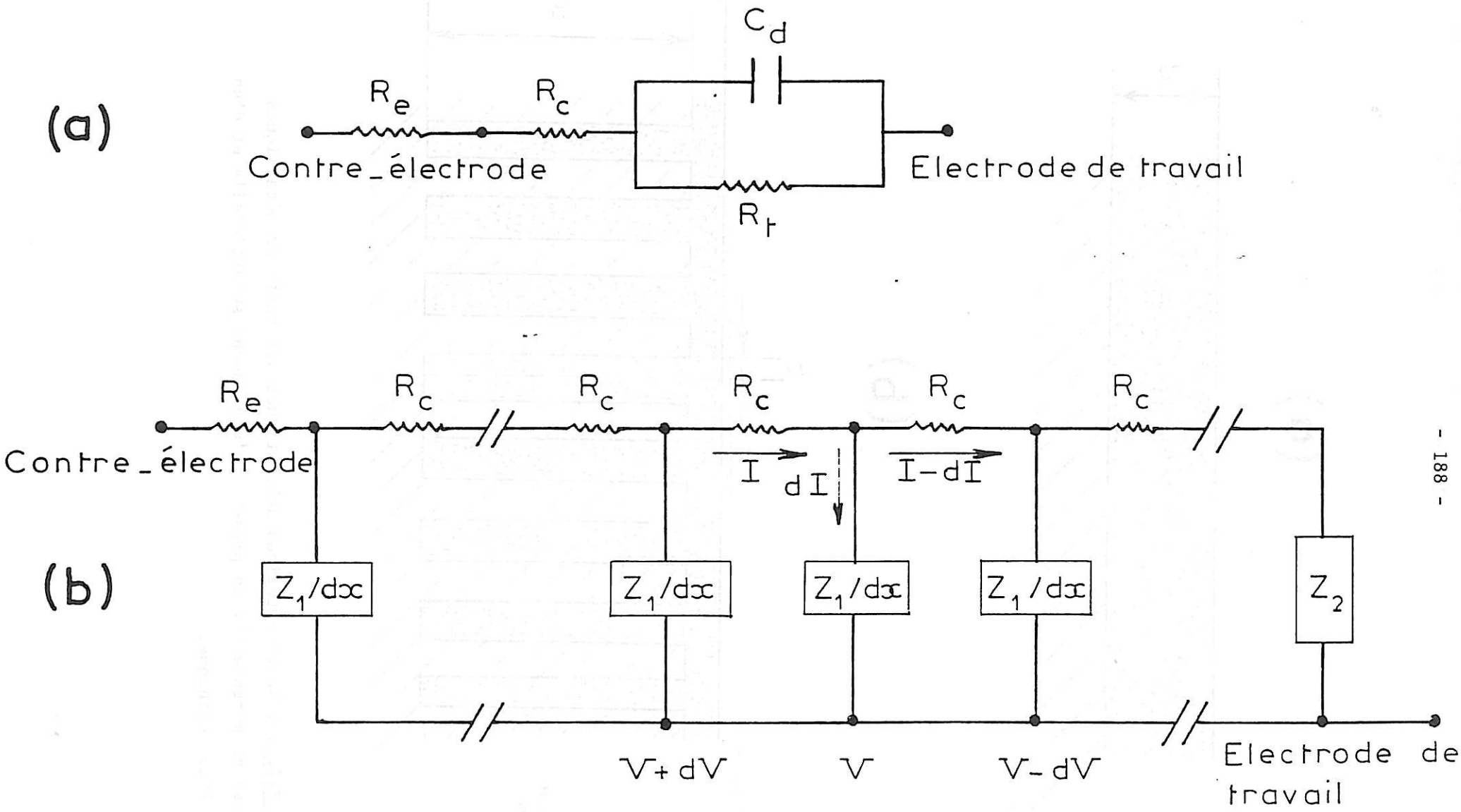


Figure VII.2. : Schémas électriques équivalents simplifiés des surfaces métalliques plane (a) et poreuse (b) en présence d'électrolytes binaires.

Dans le cas où l'impédance Z_0 ($\Omega.cm^2$) représente l'impédance pour une surface unité plane de l'interface électrode/couche, l'impédance de la surface latérale par unité de longueur de pore Z_1 ($\Omega.cm$) est déterminée par :

(7.29) $$Z_1 = Z_0 / 2.\pi.r$$

tandis que l'impédance de la surface de base par pore Z_2 (Ω) est définie par :

(7.30) $$Z_2 = Z_0 / \pi.r^2$$

Dans ces conditions, à partir d'une analyse du courant et du potentiel sur chaque maille du circuit électrique équivalent, le modèle de la ligne de transmission permet de calculer l'impédance totale Z_T de la surface métallique poreuse sous la forme :

(7.31) $$Z_T = \frac{\gamma^{1/2}.R_C^2.\alpha+\delta R_C^2.\beta}{N.\gamma^{1/2}.R_C.(\gamma^{1/2}.\beta+\delta\alpha)}$$

sachant que :

(7.32) $$\gamma = R_C / Z_1 \qquad \text{et} \qquad \delta = R_C / Z_2$$

ainsi que :

(7.33) $$\alpha = \cosh(x.\gamma^{1/2}) \qquad \text{et} \qquad \beta = \sinh(x.\gamma^{1/2})$$

Compte tenu de l'équation de l'impédance totale Z_T, le nombre de paramètres est suffisamment grand pour que se pose le problème délicat de l'unicité de la solution. Par exemple, une même valeur de Z_T peut être obtenue pour des valeurs très différentes des paramètres x, N, θ, R_C et Z_0.

Dans le cas particulier où les pores sont très longs ($x\gamma >> 1$) et où l'impédance de la surface de base par pore est négligeable ($Z_2/r^2 \dashrightarrow 0$), l'impédance totale de la surface métallique poreuse tend vers une valeur limite Z_{T1} déterminée par l'équation suivante :

$$(7.34) \qquad Z_{T1} = (R_C / \gamma^{1/2}.N).\mathrm{cotanh}(x.\gamma^{1/2}) = (\sqrt{R_C.Z_1}/N).\mathrm{cotanh}(x.\sqrt{R_C/Z_1})$$

Connaissant le développement limité de cotanh (y) = 1/y + y/3, cette impédance limite peut encore s'écrire sous la forme :

$$(7.35) \qquad Z_{T1} = (R_C.x/3N) + (Z_1/N.x)$$

Si l'impédance de l'unité de surface plane Z_0 ($\Omega.cm^2$) peut être représentée à l'interface électrode/couche par un simple circuit constitué par une résistance R_t ($\Omega.cm^2$) placée en parallèle sur une capacité C_d ($\mu F/cm^2$) (cas équivalent à celui d'un simple processus de transfert de charge), son équation en fonction de la fréquence radiale (ω) est définie par :

$$(7.36) \qquad 1/Z_0(\omega) = 1/R_t + j.\omega.C_d$$

soit encore :

$$Z_0(\omega) = (R_t - j.\omega.R_t^2.C_d) / (1 + \omega^2.R_t^2.C_d^2)$$

Dans le plan complexe, l'impédance $Z_0(\omega)$ pour une surface métallique plane est représentée sur la figure VII.3a, tandis que l'impédance $Z_{T1}(\omega)$ sur une surface métallique poreuse est représentée sur la figure VII.3b. Ces deux diagrammes sont différents non seulement par leurs dimensions respectives mais aussi par leurs formes caractéristiques. Dans le cas d'une surface géométrique plane S_g (cm^2) le diagramme est constitué par un demi-cercle (dans tout le domaine de fréquences) de diamètre égal à R_0/S_g (Ω) qui est décalé de l'origine par une résistance $(R_e + R_c) / S_g$ (Ω).

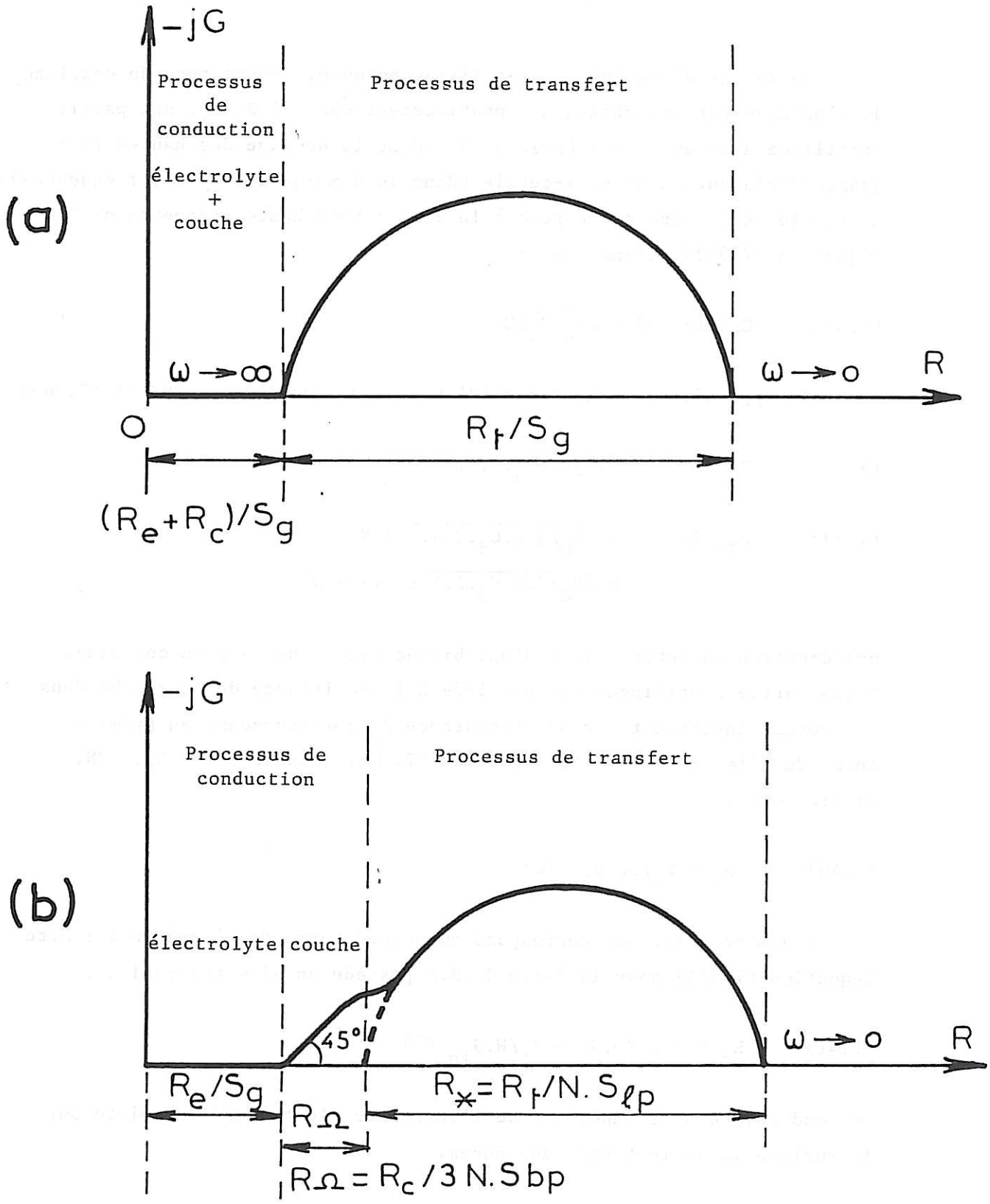


Figure VII.3. : Diagrammes d'impédance dans le plan complexe caractéristiques des surfaces métalliques plane (a) et poreuse (b) dans le cas limite des pores de longueur infinie (présentation simplifiée au cas d'un simple transfert de charge).

Dans le cas d'une surface métallique poreuse, compte tenu du décalage de l'origine par une résistance pratiquement égale à R_e/S_g, une partie rectiligne avec une pente égale à 45° (dans le domaine des hautes fréquences) s'ajoute à un demi-cercle (dans le domaine des basses fréquences). La partie rectiligne correspond à la limite très haute fréquence de Z_{T1} (équation (7.34)) définie par :

$$(7.37) \qquad Z_{T1}\ (\omega \to \infty) = \sqrt{R_C.Z_1}/N$$

qui fait apparaître, sachant que (d'après les équations (7.29) et (7.36))

$$(7.38) \qquad Z_1\ (\omega \to 0) = 1/j.\omega.C_d.2.\pi.r$$

$$(7.39) \qquad Z_{T1}\ (\omega \to \infty) = \sqrt{R_C/j.\omega.C_d.2.\pi.r}\ /\ N$$
$$= \sqrt{R_C/2.\omega.C_d.2.\pi.r}\ (1-j)/N$$

une équation caractéristique d'une bissectrice dans le plan complexe. Cette partie rectiligne, qui est liée à la résistance de la couche dans les pores, intervient sur une résistance R_Ω correspondant au premier terme de l'impédance limite (équation (7.5)) sous la forme $R_C.x/3N$, si bien que :

$$(7.40) \qquad R_\Omega = R_c/3N.S_{bp}\ (\Omega)$$

Le demi-cercle, qui correspond au second terme de l'impédance limite (équation (7.35)) sous la forme $Z_1/N.x$ possède un diamètre égal à :

$$(7.41) \qquad R_\tau = R_t/2\pi r.Nx = R_t/N.S_{1p}\ (\Omega)$$

et rend compte de l'impédance de l'interface électrode/électrolyte sur la surface latérale totale des pores.

Compte tenu de ces résultats, il apparaît que l'analyse de l'impédance d'une surface métallique poreuse en présence d'un électrolyte binaire ne peut se faire rigoureusement que dans le cas limite des pores de longueur infinie et si leur nombre et leur rayon sont connus.

Par ailleurs, même dans le cas d'un simple transfert de charge, les relations précédentes ne peuvent être entièrement exploitées que si les parties rectiligne et circulaire de l'impédance d'électrode sont nettement différenciées. La composante R_Ω, liée à la résistance de la couche, ne peut en aucun cas être considérée comme négligeable dans les électrolytes binaires de faible conductivité ionique. La composante R_τ, liée à l'impédance de transfert à l'interface électrode/couche, peut être du même ordre de grandeur que R_Ω, telle que (d'après les équations (7.24) et (7.27)) : $R_\Omega = R_\tau$ d'où :

$$(7.42) \qquad R_c/R_t = 3S_{bp} / S_{1p} = 3S_{bp} / 2\pi(S_{bp}/\pi)^{1/2}.x$$
$$= 3\sqrt{(1-\theta).S_g} / 2\sqrt{\pi N}.x$$

Dans le cas des électrolytes binaires sans électrolyte indifférent, en présence d'une surface métallique plane, la résistance de transfert de charge (R_t) est liée à la résistance de conduction (R_c) d'après l'équation (chapitre II) :

$$(2.121) \qquad R_t = 2R_c / t_+.r_+$$

En admettant que t_+ (nombre de transport cationique) est de l'ordre de 0,5 et que r_+ (paramètre de transfert des cations) est de l'ordre de 2 (comme il l'a été trouvé au chapitre V) l'équation précédente peut être simplifiée sous la forme :

$$(7.43) \qquad R_t = 2R_c$$

Dans ces conditions, la combinaison des équations (7.42) et (7.43) conduit à l'approximation suivante :

$$(7.44) \qquad \sqrt{\pi.N}.x = 3\sqrt{(1-\theta).S_g}$$

qui peut être vérifiée pour une surface géométrique unité ($S_g = 1\ cm^2$), pour de multiples valeurs de N, θ et x. Par exemple, pour les valeurs suivantes : $(1-\theta) = 0,5$, $x = 2.10^{-2}$cm et N = 3600, c'est-à-dire lorsque l'électrode de lithium est couverte sur la moitié de sa surface par une multitude de longues dendrites de lithium.

Le système d'analyse de l'impédance d'électrode plane s'est avéré inutilisable pour l'étude du transport de matière, dans le cas de l'étude des propriétés des couches superficielles formées au cours des opérations de cyclage. Les couches, qui sont en fait constituées à partir de surfaces poreuses de lithium, doivent être étudiées en ce qui concerne le transport de matière, à partir du système d'analyse de l'électrode poreuse. La détermination des principaux paramètres caractéristiques des couches superficielles ne peut être faite sans une connaissance préalable de θ, x et N. En particulier, la détermination du rapport des nombres de transport peut être obtenue en remarquant que :

$$(7.45) \qquad R_\Delta/R_\Omega = (R_d/R_c).3N.S_{bp}/N.S_{ip} = t_-/t_+ \,.\, 3\sqrt{(1-\theta)}.S_g/2\sqrt{\pi N}.x$$

où R_Δ et R_Ω représentent respectivement les résistances de diffusion et de conduction apparentes déterminées à partir du diagramme d'impédance présenté sur la figure VII.4.

Par ailleurs, la méthode de détermination du coefficient de diffusion du soluté (D_*) à partir de l'épaisseur totale (l) de la couche (de l'ordre de 0,1 cm) doit être progressivement abandonnée au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la configuration plane. La diffusion des ions intervient en réalité sur une longueur égale au rayon des pores (diffusion radiale au lieu de diffusion longitudinale). En reprenant dans ces conditions l'exemple numérique précédent, le rayon (r) peut être évalué à 7.10^{-3}cm, ce qui représente une longueur comparable à l'épaisseur des couches formées au cours du stockage sur des électrodes planes de lithium. Ainsi, le système d'analyse de l'impédance d'électrode poreuse permet de déterminer des coefficients de diffusion du soluté dans les couches superficielles du même ordre de grandeur que ceux évalués dans les électrolytes organiques considérés.

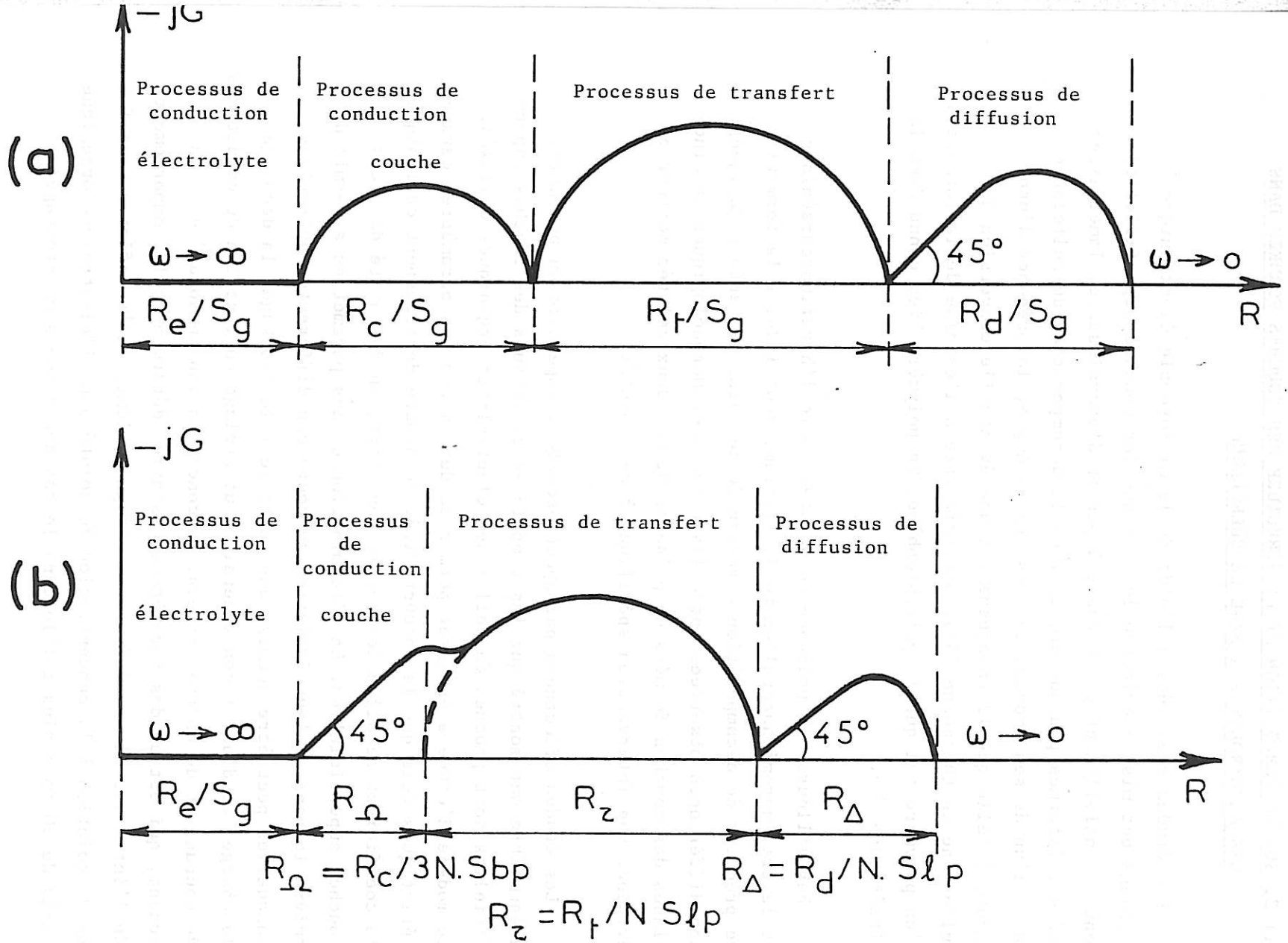


Figure VII.4. : Diagrammes d'impédance dans le plan complexe caractéristiques des électrolytes binaires (sous électrolyte indifférent) dans le cas des surfaces métalliques (a) plane et (b) poreuse dans le cas limite des pores de longueur infinie.

VII.3. SUR LA COMPOSITION ET LA STRUCTURE DES COUCHES FORMEES DANS LES ELECTROLYTES A BASE DE SULFOLANNE

Les études réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage ont mis en évidence le fait que les couches superficielles sont essentiellement constituées à partir d'excroissances lamellaires et/ou filiformes pouvant provenir de la décomposition du sulfolanne ou de l'un de ses proches dérivés. Par exemple, la présence d'une impureté telle que le thiophène (ou une éventuelle conversion du sulfolanne en thiophène <5>), pourrait être à l'origine de la formation d'un polymère tel que le polythiophène, un polymère bien connu dans la littérature <6>.

Par ailleurs, la présence de solutés comme l'hexafluoroarséniate et le trifluorométhanesulfonate de lithium, peut induire la formation de produits de décomposition complexe de certains solvants organiques. Les différences observées entre les propriétés morphologiques et cinétiques des couches formées en présence de ces deux solutés mettent en évidence une intervention spécifique à ces solutés.

Les études effectuées par spectroscopie d'impédance au potentiel d'équilibre ont montré que les propriétés cinétiques des couches superficielles sont proches de celles des électrolytes organiques utilisés. Le modèle d'étude a en effet permis de déterminer les paramètres caractéristiques tels que la conductivité, le nombre de transport cationique, le coefficient de diffusion, et la concentration du soluté dans ces couches superficielles. La détermination de ces paramètres a permis de suivre le sens de leur évolution au cours des différentes opérations auxquelles peut être soumise une batterie : le stockage, la décharge, la charge, et d'une façon générale tout cyclage en fonction de conditions de courant et de charge variées. La concentration en soluté dans la couche, qui est un des paramètres essentiel déterminant le comportement de l'interface électrode/couche, est généralement très inférieure en fin de dissolution à la concentration du soluté dans l'électrolyte organique (près de 50 fois plus faible dans le cas des couches de stockage).

Cette faible valeur de la concentration suffit à expliquer un grand nombre de difficultés observées au cours du cyclage du lithium, en particulier la limitation des densités de courant utilisables. L'utilisation d'un cosolvant tel que le diméthoxyéthane et le dioxolanne conduit par contre à la formation de couches ayant une plus grande concentration en soluté (plus proche de celle des électrolytes organiques concernés) et ceci suffit à expliquer l'amélioration considérable des possibilités de cyclage, notamment en autorisant le passage de densités de courant plus importantes.

L'origine de la présence du soluté dans les couches peut s'expliquer à partir de deux hypothèses concernant la structure de celles-ci :

- La première consiste à supposer que la structure de la couche ne permet pas l'infiltration par l'électrolyte organique. En conséquence, la présence du soluté dans la couche serait due à un mécanisme de piégeage des ions dans le polymère en cours de formation. Les couches superficielles pourraient donc être considérées comme des électrolytes polymères. Le fait que des polymères tels que le polythiophène sont effectivement utilisés pour la préparation d'électrolytes polymères plaiderait en faveur de cette interprétation.
- La seconde hypothèse consiste à supposer que la couche est poreuse et complètement infiltrée par l'électrolyte organique. La concentration du soluté dans la couche serait alors simplement liée au volume d'électrolyte organique présent dans le volume total de la couche superficielle. Dans la plupart des cas, ce volume résiduel serait dix à cent fois plus petit que le volume total de la couche. Dans ces conditions, comme l'électrolyte organique utilisé, la couche est nécessairement un électrolyte binaire.

La dernière hypothèse, compte tenu des observations microscopiques montrant l'existence d'enchevêtrements d'excroissances lamellaires et filiformes formés par les produits de décomposition de l'électrolyte en présence de lithium, semble être la plus conforme à l'ensemble des résultats obtenus au laboratoire avec un grand nombre de solvants et de solutés.

Le fait de supposer une couche non infiltrée par l'électrolyte conduit à évaluer une concentration par unité de volume total, alors que le fait de supposer une couche complètement infiltrée permet d'évaluer le volume d'électrolyte de concentration connue (identique à celle de la solution) présent dans cette couche. A la concentration en soluté (apparente ou non) déterminée par analyse des diagrammes d'impédance à partir du modèle d'étude de l'électrolyte binaire, correspondent donc deux significations possibles. Toutes deux permettent de caractériser utilement les propriétés des couches superficielles. Si la conduction et la diffusion des cations et des anions sont dues à la présence du soluté infiltré dans la couche, l'amélioration des propriétés de cette couche ne peut être obtenue que par une augmentation du volume de l'électrolyte qu'elle contient, c'est-à-dire de sa porosité. Cette amélioration peut être constatée par l'augmentation de la concentration déduite des calculs effectués au chapitre VI (hypothèse de la surface plane). Le suivi de cette valeur de la concentration peut par suite constituer un guide efficace pour prévoir les aptitudes au cyclage du lithium dans un électrolyte donné. L'amélioration des performances de cyclage obtenue avec l'utilisation des cosolvants tels que le diméthoxyéthane et le dioxolanne, qui pourraient conduire effectivement à la formation de couches polymères moins denses que celles formées dans le sulfolanne, en serait un exemple.

VII.4. SUR LES METHODES DE SELECTION DES ELECTROLYTES ET DE PREVISION DES POSSIBILITES DE CYCLAGE DU LITHIUM

La concentration en soluté dans la couche superficielle, réelle ou apparente, est un des paramètres qui détermine la densité de courant limite iL_c disponible à l'interface électrode/couche dans les conditions stationnaires. Il apparaît donc intéressant d'évaluer tout d'abord iL_c à partir de ces concentrations afin de limiter le domaine de densité de courant de cyclage. Sachant que d'après l'équation :

$$(4.7) \qquad D_*.C/(1-t_+) = iL_c.d/F$$

du chapitre IV, où d représente l'épaisseur de la couche, l'ensemble des valeurs des paramètres déduites des mesures effectuées au cours du stockage, t_+, C, et D_* permet donc de comparer les valeurs du produit $D_*.C/(1-t_+)$ pour les couches formées dans les différents électrolytes.

D'après les résultats réunis dans le tableau VII.1., il est nécessaire que ce produit soit supérieur à $10^{-7} cm^{-1}.s^{-1}$, pour que la densité de courant limite iL_c puisse être supérieure à 2 mA/cm^2 dans le cas d'un gradient de concentration s'établissant sur 50µm d'épaisseur. En conséquence, ce tableau peut conduire à une méthode de sélection des électrolytes organiques pour des conditions de cyclage du lithium correspondant à des densités de courant souhaitées. Plus la valeur de ce produit est élevée, plus la densité de courant limite iL_c est grande et plus le nombre de cycles réalisables avec des densités de courant de cyclage inférieures à iL_c est important. Cette proposition est établie dans le cas des solutions molaires SL-DME/$LiAsF_6$ et SL-DX/$LiAsF_6$ ainsi que SL/$LiAsF_6$, par les valeurs du nombre de cycles effectués sur un substrat mince de lithium d'une part (n) et sur une épaisseur infinie de lithium d'autre part (N), présentées sur le tableau VII.2. Ces méthodes de sélection des électrolytes et de prévision des possibilités de cyclage s'appuient sur l'ensemble des résultats obtenus à partir des méthodes classiques d'étude des courbes de polarisation et de mesure des efficacités de cyclage.

Electrolyte	$D_*.10^6$ (cm^2/s)	C (M/l)	t_+	$D_*.C/(1-t_+).10^7$ ($Mcm^{-1}.s^{-1}$)	iL_c (avec d=50µm) (mA/cm^2)
SL/$LiAsF_6$ 1M	1,8	0,02	0,70	1,2	2,3
0,5M	2,2	0,01	0,48	0,42	0,8
0,1M	1,8	0,005	0,41	0,15	0,3
SL/$LiCF_3SO_3$ 1M	0,8	0,05	0,53	0,8	1,5
SL-DME/$LiAsF_6$ 1M	0,7	0,3	0,32	3	6,4
SL-DX/$LiAsF_6$ 1M	1,2	0,2	0,21	3	6,4

Tableau VII.1. : Evaluation de la densité de courant limite iL_c à l'interface électrode/couche dans les électrolytes à base de sulfolanne.

Electrolyte	iL_c (mA/cm^2)	i (mA/cm^2)	n épaisseur de substrat e = 50µm	N épaisseur de substrat infinie
SL/$LiAsF_6$ 1M	2,3	3		3
		2	28	110
		1*	81	>300
SL/$LiCF_3SO_3$ 1M	1,5	2		3
		1*		50
		0,3	8	90
SL-DME/$LiAsF_6$ 1M	6,4	10		3
		5	26	100
		2	22	>400
		1	23	>400

Tableau VII.2. : Etude des possibilités de cyclage du lithium en fonction de la densité de courant limite de référence dans la couche iL_c et des densités de courant utilisées dans les électrolytes à base de sulfolanne.
Densité de charge de 10 C/cm^2 (5 C/cm^2 pour les lignes marquées d'une astérisque).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

<1> J. NEWMAN
"Electrochemical Systems"
Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs (1973).
Int. J. Heat Mass Transfer, 10, 983 (1967) dans
"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering",
Academic Press, New York, 6 (1967).

<2> F. COEURET et A. STORCK
"Eléments de génie électrochimique"
Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1984).

<3> R. DE LEVIE
dans "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering",
Interscience, New York, 6, 329 (1969).

<4> J.R. PARK et D.D. MACDONALD
Corrosion Science, 23, 295 (1983).

<5> J.J. LAGOWSKI
The chemistry of non aqueous solvents, IV, 247,
Academic Press, New York (1976).

<6> S. PANERO, P. PROSPERI, B. KLAPTSE et B. SCROSATI
Electrochimica Acta, 31, 1597 (1986).

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'étude des couches qui se forment à la surface du lithium lorsque ce métal est mis au contact de solutions électrolytiques, dans le but d'apporter une contribution à la mise au point d'accumulateurs à anode de lithium.

Une modélisation des couches superficielles a tout d'abord été développée pour décrire les propriétés de conduction ionique de ces milieux. Le modèle décrit, dit modèle de l'électrolyte binaire, dans lequel le couplage des processus élémentaires de transport de matière et de transfert de charge rend compte des phénomènes physiques et électrochimiques impliqués dans la couche et à la surface de l'électrode, permet d'accéder, à partir d'un système d'analyse dit de l'impédance d'électrode plane, aux valeurs de paramètres caractéristiques de la couche telles que sa conductivité et les coefficients de diffusion et concentration du soluté.

L'utilisation, dans un premier temps, des méthodes classiques d'analyse des courbes de polarisation et de mesures de rendements ou efficacités de cyclage, a mis en évidence l'importance du rôle joué par la nature du soluté sur les propriétés de la couche et l'intérêt de l'utilisation d'un cosolvant. L'utilisation du modèle de l'électrolyte binaire, et la mesure de l'épaisseur des couches par microscopie électronique à balayage a permis ensuite d'estimer la concentration en soluté de la couche et de corréler les performances de cyclage du lithium à la densité de courant limite accessible à l'interface électrode/couche.

L'étude des propriétés morphologiques des couches obtenues après une polarisation anodique ou cathodique a permis ensuite de préciser l'influence des conditions de polarisation sur les propriétés de l'interphase métal/électrolyte. En particulier, l'intervention de fortes densités de courant ou de charge fait apparaître d'importantes modifications de ces propriétés par rapport à celles observées au cours du stockage se manisfestant par une importante diminution de la concentration en soluté au cours de la dissolution anodique et par la formation d'un dépôt cathodique fortement dendritique. L'effort de modélisation poursuivi pour prendre en compte le caractère dendritique du dépôt n'a pu toutefois être entièrement exploité pour la caractérisation des couches, du fait du grand nombre de paramètres mis en jeu.

Les résultats établis au cours de cette thèse permettent de proposer un test rapide des aptitudes au cyclage du lithium dans un électrolyte donné. Ce test peut être utilisé pour étudier l'influence de différents constituants de l'électrolyte tels que le solvant, le soluté, le cosolvant, les impuretés et les additifs ainsi que l'influence de la structure de l'électrode et de la présence d'un séparateur. Ce test consiste essentiellement à étudier les propriétés de la couche formée après un stockage de l'électrode de lithium pendant une semaine dans l'électrolyte, à partir des opérations suivantes :

- un relevé du diagramme d'impédance à courant nul.
- une mesure de l'épaisseur de la couche.
- la détermination de paramètres caractéristiques de la couche à partir du modèle de l'électrolyte binaire.

Les résultats obtenus, après avoir été progressivement complétés par une étude rapide rendue possible par la rapidité de ce test, devraient permettre d'accélérer la recherche des conditions optimales de cyclage du lithium.

ANNEXE

ANNEXE

ETUDE DE LA MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE DU DEPOT CATHODIQUE PAR L'EMPLOI D'UN SEPARATEUR

L'utilisation d'un séparateur a pour but d'améliorer le rendement de cyclage en limitant la formation des dendrites au cours de la polarisation cathodique. Nous avons constaté, en effet, que ces dendrites, formées au cours des cyclages effectués dans les électrolytes à base de sulfolanne, constituaient un obstacle déterminant le bon fonctionnement de cette opération. La couche contenant les dendrites peut constituer, en fin de cyclage, un pont avec la contre-électrode provoquant la rupture du cyclage. Les séparateurs utilisés, placés contre l'électrode de travail, sont des films microporeux de polypropylène CELGARD 2400, 2500 et 3501 présentés dans le chapitre III.

A.1. CONDITIONS D'UTILISATION DES SEPARATEURS

L'utilisation des séparateurs CELGARD 2400 et 2500 dans les électrolytes à base de sulfolanne s'est avérée impossible en raison de l'absence de leur mouillabilité dans ce solvant même après immersion pendant plusieurs jours dans l'électrolyte, et après avoir tenté de créer une dépression dans le séparateur afin de forcer le passage de l'électrolyte.

L'utilisation du séparateur CELGARD 3501, ayant été préalablement mouillé par un autre solvant a alors été envisagée pour étudier le comportement de ce séparateur en présence de sulfolanne.

Cependant, pour éviter d'introduire des modifications de comportement du lithium dues à la présence d'un agent supplémentaire dont l'action sur le lithium n'est pas connue, l'étude du rôle du séparateur a été effectuée dans une cellule contenant un électrolyte à base de dioxolanne. Celui-ci est en effet un bon mouillant pour les CELGARD 2400 et 2500 et les propriétés des couches formées en présence de ce solvant ont déjà été étudiées au laboratoire.

Le comportement du lithium au cours du cyclage en présence de séparateur a par la suite été étudié en présence du mélange sulfolanne-diméthoxyéthane (SL-DME) afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en présence du sulfolanne seul.

Ces expériences ont été suivies par des mesures d'impédance et des observations morphologiques au cours du stockage des électrodes, en présence et en absence du séparateur.

A.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A.2.1. CELGARD 3501 dans l'électrolyte : SL/$LiAsF_6$ 1M

Le séparateur ayant préalablement subi un traitement dans un autre solvant, a été rincé dans l'électrolyte avant de l'introduire dans la cellule. Les mesures d'impédance prises juste après immersion de l'ensemble électrode/séparateur dans l'électrolyte donnent des diagrammes très différents de ceux que l'on obtient sans séparateur (figure A.1.). Les résistances de conduction et de transfert sont beaucoup plus élevées et la fréquence maximale plus faible en présence du séparateur. Les résistances de transfert et de conduction augmentent ensuite rapidement. Après 6 jours de stockage, la résistance de transfert a atteint une valeur très élevée (10000$\Omega.cm^2$ environ) et le diagramme laisse supposer qu'il n'y a plus d'électrolyte en face de l'électrode de travail.

A.2.2. CELGARD 2400 dans l'électrolyte : DX/$LiAsF_6$ 1M

L'étude de l'influence du séparateur sur le comportement cinétique d'une électrode en stockage dans la solution molaire de $LiAsF_6$ dans le dioxolanne, a été effectuée par comparaison avec celui d'une électrode stockée en absence de ce séparateur. Au début du stockage, les diagrammes d'impédance obtenus dans les deux cas sont pratiquement identiques (figure A.2.). Ensuite, la résistance de transfert du système séparateur/électrode augmente rapidement pour atteindre après 3 semaines de stockage une valeur environ 3 fois supérieure à celle que l'on obtient en absence du séparateur. La capacité interfaciale mesurée en fin de stockage en présence du séparateur a diminué contrairement à ce qu'il s'est produit en l'absence de ce dernier.

Cela suggère une diminution de la surface active due à la présence du séparateur contre l'électrode de travail. Les diagrammes d'impédance montrent également que le phénomène de diffusion est moins important en présence du séparateur.

Les observations en microscopie électronique à balayage effectuées en fin de stockage font apparaître des couches de nature différente avec et sans séparateur dans la cellule. En effet, en absence du séparateur nous observons une couche uniforme d'une épaisseur d'environ 100µm. La couche obtenue en présence du séparateur a l'aspect d'une fine membrane d'une épaisseur de l'ordre de 1µm recouverte de cristaux de forme hexagonale probablement dus à la décomposition du soluté ou à la cristallisation de celui-ci. Cela montre que le séparateur constitue un obstacle à la croissance de la couche.

A.2.3. CELGARD 2400 dans l'électrolyte : SL-DME (1:1)/$LiAsF_6$ 1M

Le comportement du séparateur en cours de cyclage a déjà été étudié dans le chapitre VI. Cette étude a montré que le comportement de l'électrode en présence du séparateur suggère l'absence d'augmentation de surface active au cours du dépôt, et par la suite l'absence de formation de dendrites à la surface de l'électrode. L'observation morphologique de la surface en fin de cyclage a montré que la croissance de la couche observée en l'absence du séparateur (planche VI.9.) est ralentie en présence de ce même séparateur. Cependant, la quantité de lithium consommée au cours du cyclage est fortement accentuée. Cette dernière observation peut être corrélée aux valeurs plus faibles du nombre de cycles effectués et aux valeurs de la densité de courant de corrosion plus importantes en présence de séparateur mesurées dans le chapitre IV (tableau IV.3.).

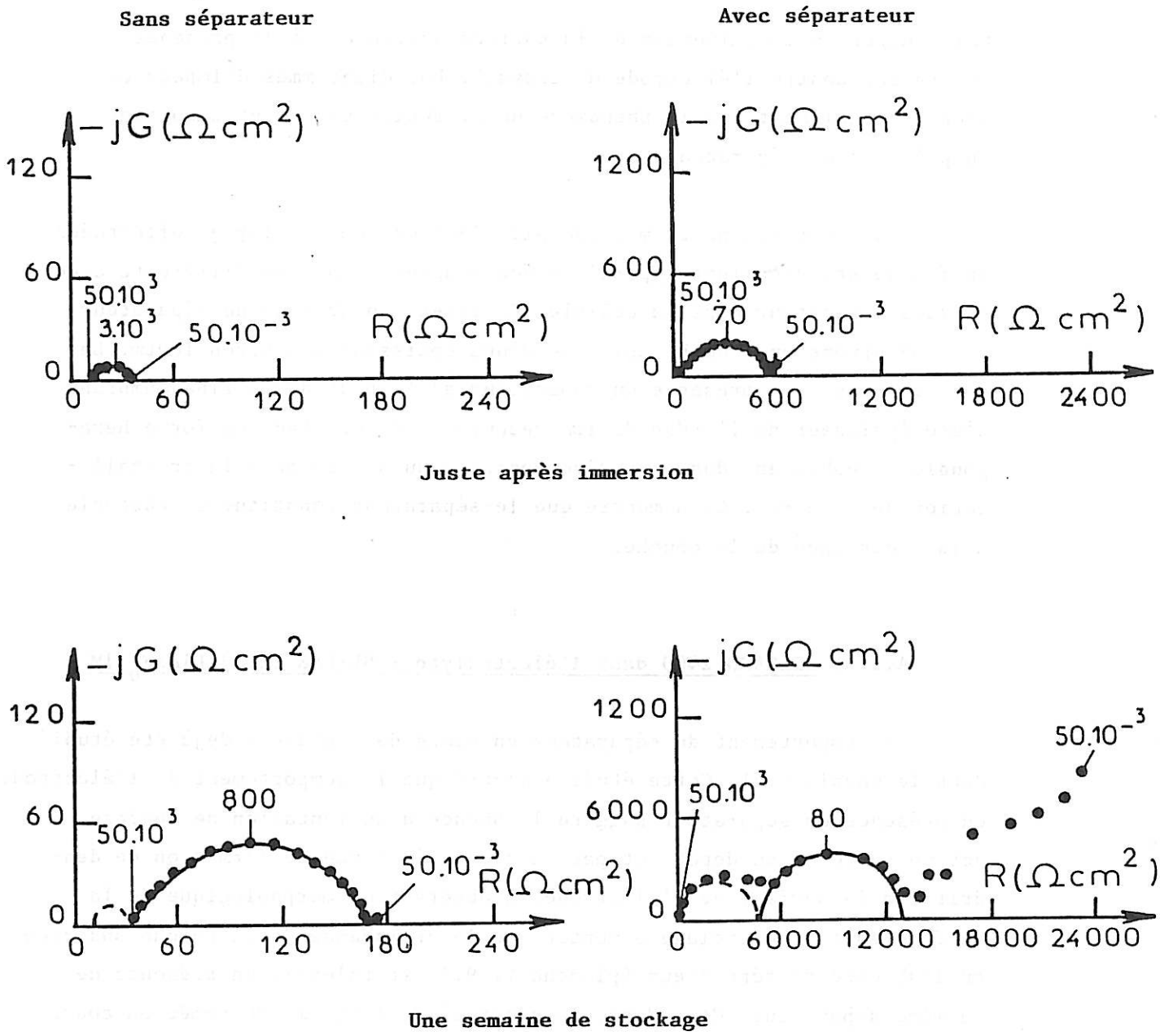
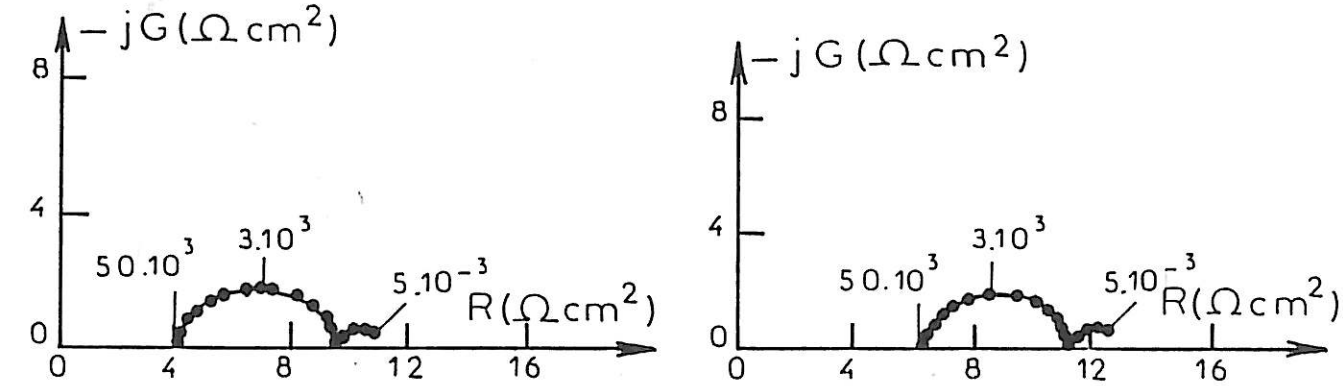


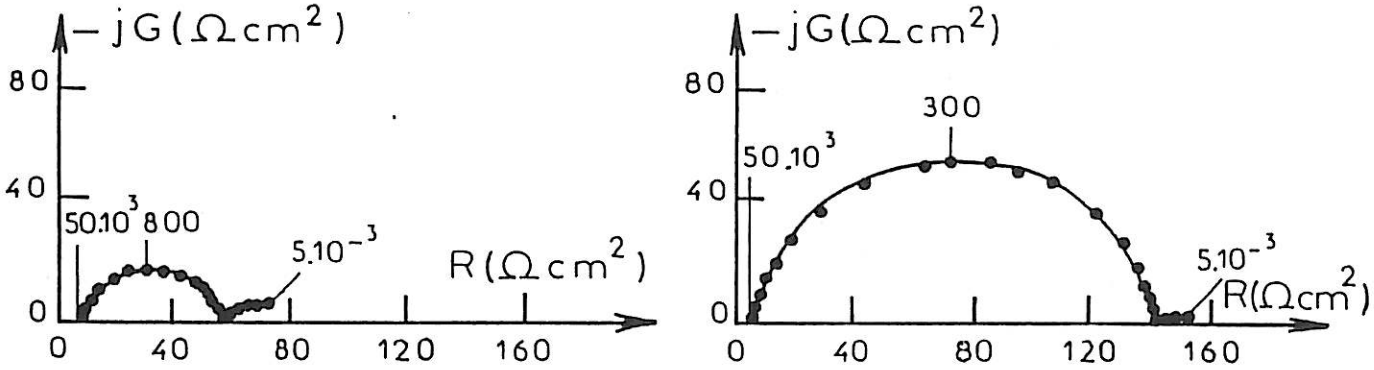
Figure A.1. : Influence du séparateur Celgard 3501 sur le stockage du lithium dans l'électrolyte SL/$LiAsF_6$ 1M.

Sans séparateur

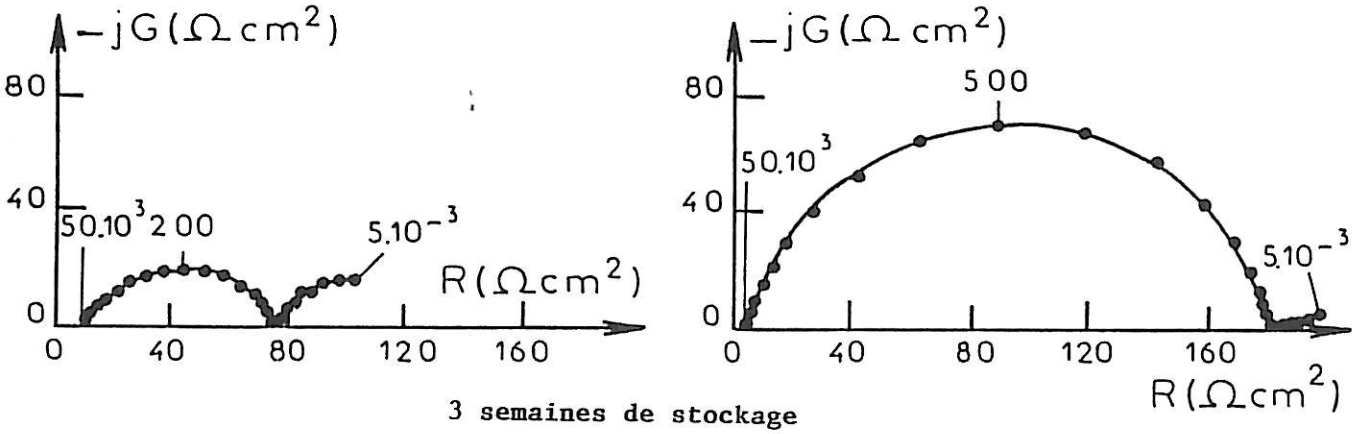
Avec séparateur



Juste après immersion



10 jours de stockage



3 semaines de stockage

Figure A.2. : Influence du séparateur Celgard 2400 sur le stockage du lithium dans l'électrolyte DX/$LiAsF_6$ 1M.